

Postavení chemie v systému věd.....	2
Stavba hmoty.....	13
Základní chemické zákony	21
Hmotnost, množství a složení látek a soustav.....	28
Jádro atomu, radioaktivita, jaderné reakce	32
Modely atomů	46
Elektronový obal atomu, atomové orbitály, výstavba elektronového obalu, ionty.....	52
Periodický zákon, periodická tabulka, periodicitu chemických a fyzikálních vlastností prvků	57
Vlnově mechanický výklad chemické vazby.....	74
Molekulové orbitály	76
Víceatomové molekuly – teorie hybridizace	85
Lokalizace vazeb	89
Polarita kovalentních vazeb	94
Vlastnosti kovalentních sloučenin.....	101
Koordinační sloučeniny	106
Slabé vazebné interakce.....	121
Vodíková vazba (neboli tzv. vodíkové můstky)	125
Vazba v biopolymerech	127
Iontová vazba	151
Kovová vazba.....	168
Skupenské stavy látek.....	175
Krystalová struktura	185
Základy termodynamiky	194
Chemická rovnováha	203
Roztoky a faktory ovlivňující rozpustnosti látek	208

Postavení chemie v systému věd

Chemie, podobně jako biologie nebo fyzika, zkoumá určité části a vlastnosti přírody. Proto ji řadíme k tzv. **přírodním vědám**. Chemie je především tzv. **užitá věda**, tj. jejím hlavním cílem není pouze zjišťovat informace, ale především snaha získané informace prakticky využít v běžném životě.

Hlavní úkol chemie

- zkoumání látek a jejich přeměn při chemických dějích
- zjišťování podmínek, za kterých tyto děje probíhají a její souvislosti s vlastnostmi a chováním látek
- zkoumání vnitřní stavby látek
- hledání možností, jak zjištěné informace prakticky využívat (zejména ve výrobě)

Význam chemie

- *tvoří surovinovou základnu* řady průmyslových odvětví – např. výroba chemických polotovarů, barvářství, zemědělství, energetika, úprava vody, výroba a zpracování plastů, gumárenství, elektronika (výroba polovodičů), farmaceutický průmysl, kosmetický průmysl, potravinářský průmysl, stavebnictví a řada dalších,
- *umožňuje získávání energie* (uvolněné při chemických dějích) – galvanické články (elektrická energie), jaderná chemie, tepelná (oheň) a světelná (fluorescen, ohňostroje, ...)
- *objasňuje chemické děje významné pro život* – popisuje chemické reakce probíhající v atmosféře, vodě a půdě a chemické reakce probíhající v živých organismech,
- *má významné postavení v lékařství* – léky, protijedy, soudní lékařství, antidopingové zkoušky, desinfekce, diagnostika.

Historický vývoj chemie

Historie chemie sahá k samým počátkům lidstva, až do pravěku. V následujícím přehledu si ukážeme, že chemie byla od prvopočátku (a dodnes je) zaměřena hlavně prakticky. K okamžitému užítku a k výrobě směřovala chemie k tomu, aby se stala především vědou *užitou*, přestože část chemických poznatků vznikala a vyvíjela se v rámci filosofie a částečně směřovala k tzv. vědě *čisté*¹.

Paleolit (starší doba kamenná)

Objev ohně – fosilní důkazy prvních ohnišť se datují do doby před 250 000 lety a vrstvy popela z Číny jsou snad staré až 400 000 let. Přesto je možné, že oheň byl využíván již před 1,5 milionem let. Hoření tedy bylo první chemickou reakcí, kterou člověk ovládl a využil ke svému prospěchu.

Neolit (mladší doba kamenná)

Hrnčířství – během několika staletí po zrodu zemědělství začali lidé vyrábět nádoby k uskladnění přebytků vypěstovaných potravin. První známé využití hrnčířských výrobků se datuje kolem 10 000 př. n. l., keramická pec je známa od 8. tis. př. n. l..

¹ Čistá věda je taková věda, jejímž cílem je především poznání přírody a jejich zákonitostí, bez ohledu na to, jestli získané poznatky je možno v brzké budoucnosti využít k prospěchu lidstva.

Eneolit (doba měděná)

V 6. tis. př. n. l. je už známo surové *zlato* (obliba např. v Egyptě – dovoz z Nubie, proto se nazývalo „nub“), od 4. tis. př. n. l. *stříbro*. Byla známa i slitina zlata a stříbra (tyto kovy se v přírodě nacházejí společně), ale lidé zlato a stříbro ze slitiny neuměli oddělit. Prvním kovem získaným z rud byla *měď* (Turecko, 5. tis. př. n. l.). V 6. tis. př. n. l. v Mezopotámii byl použit *antimon* (váza). Kovy se zpracovávaly tepáním (ne tavením).

Doba bronzová

Významným objevem byla slitina cínu a mědi = *bronz* (tvrdší a pevnější než měď). Od 4. tis. př. n. l. byl bronz znám v Mezopotámii a jižním Iránu, od 2. tis. př. n. l. v Evropě. Na rozdíl od Evropy obsahoval bronz v Jižní Americe také toxický arsen. Z tohoto důvodu se bronz v Jižní Americe nepoužíval při výrobě nádobí.

Ve 4. tis. př. n. l. Řekové převzali mezopotámský objev - *sušené cihly*.

V Egyptě byl cín znám od 3. tis. př. n. l.. V egyptských hrobech archeologové našli *skleněné* předměty, které datují do doby 3,5 tis. př. n. l.. V Egyptě používali *malachit*² jako desinfekční prostředek proti očním chorobám (souvislost mědi a malachitu ale neznali).

Doba železná

Ve 3. tis. př. n. l. bylo *železo* známo v Mezopotámii a Babylóně. Nejprve používali k jeho výrobě nízké pece. Od 3. tis. př. n. l. dmýchali vzduch do ohně. Metalurgie železa se rozšířila v prvním tisíciletí př. n. l.. Do Evropy přinesli železo Chetitě ve 12. stol. př. n. l.. Objeveno bylo také *olovo* od 3. tis. př. n. l. (Babylónie). Olovo je také zmíněno ve Starém zákoně v Bibli ve čtvrté knize Mojžíšově³. Egypťané používali chemické sloučeniny olova i jako *kosmetiku*, např. PbS (černý, používal se na barvení obočí), $PbCO_3$ (olověná běloba používala se při líčení). *Rtuť* byla nalezena v egyptských hrobech z 2. tis. př. n. l..

Chemie starověkého Řecka a Říma

Jako kosmetika byly používány Pb_3O_4 (minium) jako červeň na obličej, HgS (rumělka, jasně červená až hnědočervené barva) jako líčidlo a malířská barva.

Aristoteles formuloval princip chemických dějů: všechny látky vznikly ze společné prahmoty a mohou se vzájemně přeměňovat.

V Řecku byly objeveny zákony šíření, odrazu a lomu světla; parní stroj. Hippokrates obhajoval aplikaci přírodních léčiv.

Ve 4. stol. př. n. l. se používaly ke stavbě domů *pálené cihly*. V Římě se používala *vápenná malta*.

Období alchymie

Alchymie se vyvíjela od raného středověku až do 18. století. Měla více směrů a různé regionální zvláštnosti. Jde o označení pro pokusnou činnost s přírodními látkami, zvláště přeměnu prvků a získání elixírů mládí. Alchymie vznikla v Egyptě, Indii a Číně. Přes Španělsko prostřednictvím Arabů se rozšířila do Evropy. V Čechách byl její vrchol počátkem 17. stol. za císaře Rudolfa II.

• Alchymie Číny

Mezi nejznámější chemické objevy staré Číny patří papír, hedvábí, střelný prach, porcelán. Počátky čínské alchymie se datují do 4. stol. př. n. l.. Jejím hlavním úkolem bylo hledání preparátu umožňujícího nesmrtelnost. Nejstarší zachovaný spis o alchymii pochází ze

² Malachit $Cu_2(CO_3)(OH)_2$ je zelený hydroxid-uhličitan měďnatý, častý produkt zvětrávání měděných rud.

³ Knihy Mojžíšovy byly na základě předpokládaných starších pramenů sestaveny do dnešní podoby kolem poloviny 5. stol. př. n. l.

2.-3. stol. n. l. Je v něm popsán var a destilace. V té době byla známa výroba HNO_3 , 80% alkoholu, Pb, Hg, HgS ,...

- **Alchymie Indie**

Indové také hledali preparát na dlouhověkost a nesmrtelnost. Indická alchymie byla však úžeji vázána na medicínu, staří Indové zaříkávali amulety z drahých kovů. V 4. stol. př. n. l. získávali a aplikovali protijedy (např. proti hadímu uštknutí).

- **Alchymie Egypta**

Ve 3. stol. n. l. byl napsán *Leydenský papyrus*. Obsahuje 111 návodů (z toho 75 na práce s kovy, např. i na padělání zlata). Ve 3. stol. př. n. l. v Egyptských spisech byla popsána výroba Hg, As a vodní, písková a popelová lázeň pro zahřívání. Popsány byly také skleněné nádoby pocházející ze Sýrie. Od *Smaragdové desky*⁴ se odvozuje původ evropské alchymie. V jejím textu je zmínka o látce nazývané Kámen mudrců (*Lapis philosophorum*) = Velký elixír = látka, která má moc změnit obecný kov ve zlato.

- **Alchymie Blízkého východu**

Světověznámý učenec *Abu Abdalláh Džabír* (křesťany nazývaný Geber; Mezopotámie, žil pravděpodobně v 8. stol., není to ovšem prokázáno) objevil prý HNO_3 , lučavku královskou⁵ a zavedl destilaci. Provedl první pokus o chemickou symboliku (každému kovu i každé chemické operaci přiřadil určité číslo: Au = 20, Ag = 10, Cu = 7, elixír = 100, sublimace = 1/50,...). Systematicky popisuje pokusy (číselně uvádí hmotnost složek). Zmiňuje citronovou kyselinu, získal octovou kyselinu destilací octa, připravil salmiak⁶ z trusu,...

Ve 12. stol. byl připraven *fosfor*.

- **Evropská alchymie**

V roce 1270 byly objeveny olejové barvy. Za otce evropské alchymie je považován *Albertus Magnus*. Nejstarším evropským alchymistickým spisem je návod k barvení mozaiky (8. stol. n. l.). Popsal některé slitiny kovů, způsob oddělení zlata ze směsi lučavkou královskou, přípravu arsenu, aj..

Robert Bacon: znal vlastnosti alkoholu a mnohé jedy, varoval před použitím měděných nádob v lékárně a v kuchyni, znal škodlivost „plynu uhelného“ (oxid uhelnatý CO) – počátky toxikologie... Ve 14. – 15. stol. n. l. byly známy As, Bi, skalice zelená⁷, skalice modrá⁸, octan olovnatý.

Znalosti a symboly alchymie

Velký význam pro vývoj chemie měla alchymie v tom, že nahromadila množství chemicko-technologických zkušeností. Alchymie rozpracovala experimentální metody: filtraci, extrakci, sublimaci, destilaci, žhání, rozpouštění. Alchymisté uměli připravit řadu chemických látek, např. H_2SO_4 , HNO_3 , HCl, louhy⁹, potaš¹⁰, sodu¹¹, ledek¹², alkohol, lučavku královskou (a uměli rozpustit zlato), borax¹³, řadu solí a oxidů, používali řadu minerálů (arsenik As_2O_3 , červený realgar As_4S_4 , zlatožlutý auripigment As_4S_6) a kamence (dodekahydrát síranu draselno-hlinitého¹⁴) jako mořidlo, používali rostlinná barviva

⁴ Smaragdová deska byla nalezena v Hermově hrobě.

⁵ Lučavka královská je směs HNO_3 a HCl v poměru 1 : 3.

⁶ Salmiak je triviální název NH_4Cl .

⁷ Skalice zelená je triviální název $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

⁸ Skalice modrá je triviální název $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

⁹ Louh je triviální název vodných i nevodných roztoků hydroxidů, chlornanů, hydrogensířičitanů a dalších bazických roztoků.

¹⁰ Potaš je triviální název K_2CO_3 .

¹¹ Soda je triviální název Na_2CO_3 .

¹² Ledky nazýváme některé dusičnany, např. ledek draselný KNO_3 .

¹³ Borax je triviální název $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

¹⁴ $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Kamence jsou podvojně sírany krystalizující s 12 molekulami vody.

v barvířství (indigo¹⁵). Do této doby se datují i objevy dalších prvků (15. stol. Bi, 16. stol Pt). Evropští alchymisté zavedli symboly pro označení chemikálií. Přínosem evropských alchymistů byla především příprava silných minerálních kyselin (pro řecké a arabské alchymisty byl nejsilnější kyselinou ocet).

Jednou ze stinných stránek alchymie, podstatně ztěžující praktické využití získaných vědomostí a zkušeností, byla skutečnost, že alchymisté své vědomosti tajili, proto pozměňovali nebo nově vymýšleli značky již dříve označených chemikálií, čímž vznikl zmatek.

Chemie 17. – 19. století

• Iatrochemie

Od alchymie se oddělila tzv. iatrochemie (lékařská chemie). Jejím úkolem se místo výroby zlata, stříbra, Kamene mudrců, elixíru života a univerzálního rozpouštědla stala péče o zdraví lidí a chemoterapie¹⁶. Hlavním představitelem iatrochemie je *Paracelsus*¹⁷. Místo víry v autority (alchymie) požadoval pro lékařskou praxi ověřování správnosti používaných metod zkušeností. Je zakladatelem chemoterapie (léčení pomocí chemických látek).

• Předvědecká chemie

Lékař Agricola (15./16. stol.) působil i v Jáchymově (těžba stříbra). Napsal Dvanáct knih o kovech = souhrn znalostí o tehdejší metalurgii (hutnictví).

Zakladatelem pneumatické¹⁸ chemie je Johann Baptist Van Helmont (16./17. stol.):– zkoumal plyny, objevil oxid uhličitý a zjistil, že je v minerálních vodách a vzniká při dýchání a hoření.

Dalším významný představitelem tohoto období je Glauber - vypracoval nebo zdokonalil výrobní postupy mnoha chemikálií (HCl, HNO₃, některých solí, ledku, octové kyseliny,...).

• Období zrodu přírodních věd

Na přelomu 16./17. stol. postupně došlo k oživení metody použití logiky při zkoumání jevů. To vedlo ke třem základním pilířům moderní přírodovědy (platné dodnes):

- skepse – vědecký pokrok vedl často ke sporům s autoritami nebo širší společností.
- zavedení pozorování a experimentu – pozorování je cílevědomé, záměrné vnímání zkoumaných jevů. Vede k získání informací o pozorovaném objektu a je významnou metodou empirického poznávání přírody. Experiment je postup vědeckého zkoumání, při němž se ve specificky připravených podmínkách uskutečňují určité jevy nebo změny objektů. Od pozorování se experiment odlišuje tím, že je uměle inscenován a že zkoumaný jev by se bez vůle a činnosti člověka v daném místě a čase nerealizoval.
- jistá opatrnost při formulování závěrů – moderní vědecká metoda je založena na čtyřech stupních: pozorování, hypotéza, experimentování a nezávislé ověřování. Vědec provede napřed pozorování. Potom navrhne hypotézu (pracovní předpoklad), která vysvětluje pozorování a je v souladu s minulými poznatky, a předpoví výsledky, jež by měly podle této hypotézy vzejít. Tato předpoklady ověřuje dalším pozorováním nebo experimenty, které opakuje, aby získal shodné výsledky. Pokusy mohou provádět i jiní vědci a nezávisle tak ověřovat zjištění.

¹⁵ Indigo je modré barvivo.

¹⁶ Chemoterapie – léčba chorob chemickými přípravky.

¹⁷ Philippus Aureolus Paracelsus(1493-1541) vystudoval lékařství a jako ranhojič cestoval a léčil.

¹⁸ Pneumatická chemie zkoumá plyny (podle řec. pneuma – vánek, dech, vzduch).

Prokáže-li se hypotéza, je přijata jako teorie; zjistí-li se, že je nesorávná, modifikuje se.

Dochází k rozvoji pneumatiké chemie. Podnětem pro zkoumání vzduchu („jeho různých druhů“) byl objev hmotnosti vzduchu, vakua, vývěvy a nového způsobu jímání plynů v pneumatiké vaně. Nutno říci, že zkoumání plynů je velmi obtížné (většinou nejsou vidět, z nádoby velmi snadno unikají, velmi obtížně se určuje jejich hmotnost, nemají vlastní tvar, mnohé z nich jsou jedovaté nebo výbušné,...).

R. Boyle v knize *Skeptický chemik* polemizuje s učením Aristotela (podle něj je hmota tvořena čtyřmi základními elementy: země, oheň, voda, vzduch) i s vírou alchymistů (hmota se podle alchymistů skládá ze tří základních principů: síra, rtuť, sůl). Domnívá se, že hmota je tvořena elementy, které se skládají z velmi malých částic shlukujících se do houfů. Relativní zastoupení částic v houfu a velikost houfu jsou pak charakteristické pro danou látku (paralela s dnešní teorií protonů, neutronů a elektronů, které vytvářejí „houfy“ = atomy). Tato kniha je mezníkem, kterým se chemie definitivně oddělila od alchymie.

- **Chemie 18. století**

Velkým pokrokem 18. stol. bylo to, že se chemické problémy zúžily na jediný ústřední problém, a to na problém spalování. První chemická teorie byla tzv. *flogistonová teorie*. Podle této teorie je každá z hořlavých látek složena ze dvou složek: specifické (po hoření zbude) a obecné (= flogiston, při hoření uniká). Uhlí a dřevo byly podle této teorie chápány jako sloučeniny popela a flogistonu, kovy byly sloučeniny oxidů kovů s flogistonem apod.

V roce 1774 Priestly objevil „deflogistonovaný vzduch“ = kyslík.

Lavoisier (původně zastánce flogistonové teorie) vyvrátil všechny argumenty flogistonové teorie a nahradil ji novou teorií hoření = *teorie oxidace*. Rozložil vodu na vodík a kyslík a pak ji z těchto prvků získal zpět. Podal tím důkazy o složení vody.

V 18. stol. začali někteří výrobci z oboru chemie vystupovat proti utajování výrobních postupů, nové výrobní postupy se začaly ověřovat laboratorními experimenty.

V roce 1774 byl objeven chlor, který se od roku 1784 užíval jako bělicí prostředek. Od roku 1746 se vyrábí H_2SO_4 , od roku 1790 (Leblanc) výroba sody (dodnes používaná).

V 2. pol. 18. stol. byl opuštěn úhorový cyklus¹⁹ v zemědělské výrobě a začala se využívat statková hnojiva²⁰.

Koncem 18. stol. byl vymezen pojem stechiometrie (= poměry mezi počty reagujících atomů a molekul) a byl formulován zákon zachování hmotnosti (Lomonosov, Lavoisier).

- **Chemie 19. století**

Chemie je věda 19. století. Byla totiž hlavní pomocnou vědou textilního průmyslu, který byl v tomto století nejvýznamnějším průmyslovým oborem.

Počátkem 19. stol. Dalton formuluje atomovou teorii, což byl rozhodující krok v pochopení chemie²¹. Zavedl přiřazení relativní atomové hmotnosti prvkům²².

Galvani, Volta, Faraday položili základy elektrochemie.

V roce 1807 byly objeveny Na, K, Ca. Prvky rozděleny na kovy a nekovy.

¹⁹ Úhorový cyklus – po dobu jednoho roku nebo více let se pozemek neobdělával, nechal se samovolně zarůst a udržoval se sečením, aby nedošlo k vysemenění plevelů. Podporovala se takto půdní úrodnost.

²⁰ Statková hnojiva – chlévský hnůj, močůvka, zelené hnojení, komposty.

²¹ Látky se podle těchto teorií skládají z malých, dále nedělitelných částic = atomů; ty se při reakcích přeskupují, nemohou však vzniknout ani zaniknout.

²² Za standard byl zvolen vodík. R. 1901 byl za standard přijat kyslík. Od r. 1961 se používá standard uhlíkový.

Poč. 19. stol. první elektrochemické syntézy. Využití k výrobě až po objevu dynamu (1867), výroba chloru a hydroxidu sodného (obě metody z konce 19. stol jsou používány dodnes).

Mohre: chemická analýza – odměrné metody (1855 učebnice o titračních metodách).

Berzelius: zavedl nové symboly prvků, založené na písmenech, odvozených z latinských názvů prvků (používané dodnes).

- **Zrod organické chemie**

Pojem „organická chemie“ zavedl Berzelius r. 1806, ale teprve koncem 60. let 19. stol. se vyčlenila jako samostatný obor (po řadě dalších objevů):

1824: připravena šťavelová kyselina z anorganických látek

1828: připravena močovina z anorganických látek

1854: připravena octová kyselina z anorganických látek

1859: připraven ethyn z anorganických látek

2. pol. 19. stol.: Butlerov, Kekulé, Couper: zakladatelé strukturní teorie organických látek

- **Rozvoj průmyslové chemie**

od 40. let: syntetická (anilinová) barviva. První anilinové²³ barvivo byl purpur.

Vývoj technologií primárního zpracování ropy (do počátku 20. stol.).

1865: vyrobena první plastická hmota (xylolit²⁴).

2. pol. 19. stol.: počátek výroby syntetických textilních vláken.

Od 70. let 19. stol.: minerální hnojení (kostní moučka, peruánské guáno).

Liebig: objasnil význam CO₂ a H₂O pro výživu rostlin

Optimalizovány vysoké pece, navrženy konvertory (zařízení pro výrobu ocelí zkujňováním tekutého surového železa), legování²⁵ oceli.

Modernizace postupu výroby H₂SO₄ (využití katalýzy) – postupy z 2. pol. 19. stol. jsou využívány dodnes.

- **Problém systematizace prvků**

1862: první systém prvků (**Chancourtois**). Podoba trojrozměrného šroubu. Zaveden pojem **perioda**. Pouze 23 prvků z tehdy známých 63 bylo zařazeno správně.

1869: D. I. Mendělejev: formuloval periodický zákon, systematizoval prvky do tabulky v podobě téměř shodné s dnešní²⁶. Nechal v tabulce prázdná místa pro dosud neobjevené prvky a velmi přesně předpověděl jejich vlastnosti (u Sc, Ga, Ge). Periodický zákon je mezníkem ve vývoji anorganické chemie.

- **Vznik základů fyzikální chemie**

Základní práce fyzikální chemie vytvořili Guldberg, Waage, van't Hoff, Arrhenius, Ostwald. Fyzikální chemie se stala první mezioborovou vědou, která se později stala prototypem dalších „mostů“ mezi vědami. Zahrnula elektrochemii, chemickou termodynamiku a termochemii. Fyzikální chemie se stala základem pro celá nová odvětví chemického průmyslu.

- **Počátky biochemie a vznik vědeckého lékařství**

Koncem 19. stol. se zájem chemiků přenesl na podrobnější studium struktury organických látek v živé přírodě. Chemickou činností živých organismů se ve 2. pol. 19. stol. zabýval např. Pasteur. Studoval nejen

²³ Anilin – C₆H₅NH₂, bezbarvá kapalina, jedna za základních surovin chemického průmyslu.

²⁴ Xylolit – hmota vzniklá stmelěním dřevěných pilin tzv. Sorelovým cementem (směs MgO, MgCl₂ a H₂O); používá se jako mazanina např. k výrobě bezspárových dlaždic a podlah.

²⁵ Legování – přidávání legujících přísad (kovy, slitiny nebo sloučeniny, př. křemík, mangan) do tekutého kovu k dosažení předepsaného chemického složení.

²⁶ Odlišnosti budou uvedené v kapitole Periodický zákon.

vzhled, ale i chemické vlastnosti mikroorganismů, vypracoval důmyslný a praktický postup zabraňující rušivému účinku mikrobů na potraviny, dnes známý jako pasterizace²⁷. Dokázal bránit hnití důkladnou filtrací vzduchu. Pasteur zjistil, že nemoci větších organismů, zvířat i člověka jsou vyvolány mikroskopickými zárodky nemocí. Jeho výsledky imunizace proti sněti u dobytka a proti vzteklině u člověka jej proslavily po celém světě. Pasteurova práce položila základy vědeckého lékařství.

Chemie 20. století

Na základě rozvoje mezinárodních kontaktů koncem 19. stol. začínají vycházet chemické časopisy a vznikají mezinárodní instituce. Následující tabulka uvádí vybrané chemické objevy, za které byla udělena Nobelova cena²⁸:







1901	 Jacobus Henricus van 't Hoff (1852–1911) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1901/index.html	objev termodynamických zákonů chemické rovnováhy a za objev osmotického tlaku
1903	 Svante August Arrhenius (1859–1927) http://en.wikipedia.org/wiki/Arrhenius	teorie elektrolytické disociace (některé látky při rozpouštění disociují na kladné a záporné ionty, přičemž roztoky jsou elektricky vodivé jen tehdy, když obsahují volně pohyblivé ionty) = základ elektrochemie (→ galvanické články, akumulátory, pokovování, elektrolýza,...)
1905	 Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer (1835–1917) http://en.wikipedia.org/wiki/Adolf_von_Baeyer	jako první realizoval průmyslovou výrobu přírodního barviva (indigo, alizarin, fluorescein), → barvářství, objevil barbituráty → medicína (nitrožilní narkózy)
1907	 Eduard Buchner (1860–1917) http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1907/buchner-bio.html	objevil enzymy a tím potvrdil platnost fyzikálních a chemických zákonů i pro děje v živých organismech = základ biochemie
1908	 Ernest Rutherford (1871–1937) http://en.wikipedia.org/wiki/Ernest_Rutherford%2C_1st_Baron_Rutherford_of_Nelson	objevil samovolnou přeměnu jednoho prvku v jiný → teorie radioaktivního rozpadu
1909	 Friedrich Wilhelm Ostwald (1853–1932) http://en.wikipedia.org/wiki/Wilhelm_Ostwald	objev katalýzy → nové výrobní postupy
1911	 Marie Curie-Skłodowska (1867–1934) http://en.wikipedia.org/wiki/Maria_Sk%C5%82odowska	objev radioaktivity → základ radiochemie

²⁷ Pasterizace – tepelná sterilizace (zejména potravinářských produktů) zahřátím.

²⁸ Nobelova cena za chemii se uděluje od roku 1901.

1927	 Heinrich Otto Wieland (1877–1957) http://en.wikipedia.org/wiki/Heinrich_Otto_Wieland	objasnění struktury žlučových kyselin a cholesterolu → výroba pohlavních hormonů (→ antikoncepční prostředky, léčba neplodnosti,...), výroba kortizonu (lék proti revma)
1928	 Adolf Otto Reinhold Windaus (1876–1959) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1928/windaus-bio.html http://en.wikipedia.org/wiki/Adolf_Windaus	základy chemie vitamínů (vysvětlil vznik vitamínu D v kůži vlivem UV záření, umožnil výrobu vitamínu D, získal řadu poznatků o vitamínech B1, B2, B3)
1930	 Hans Fischer (1881–1945) http://www.ch.tum.de/oc1/History/HansFischer.htm http://en.wikipedia.org/wiki/Hans_Fischer	syntéza heminu, chemie krevních a rostlinných barviv
1932	 Irving Langmuir (1881–1957) http://osulibrary.oregonstate.edu/specialcollections/coll/pauling/bond/pictures/portrait-langmuir.html http://en.wikipedia.org/wiki/Irving_Langmuir	chemie povrchů → žárovka plněná plynem, svařování kovů s vysokým bodem tání,...
1935	 Jean Frédéric Joliot-Curie né Joliot (1900–1958)  Irène Joliot-Curie née Curie (1897–1956) http://en.wikipedia.org/wiki/Fr%C3%A9d%C3%A9ric_Joliot-Curie http://en.wikipedia.org/wiki/Ir%C3%A8ne_Joliot-Curie	objev umělé radioaktivity. I. Joliot-Curie zjistila, že štěpení uranu je doprovázeno uvolňováním velkého množství energie → jaderné elektrárny
1937	 Sir Walter Norman Haworth (1883–1950) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1937/haworth-bio.html http://en.wikipedia.org/wiki/Walter_Haworth	výroba vitamínu C
1937	 Paul Karrer (1889–1971) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1937/karrer-bio.html	izolace vitamínu A, výzkum vitamínu C, B2
1938	 Richard Kuhn (1900–1967) http://www.nobelpreis.org/chemie/images/kuhn.jpg http://en.wikipedia.org/wiki/Richard_Kuhn	objevil karoten (= provitamin vitamínu A) v mrkvi. Zjistil význam karotenu jako růstového faktoru. Výzkumy vitamínu B2 a B6.

1939	 Adolf Friedrich Johann Butenandt (1903–1995) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1939/butenandt-bio.html http://en.wikipedia.org/wiki/Adolf_Butenandt	práce o pohlavních hormonech: izoloval progesteron, objevil estran a estriol → výroba pohlavních hormonů
1943	 George Charles de Hevesy (1885–1966) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1943/hevesy-bio.html http://en.wikipedia.org/wiki/George_de_Hevesy	rozpracoval metodu radioaktivního značení (jedna ze základních detekčních metod v molekulární biologii, důležitá metoda v chemii pro určení mechanismu reakce,...)
1945	 Artturi Ilmari Virtanen (1895–1973) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1945/index.html http://en.wikipedia.org/wiki/Artturi_Ilmari_Virtanen	objevil novou metodu konzervování zeleného krmiva – silážování
1947	 Sir Robert Robinson (1886–1975) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1947/robinson-bio.html http://en.wikipedia.org/wiki/Robert_Robinson_%28scientist%29	výzkum biologicky důležitých látek. Izoloval: kokain, chinin, kofein → poznatky pro medicínu. Přispěl k syntéze ženských pohlavních hormonů. Přispěl k poznání struktury penicilínu
1952	 Archer John Porter Martin (1910–2002)  Richard Laurence Millington Syng (1914–1994) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1952/index.html	objevili rozdělovací chromatografii a rozpracovali řadu dalších metod oddělování chemických látek
1953	 Hermann Staudinger (1881–1965) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1953/index.html	rozpracoval rentgenovou strukturní analýzu (nejdůležitější metoda studia struktury molekul). Vysvětlil vznik makromolekul → výroba plastických hmot
1959	 Jaroslav Heyrovsky (1890–1967) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1959/index.html	vypracování speciální elektrochemické metody - polarografie
1965	 Robert Burns Woodward (1917-1979) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1965/	pro jeho úspěchy v organické syntéze
1966	 Robert S. Mulliken (1896-1986) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1966/	pro jeho práci ohledně chemických vazeb a elektronické struktury molekul

1971	 Gerhard Herzberg (1904) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1971/	pro jeho příspěvky k elektronické struktuře a geometrii molekul, obzvláště volní radikálové
1974	 Paul J. Flory (1910-1985) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1974/	pro jeho základní práci (teoretická a experimentální) ve fyzikální chemii makromolekul
1983	 Henry Taube (1915) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1983/	pro jeho práci na mechanismech elektronových převodových reakcí
1990	 Elias James Corey (1928) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1990/	pro jeho vývoj teorie a metodologie organické syntézy
1994	 George A. Olah (1927) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1994/	pro jeho příspěvek k chemii uhlíku a jeho sloučenin
1999	 Ahmed H. Zewail (1946) http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1999/	pro jeho studia přechodu stavy používání chemických reakcí femtosecond spektroskopii

Další přehled laureátů Nobelovy ceny pro zájemce je na adrese:

<http://nobelprize.org/chemistry/laureates/index.html>

Obory chemie

Obecná chemie vytváří společnou teoretickou základnu všech chemických disciplín. Obsah a zaměření obecné chemie chápou různí autoři různě. Především sem řadí poznatky o stavbě atomu a chemické vazbě. Obecná chemie se ve značné míře překrývá s fyzikální chemií.

Podle druhu zkoumaných sloučenin můžeme chemii rozdělit na:

anorganická chemie – studuje vznik, složení, strukturu a chemické reakce prvků a sloučenin s výjimkou převážné většiny sloučenin uhlíku

organická chemie – studuje vznik, složení, strukturu a chemické reakce většiny sloučenin uhlíku

Z dalších chemických disciplín jsou významné např.:

Fyzikální chemie – studuje strukturu látek, kinetickou a energetickou stránku chemických dějů a rovnováh

Biochemie – zabývá se chemickými ději v živých organismech

Analytická chemie – studuje složení látek

Makromolekulární chemie – věda o vzniku, chování a struktuře přírodních i syntetických makromolekulárních sloučenin

Chemie koordinačních sloučenin – věda o složení, struktuře a stabilitě koordinačních sloučenin

Chemie organokovových látek – v této disciplíně nejvýrazněji splývá anorganická a organická chemie

Chemie koloidního stavu – věda o povaze a vlastnostech koloidních disperzních soustav a povrchových jevech

Geochemie – zabývá se složením Země, reakcí v zemské kůře a na ní, souvislost s geologickými procesy (vznik a chemické vlastnosti hornin), historii prvků

Jaderná chemie – studuje přeměny prvků na jiné prvky (samovolné i vyvolané ozařováním), některé problematiky jaderné chemie jsou předmětem zájmu také obecné a fyzikální chemie a jaderné fyziky

Agrochemie – zabývá se chemickými problémy zemědělské výroby

Chemická technologie – zabývá se způsoby a postupy chemické výroby

Biotechnologie – zabývá se biologickými a biochemickými způsoby výroby

Chemické inženýrství – věda o technice operací společných mnoha výrobám chemických sloučenin

Oborů existuje ještě více (bioorganická chemie, biofyzikální chemie,...), řada z nich se však překrývá, proto jsou uvedeny jen některé.

Stavba hmoty

Dříve než se dostaneme k výkladu o vlastnostech látek a jejich chemických přeměnách, musíme porozumět jejich stavbě. Prose nejprve zmíníme se o **fundamentálních neboli fundamentálních částicích** a o současném pohledu na stavbu hmoty. Pod pojmem „fundamentální částice“ rozumíme objekty, o kterých se podle současného stavu vědomostí předpokládá, že jsou již dále nedělitelné. Je však nutno si uvědomit, že takto definovaný pojem mění svůj význam, protože lidské vědění se rozšiřuje a u řady částic, které dříve byly pokládány za **fundamentální**, byla prokázána vnitřní struktura.

Dualismus vlna-částice

Hmota je obvykle definována jako to, čím je tvořen nám známý vesmír.

Existují dva *projevy* hmoty:

- **látka** (tvořená **částicemi**)
- **pole** (projevující se jako **vlnění**).

Klasická fyzika mezi částicemi a vlněním důsledně rozlišovala. **Částicí** se rozuměl hmotný útvar nenulové velikosti, který je možno přesně lokalizovat v prostoru. **Vlněním** bylo označováno šíření vzruchu (energie) v jakémkoli hmotném prostředí.

Experimenty však ukázaly, že u makroobjektů sice můžeme v dimenzích našeho světa přisoudit každému objektu charakter buď korpuskulární, nebo vlnový, avšak **u mikroobjektů je nutné připustit** dvojakost (**dualismus**) chování **vlna-částice**. **V moderní fyzice (přinejmenším při popisu mikrosvěta) jsou látka a pole dva navzájem spjaté „projevy“ či „formy“ hmoty, protože se ukázalo, že:**

Fundamentální částice vystupují jako kvanta (nejmenší nedělitelné částice) jistých polí, nemají tedy čistě korpuskulární (částicovou) povahu. Pole naopak nemají plnou kontinualitu a strukturují se na jednotlivá kvanta (fotony, gravitony), neboli částice. Pojem **částice** neboli korpuskule **se** tedy dnes používá pro veškeré mikrofyzikální hmotné objekty, nezávisle na tom, zda při vzájemném působení mají podobu klasických částic (látkové částice) nebo pole.

Skutečnost, že na každý hmotný objekt (částici i pole) je možné se dívat buď jako na částici, nebo jako na vlnu nazýváme **korpuskulárně-vlnový dualismus** (neboli dualismus vlna-částice).

Příklad:

Již od přelomu 17.-18. stol. Má lidstvo experimentální důkazy toho, že elektromagnetické záření, jehož nejznámějším projevem je světlo, má dualistický charakter. Newton vysvětloval světlo jako proud částic, zatímco Huygens jako příčné vlnění. Dnes přijímáme dualistickou teorii. Částicí světla je foton (částicový charakter se projevuje při interakci světla s mikročásticemi – p^+ , n^0 , e^-). Vlnový charakter světla se projevuje (jako ohyb nebo interference záření) při interakci světla s makrosoustavami (hranol, mřížka, štěrbinová apod.).



Sir Isaac Newton (1642-1727)

<http://utopia.utexas.edu/project/portraits/index.html?img=293>



Christian Huygens (1629-1695)

<http://www.tiszaparti-szolnok.sulinet.hu/Sulinetverseny/12b2001/Uses/Rombol/Huygens.htm>

Složení hmoty

Následuje zjednodušený model složení hmoty (podsunutý řádek znamená „předcházející se skládá z“). Charakteristika částic (kromě molekul a iontů, kterými se budeme zabývat zvlášť a podrobněji) bude podána v následujícím textu této kapitoly:

- **hmota:**
 - látka:
 - molekuly, ionty:
 - atomy, ionty:
 - a) protony, neutrony a hadrony:
 - kvarky
 - b) elektrony, neutrino a leptony
 - pole:
 - fotony
 - gravitony
 - gluony
 - bosony W^+ , W^- a Z^0

Vlastnosti hmoty

Dvě základní vlastnosti hmoty jsou **setrvačnost** a **energie**.

Setrvačnost je vlastnost hmotných těles (tj. těles s hmotností), že se snaží setrvat v *klidu* nebo v rovnoměrném přímočarém pohybu v případě, že na těleso nepůsobí žádná síla (nebo síly působící na těleso jsou v rovnováze).

Energie je schopnost hmoty konat práci (působit silou po dráze).

Základní pojmy

Dříve než zahájíme výklad o fundamentálních částicích a jejich vlastnostech, vysvětlíme si nejnnutnější základní pojmy.

Hmotnost částice

Mluvíme-li o hmotnosti částic, máme obvykle na mysli **klidovou hmotnost**, tj. hmotnost částice, která je vůči nám v klidu (má nulovou rychlost). Částice, která se pohybuje, má hmotnost větší než klidovou = hmotnost částice závisí na její rychlosti dle vzorce

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \text{ kde}$$

- m hmotnost částice pohybující se rychlostí v,
- m_0 klidová hmotnost,
- v rychlost částice ve zvolené vztažné soustavě,
- c rychlost světla ve vakuu, $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$.

Někdy se hmotnost fundamentálních částic udává v násobcích klidové hmotnosti elektronu, někdy v násobcích atomové hmotnostní jednotky u.

Energie

U **fundamentálních** částic nás bude zajímat hlavně jejich **kinetická energie**, tj. energie spojená s jejich pohybem, popř. **klidová energie**. Energie **fundamentálních** částic je poměrně malá, proto se často udává v jednotkách nazvaných **elektronvolt** (eV). Energie 1 eV je energie, kterou získá částice s nábojem rovným náboji elektronu při urychlení potenciálovým rozdílem 1 V. $1 \text{ eV} = 1,60210 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Pomocí klidové energie bývá někdy také udávána hmotnost částic (s využitím Einsteinova převodního vztahu):

$$E = m c^2.$$

Pak například atomové hmotnostní jednotce $u = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ odpovídá klidová energie $E_u = u c^2 = 1,6606 \cdot 10^{-27} \cdot (2,9979 \cdot 10^8)^2 = 1,49245 \cdot 10^{-10} \text{ J} = 931609900,3 \text{ eV} = 931,6 \text{ MeV}$.

Elektrický náboj, nábojové číslo

Fundamentální částice mohou mít kladný, záporný nebo nulový elektrický náboj. Elektrický náboj je vhodné vyjadřovat v násobcích **fundamentálního elektrického náboje** (absolutní hodnota elektrického náboje elektronu), jehož hodnota je

$$e = 1,60210 \cdot 10^{-19} \text{ C}.$$

Elektrický náboj je kvantován, tj. pro částice schopné samostatné existence nabývá pouze diskrétních hodnot (celočíslných násobků náboje elektronu), a platí pro něj zákon zachování elektrického náboje.

Násobky fundamentálního elektrického náboje nazýváme **nábojová čísla**.

Např.: Ion Na^+ s nábojem $+1,60210 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ má nábojové číslo +1,
ion Ba^{2+} s nábojem $+2 \cdot 1,60210 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 3,2042 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ má nábojové číslo +2,
ion F^- s nábojem $-1,60210 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ má nábojové číslo -1 apod.

Spin

Spin je vlastní moment hybnosti. Jde o ryze kvantovou vlastnost fundamentálních částic, která nemá analogii v makrosvětě. Jednotkou velikosti spinu je **redukováná Planckova konstanta** $\frac{h}{2\pi} = 1,05450 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$.

Podobně jako elektron mají spin i jiné mikroobjekty. Spin je kvantován a nabývá celočíselných nebo poločíselných násobků $\frac{h}{2\pi}$. Tato vlastnost rozděluje částice na **bosony**

(celočíslný spin) a **fermiony** (polovinový spin), viz dále.

Existence spinu byla poprvé prokázána u elektronu. Spin získal název na základě představy, že elektron se otáčí kolem vlastní osy (angl. spin = točit se, vrtět se), ale tato představa je nesprávná.

Střední doba života

Fundamentální částice se dříve nebo později rozpadají (mění) na jiné částice. Doba života různých částic je různá. Protože i jednotlivé částice stejného druhu (např. elektrony) mají dobu života různou (tj. každý elektron existuje jinak dlouho dobu), je výhodné pracovat

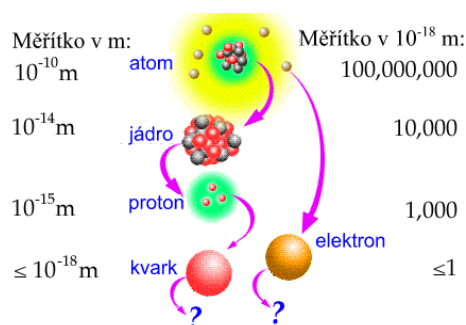
s průměrnou, neboli **střední dobou života**. Střední doba života pro částice různých druhů je různá, může se lišit až o několik řádů.

Podle střední doby života dělíme leptony a kvarky (viz dále) do tří tzv. **generací**.

Základní představa o stavbě látek

Veškeré látky v našem běžném okolí jsou složeny z **atomů** (ty mohou, ale nemusejí být spojeny do větších celků – **molekul**; jak atomy, tak i molekuly mohou být buď elektricky neutrální, nebo mohou nést elektrický náboj a existovat tak ve formě tzv. **iontů**), které mají svoji vnitřní strukturu. Jsou složeny z tzv. **jádra** (obsahujícího **nukleony**, které dělíme na **protony** a **neutrony**) a **obalu** (obsahujícího **elektrony**, patřící mezi tzv. **leptony**). Protony i neutrony jsou složeny z trojic tzv. **kvarků**. Donedávna byly kvarky a elektrony (jako jedny z tzv. leptonů) pokládány za tzv. fundamentální (elementární, základní, dále nedělitelné) částice. V současnosti se uvažuje o tom, že kvarky i leptony by mohly mít vnitřní strukturu a že by tedy fundamentálními částicemi nebyly.

Struktura atomu a přibližné rozměry uvažovaných částic jsou zřejmé z následujícího obrázku:



Jádro atomu je nabitě kladně. Jádro je obklopeno elektrony, které tvoří **obal**. Elektrony jsou nositeli záporného elektrického náboje. Atom je jako celek elektroneutrální.

fundamentální částice		klidová hmotnost (kg)	klidová hmotnost (u)	elektrický náboj (C)
název	symbol			
proton	p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,00727	$-1,602 \cdot 10^{-19}$
neutron	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,00866	0
elektron	e	$9,109 \cdot 10^{-31}$	$5,486 \cdot 10^{-4}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$

Více se tematice budeme věnovat v kapitolách Jádro atomu a Elektronový obal atomu.

Fundamentální částice

Fundamentální částice jsou nejmenší, dále nedělitelné částice, ze kterých se skládá hmota.

Klasifikace fundamentálních částic

Leptony

Mají polovinový spin, mohou se vyskytovat samostatně. Na leptony nepůsobí [silná jaderná síla](#). Jméno „lepton“ pochází z řečtiny a znamená lehký. Avšak po zavedení tohoto pojmu byl objeven [tauon](#), který je téměř dvakrát tak těžký než [proton](#).

Leptony existují ve třech generacích:

- 3. generace:** tyto částice dnes lze připravit pouze v urychlovačích a mají extrémně krátkou střední dobu života. Předpokládá se, že v přírodě byly přítomny při Velkém třesku (v době vzniku vesmíru). Ovlivnily další vývoj vesmíru a pak zanikly.
- 2. generace:** jsou v kosmickém záření, lze je připravit v laboratoři, ale jejich střední délka života je krátká.
- 1. generace:** e^- , e^+ , ν_e , $\bar{\nu}_e$ - jsou ve světě kolem nás, mají dlouhou střední délku života. Všechny leptony mají spin $\frac{1}{2}$ a řadíme je proto k tzv. [fermionům](#). Známe 12 leptonů: 3 částice ([elektron](#), [mion](#) a [tauon](#)), 3 odpovídající [neutrino](#), a 6 jejich [antičástic](#). Antičástice mají stejnou hmotnost jako částice. Hmotnost neutrino, je-li nenulová, je velmi malá.

Leptony			
	1. generace	2. generace	3. generace
částice	elektron (negatron)	mion	tauon
symbol	e^-	μ^-	τ^-
hmotnost (MeV)	0,511 ($1 m_e$)	105,7 ($207 m_e$)	1777 ($3484 m_e$)
náboj	$-1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$-1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$-1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
střední doba života	$5.3 \cdot 10^{21}$ roku	$2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$	$3 \cdot 10^{-13} \text{ s}$
rok objevu	1897	1937	1977
objevitel	J. J. Thomson	C. Anderson	M. Perl
antičástice	antielektron (pozitron)	antimion	antitauon
symbol	e^+	μ^+	τ^+
náboj	$+1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$+1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$+1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
neutrino	elektronové	mionové	tauonové
symbol	ν_e	ν_μ	ν_τ
náboj	0	0	0
antineutrino	elektronové	mionové	tauonové
symbol	$\bar{\nu}_e$	$\bar{\nu}_\mu$	$\bar{\nu}_\tau$
náboj	0	0	0

Vlastnosti leptonů vůči interakcím:

podléhají:	částice, antičástice	neutrino, antineutrino
elektromagnetické interakci	ano	ne
slabé interakci	ano	ano
silné interakci	ne	ne
gravitační interakci	ano	ano

Kvarky

Na konci 50. a v průběhu 60. let se fyzikové pokoušeli vysvětlit podstatu silné interakce i chování tzv. těžkých částic (*hadronů*) pomocí různých modelů. Jejich název pochází z řeckého „hadros“, což znamená „těžký, silný“. Tyto částice podléhají působení silné (jaderné) interakce. Mezi nejznámější hadrony patří částice tvořící atomové jádro - *proton* a *neutron*, které nazýváme souhrnně *nukleony*.

Tyto snahy vyústily v kvarkový model navržený nezávisle M. Gell-Mannem a G. Zweigem v roce 1964. Dnes podle tohoto modelu předpokládáme, že *hadrony* jsou tvořeny některými z šesti kvarků a šesti antikvarků. V roce 1969 bylo experimentálně potvrzeno, že se protony skutečně skládají z elementárnějších komponent - kvarků *d* a *u*. Kvarky Gell-Mann nazval podle románu Jamese Joyce „Smuteční hostina na počest Finnegana“. Hrdina románu

vidí ve snu racky, kteří při letu za lodí křičí: „Tři kvarky pro pana Marka“. Toto podivné slovo se v románu již nikde jinde nevyskytuje... Sám Gell-Mann zavedl první čtveřici kvarků a vymyslel pro ně nejen jména, ale přiřadil jim i jejich „obrázky“:



<i>d</i>	down kvark „dolů“
<i>u</i>	up kvark „nahoru“
<i>s</i>	strange „podivný“ kvark
<i>c</i>	charm „přívabný“ kvark
<i>b</i>	beauty „krásný“ kvark bottom „spodní“ kvark
<i>t</i>	truth „pravdivý“ kvark top „horní“ kvark

Podobně jako leptony řadíme kvarky do generací, tj. první generaci tvoří kvarky (*d*, *u*) běžně se vyskytující v přírodě a jejich antikvarky. Druhou generaci (*s*, *c*) nacházíme v částicích kosmického záření a třetí generaci (*b*, *t*) dokážeme připravit uměle na urychlovačích. Tyto částice byly hojné při vysoce energetických procesech krátce po vzniku Vesmíru. Základní vlastnosti kvarků jsou v následující tabulce:

generace	kvark	název	spin	baryonové číslo	náboj	hmotnost	rok objevu
1.	<i>d</i>	down	1/2	1/3	- 1/3	7 MeV	1969
	<i>u</i>	up	1/2	1/3	+ 2/3	5 MeV	1969
2.	<i>s</i>	strange	1/2	1/3	- 1/3	150 MeV	1969
	<i>c</i>	charm	1/2	1/3	+ 2/3	1,4 GeV	1974
3.	<i>b</i>	beauty (bottom)	1/2	1/3	- 1/3	4,3 GeV	1976
	<i>t</i>	truth (top)	1/2	1/3	+ 2/3	176 GeV	1994

Kvarky mají polovinový spin, podléhají interakci silné, slabé i elektromagnetické. Ke kvarkům existují odpovídající antikvarky.

Kvarky mají bodovou strukturu až do rozměrů 10^{-18} m (tisícina velikosti protonu). V roce 1996 byly ve Fermilabu provedeny rozptylové experimenty, které naznačují, že by kvarky mohly být složeny z dalších částic, tzv. **preonů**.

Z kvarků lze vytvořit **hadrony**, které dále klasifikujeme na dvě skupiny částic:

- **mezony**: jsou složeny z jednoho kvarku a jednoho antikvarku (mezony mají nulový celkový elektrický náboj)

- **baryony:** jsou složeny ze tří kvarků (k neznámějším baryonům patří **proton** a **neutron**)

Proton je částice s kladným fundamentálním elektrickým nábojem tj. $1,6 \times 10^{-19}$ C a hmotností $938 \text{ MeV}/c^2$ ($1,6726231 \times 10^{-27}$ kg, odpovídající hmotnosti 1800 elektronů). Proton je považován za stabilní částici. Podle některých teorií se ovšem může rozpadat s poločasem rozpadu přes 10^{35} roků. Ověření této hypotézy je ovšem mimo rozlišovací schopnosti současných experimentálních zařízení, rozpad protonu nebyl dosud pozorován. Proton jako částici řadíme mezi baryony a skládá se ze dvou kvarků *u* a jednoho *d*, které se přitahují silnou interakcí, zprostředkovanou gluony. Antičásticí protonu je antiproton, který má stejně veliký náboj opačného znaménka.

Neutron je částice bez elektrického náboje a o hmotnosti $940 \text{ MeV}/c^2$ (jen mírně víc než proton; $1,7 \cdot 10^{-27}$ kg). Má spin $1/2$. Jádra všech atomů vyjma nejběžnějšího isotopu vodíku se skládají z protonů a neutronů. Mimo jádro je neutron nestabilní s poločasem rozpadu 15 minut, rozpadá se na proton, elektron a elektronové antineutrino. Tento proces (beta rozpad) způsobuje radioaktivní přeměnu některých jader. Neutron se skládá ze dvou kvarků *d* a jednoho *u*. Antičástice neutronu je antineutron.

Higgsovy částice

Experimentálně nebyly do roku 2006 objeveny, jsou pouze teoreticky předpovězeny. Jejich spin je nulový. Higgsovy částice měly význam v počáteční fázi vesmíru, souvisí se slabou interakcí (pole). Pomocí Higgsových částic se objasňují rozdíly v hmotnosti fundamentálních částic.

Intermediální částice

Zprostředkovávají interakce (pole). Odpovídající antičástice k nim neexistují.

interakce	zprostředkující částice	na co působí	dosah	význam interakce
elektromagnetická	foton	na elektricky nabitě částice (p^+ , e^-)	∞	elektřina, světlo
slabá	W^+ , W^- , Z^0	Leptony, hadrony	srovnatelný s rozměry atomového jádra	řídí β rozpad
Silná	8 druhů glukonů	hadrony	srovnatelný s rozměry atomového jádra	poutá k sobě protony a neutrony v jádře (drží pohromadě kvarky)
gravitační	graviton ¹	všechny částice	∞	určuje strukturu vesmíru (pohyby planet, tvar galaxií)

Jiná klasifikace fundamentálních částic:

Fermiony – mají poločíselný spin. Mezi fermiony patří všechny leptony a kvarky, všechny baryony – elektron, neutrino, proton a neutron. Fermiony splňují Pauliho vylučovací princip².

¹ Graviton – není potvrzen, experimentálně neobjeven.

Bosony – mají celočíselný spin. Mezi bosony patří všechny mezony, foton, W^+ , W^- , Z^0 . Bosony nesplňují Pauliho vylučovací princip. Mezi bosony patří

- částice-nosiče všech fundamentálních interakcí
- složené částice tvořené sudým počtem fermionových konstituentů (jako [mezony](#), tvořené dvojicí kvarků)

Jádro atomu může být jak fermion, tak boson - podle toho, je-li celkový počet protonů a neutronů v jádru lichý nebo sudý. Takto lze vysvětlit zvláštní chování helia při velmi nízkých teplotách, kdy se stává supratekutým (což kromě jiného znamená, že má nulovou viskozitu), protože jádra helia jsou bosony a mohou tak zaujímat stejné stavy ("procházet skrz sebe").

Heisenbergův princip neurčitosti

Tento princip (formulovaný v roce 1927) je jedním ze základních kamenů kvantové mechaniky. Lze jej stručně popsat slovy: **Pokusíme-li se popsat dynamický stav kvantové částice prostředky klasické mechaniky, pak přesnost takového popisu je a musí být omezená. Říkáme, že klasický stav takové částice se nám jeví jako špatně definovaný.** S libovolnou přesností nelze určit současně polohu a hybnost částice.

$$\text{Platí } \Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

Δx nepřesnost určení polohy

Δp nepřesnost určení hybnosti

h Planckova konstanta ($h = 6,6260755 \cdot 10^{-34}$ J s)

Známe-li přesně hybnost částice, nemůžeme současně znát její přesnou polohu, ale můžeme zjistit jen pravděpodobnost výskytu částice v daném místě.

$$\text{Podobně platí } \Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{4\pi}$$

ΔE nepřesnost určení energie

Δt nepřesnost určení časového okamžiku

h Planckova konstanta ($h = 6,6260755 \cdot 10^{-34}$ J s)

V daném okamžiku nemůžeme přesně znát energii částice.

Arbatského princip určitosti

V roce 2005 D. A. Arbatsky zobecnil závěry teorie principu neurčitosti a vyslovil **princip určitosti, který se ukázal být obecnější a základnější než Heisenbergův princip neurčitosti.**

Pokud popisujeme dynamický stav kvantové částice prostředky **kvantové** mechaniky, pak **kvantový** stav této částice je velmi **dobře** definován.

Arbatský zavádí větší počet nerovnic (popisujících stav částice) než Heisenberg. Podrobnosti nalezne čtenář na originálních stránkách: <http://daarb.narod.ru/tcp-eng.html>. Podle Arbatského je Heisenbergův princip neurčitosti jen jedním z důsledků principu určitosti.



Dmitry A. Arbatsky, <http://wave.front.ru/index-eng.html>

² Pauliho vylučovací princip: Dvě částice přítomné současně v jednom atomu nemohou být nikdy ve stejném kvantovém stavu.

Základní chemické zákony

Otázka, které přírodní (např. chemické) zákony by měly být považovány za základní, je diskutabilní. Zde za „základní“ pokládáme zákony, které stály u zrodu chemie jako samostatného vědního oboru a byly vysloveny v průběhu 18. - 19. století. Periodický zákon, který také patří k základním chemickým zákonům, bude diskutován později samostatně.

Dnešní představy o složení a podstatě hmoty, s nimiž pracuje fyzika i chemie, vyšly z klasické atomové teorie. Podkladem k vybudování této teorie bylo několik obecně platných, empiricky zjištěných zákonů, týkajících se chemické přeměny. S rozvojem lidských znalostí o stavbě hmoty byly upřesněny i znalosti o podmínkách platnosti těchto zákonů. Tyto podmínky budou diskutovány současně s vysvětlováním příslušných zákonů.

Nutno poznamenat, že starší literatura neodlišovala mezi hmotou a hmotností. Dnes víme, že oba pojmy je nutno odlišovat a že hmotnost je jedním z projevů hmoty (hmota má dva projevy, a to hmotnost a energii).

Zákon zachování hmotnosti

Zákon zachování hmotnosti vyjádřil poprvé ruský přírodovědec **M. V. Lomonosov** (1784) slovy: „*Ubude-li kde nějaké hmoty, přibude jí na jiném místě.*“ Nezničitelnost hmoty (resp. hmotnosti) doložil pokusem, při němž žíhal olovo se vzduchem v zatavené skleněné nádobce (1756). Hmotnost nádoby se žíháním nezměnila, ačkoli v ní ubylo „vzduchu“. Spotřeba „vzduchu“ na sloučení s olovem se projevila prudkým vniknutím vzduchu do nádoby po jejím otevření.

O něco později seznal platnost principu o zachování hmotnosti nezávisle na M. V. Lomonosovovi **A. L. Lavoisier** (1774) na podkladě vlastních pokusů, při nichž objasnil zároveň podstatu okysličování. Zjištěním, že se celková hmota reagujících látek nemění, bylo definitivně vyvráceno tehdejší flogistické nazírání na chemické reakce, které vycházelo z mylného výkladu oxidačních a redukčních dějů za účasti plynů a běžně připouštělo při chemických dějích ztrátu i získání hmotě.



Michail Vasiljevič Lomonosov
(1711-1765)
<http://en.wikipedia.org/wiki/Lomonosov>



Antoine Lavoisier
(1743-1794)
<http://en.wikipedia.org/wiki/Lavoisier>



a



b



c

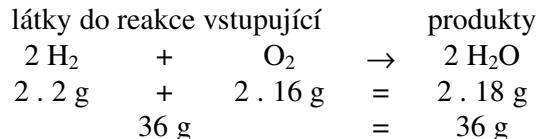
obrázek 1: a) Lomonosova chemická laboratoř (<http://en.wikipedia.org/wiki/Lomonosov>), b) replika chemické laboratoře Lavoisiera (<http://en.wikipedia.org/wiki/Lavoisier>), c) laboratorní pomůcky Lavoisiera (<http://en.wikipedia.org/wiki/Lavoisier>)

Ze zákona zachování hmotnosti vyplývá:

Součet hmotností všech látek do reakce vstupujících je roven součtu hmotností všech reakčních produktů.

Poznámka: Dnes víme, že u jaderných dějů to není pravda (viz spojený zákon zachování hmotnosti a energie).

Příklad:



Zákon zachování energie

Zákon zachování energie je obdobou zákona o zachování hmotnosti. Také tento zákon (vyslovený **Lomonosovem** (1748) a **J. R. Mayerem** (1842)) ve formě postulátu, že *z ničeho nelze energii vytvořit ani ji zničit*, neplatí absolutně (viz spojený zákon zachování hmotnosti a energie, tedy zákon zachování hmoty).

Celková energie izolované soustavy je v průběhu chemické reakce konstantní.

Energii nelze vytvářet ani ji nelze zničit.



Michail Vasiljevič Lomonosov
(1711-1765)

<http://en.wikipedia.org/wiki/Lomonosov>



Julius Robert von Mayer
(1814-1878)

http://en.wikipedia.org/wiki/Julius_Robert_von_Mayer

Hmotnost částic s velkými rychlostmi (teorie relativity)

Albert Einstein (1905) vypracoval speciální teorie relativity a relativistické mechaniky. Rozbor této problematiky přesahuje potřeby výuky studentů na PdF MU.



Albert Einstein
(1879-1955)

http://en.wikipedia.org/wiki/Albert_Einstein

Spojený zákon zachování hmotnosti a energie

Přesto, že u žádné chemické reakce nebyl dosud v mezích přesnosti měření prokázán úbytek ani přírůstek hmotnosti, je nutno uvažovat vždy určitou změnu hmotnosti, kdykoli je reakce provázena uvolňováním nebo pohlcováním jakékoli formy energie. To vyplývá z Einsteinovy speciální teorie relativity (1905), z níž se dá odvodit tvrzení:

Uvolní-li se při jakémkoli chemickém či fyzikálním ději energie ΔE , která ze soustavy unikne, zmenší se hmotnost soustavy o hodnotu Δm . Jestliže se při takové přeměně naopak pohltí energie ΔE , vzroste hmotnost soustavy o hodnotu Δm .

Velikost obou veličin je dána vztahem:

$$\begin{aligned}\Delta E &= \Delta m c^2 \\ \Delta E &\dots\dots\dots \text{změna energie soustavy} \\ \Delta m &\dots\dots\dots \text{změna hmotnosti soustavy} \\ c &\dots\dots\dots \text{rychlost světla ve vakuu } (c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}) \\ E = m c^2 &\Rightarrow \begin{aligned} E_1 &= m_1 c^2 \\ E_2 &= m_2 c^2 \\ E_2 - E_1 &= (m_2 - m_1) c^2 \\ \Delta E &= \Delta m c^2 \end{aligned}\end{aligned}$$

Poznámka:

Projeví se zejména u jaderných dějů, kdy se rychlost některých částic může blížit rychlosti světla a dochází k relativistickým efektům.

Příklad:

Při spálení 1 g vodíku na vodu (silně exotermická reakce) se uvolní tepelná energie 141905,4 J, takže při této reakci klesne hmotnost soustavy o $1,57673 \cdot 10^{-12}$ kg. Tak malý relativní úbytek hmotnosti nelze ovšem dnešními prostředky experimentálně prokázat. Stejně je tomu tak u všech ostatních chemických reakcí, a proto u nich není třeba s těmito nepatrnými odchylkami od zákona o zachování hmotnosti vůbec počítat.

Naproti tomu u jaderných reakcí, u nichž relativní množství uvolňované či pohlcované energie může být o několik řádů větší, lze ztrátu či zisk na hmotě experimentálně ověřit.

Např. hmotnost jádra helia ($4,00384 m_u$) by podle zákona zachování hmotnosti měla být rovna součtu hmotnosti dvou neutronů ($2 \cdot 1,00899 m_u$) a dvou protonů ($2 \cdot 1,00758 m_u$), tj. $4,03314 m_u$.

Rozdíl hmotnosti tedy činí $0,03032 \text{ g mol}^{-1}$ jader helia, což je 0,73 % z hmotnosti 1 mol těchto jader a odpovídá uvolněné energii

$$\Delta E = \Delta m c^2 = 0,03032 \cdot (2,9979 \cdot 10^8)^2 = 2,72498 \cdot 10^{15} \text{ g mol}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2} =$$

$$2,72498 \cdot 10^{12} \text{ kg mol}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{-2} = 2,72498 \cdot 10^{12} \text{ J mol}^{-1}$$

Hmotnostní úbytek

Experimentálně bylo zjištěno, že hmotnost každého stabilního atomu jako celku je vždy o něco menší než prostý algebraický součet hmotností elementárních částic:

$$M \left(\begin{smallmatrix} A \\ Z \\ X \end{smallmatrix} \right) < Z M \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ 1 \\ p \end{smallmatrix} \right) + (A - Z) M \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \\ n \end{smallmatrix} \right) + Z M \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ -1 \\ e \end{smallmatrix} \right)$$

Úbytek hmotnosti vyjádříme pomocí hmotnostního schodku ΔM :

$$\Delta M = Z M \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ 1 \\ p \end{smallmatrix} \right) + (A - Z) M \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ 0 \\ n \end{smallmatrix} \right) + Z M \left(\begin{smallmatrix} 0 \\ -1 \\ e \end{smallmatrix} \right) - M \left(\begin{smallmatrix} A \\ Z \\ X \end{smallmatrix} \right)$$

Zákony slučovací

Zákony slučovací patří k čistě chemickým obecným zákonům, z kterých byla odvozena existence atomů a molekul.

Zákon stálých poměrů slučovacích (1. Daltonův)

Zákon stálých poměrů slučovacích poprvé formuloval **J. L. Proust** (1799). K témuž zákonu dospěl nezávisle na J. L. Proustovi ve stejné době **J. Dalton**, a proto tento zákon bývá též označován jako *první zákon Daltonův*. Byl odvozen jak z kvantitativní analýzy, tak i ze syntézy velkého počtu sloučenin, u nichž byl takto určován hmotnostní poměr prvků².



Joseph Louis Proust
(1754-1826)

http://en.wikipedia.org/wiki/Joseph_Louis_Proust

Hmotnostní poměr prvků či součástí dané sloučeniny je vždy stejný a nezávislý na způsobu přípravy dané sloučeniny.

Příklad:

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \quad m(\text{H}) : m(\text{O}) \quad m(\text{OH}) : m(\text{H}) \\ \quad \quad 2 : 16 \quad \quad 17 : 1 \\ \quad \quad 1 : 8 \end{array}$$

Na úrovni izotopů platí

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \quad m(\text{H}) : m(\text{O}) \quad \text{D}_2\text{O} \quad m(\text{H}) : m(\text{O}) \\ \quad \quad 1 : 8 \quad \quad 1 : 4 \end{array}$$

Obě látky (H₂O i D₂O) jsou voda.

Zákon násobných poměrů slučovacích (2. Daltonův)

Zákon násobných poměrů slučovacích je rozšířením zákona stálých poměrů slučovacích. Již Lavoisierovi a Proustovi bylo známo že se dva prvky mohou slučovat nejen v jednom, ale i ve dvou nebo více hmotnostních poměrech. Zákonitost týkající se těchto poměrů

¹ J = kg m² s⁻²

² Tak ve 100 g čisté přirozené vody je vždy přítomno 11,19 g vodíku a 88,81 g kyslíku, ve 100 g suchého chlorovodíku 2,76 g vodíku a 97,24 g chloru, ve 100 g oxidu měďnatého 79,90 g mědi a 20,10 g kyslíku a pod.

však vystihl teprve **Dalton** (1802) a lze ji vyjádřit takto: *Slučují-li se dva prvky ve více hmotnostních poměrech, mají se k sobě hmotnosti jednoho prvku připadající na stále totéž množství prvku druhého jako celistvá, zpravidla malá čísla.* Tento zákon bývá označován též jako druhý Daltonův zákon.

Tvoří-li dva prvky spolu více dvojrvkových sloučenin, pak hmotnosti jednoho prvku, který se slučuje se stále stejným množstvím prvku druhého jsou v poměru malých celých čísel.

Příklad:

reakce stále stejného množství vodíku s různým množstvím kyslíku

H_2O		H_2O_2	
m (H) :	m (O)	m (H) :	m (O)
2 :	16	2 :	32
m (O v H_2O)		m (O v H_2O_2)	
16 :		32	
1 :		2	

Poznámka: Tento zákon souvisí (ale Dalton to ještě nevěděl) s oxidačními čísly: O^{-II} , O^{-I} . Dnes víme, že to nemusí být vždy malá celá čísla, jak ukazuje následující příklad.

Příklad:

CH_4		$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	
m (C) :	m (H)	m (C) :	m (H)
1 · 12 :	1 · 4	17 · 12 :	1 · 36
12 :	4	204 :	36
3 :	1	51 :	9
m (C v CH_4)		m (C v $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$)	
27 :		51	
9 :		17	

Daltonova atomová teorie a její srovnání se současnými znalostmi

Z uvedených slučovacích zákonů odvodil **Dalton** (1803) představu, že hmota nemůže být kontinuum, jak se jeví makroskopicky, nýbrž že je složena z částic konečných rozměrů a hmotnosti. Tato myšlenka nebyla sama o sobě nová, neboť již antičtí filosofové, zejména Leukippos a Demokritos, nepokládali hmotu za nekonečně dělitelnou; její nejmenší nedělitelné částičky pojmenovali *atomy*.

Na rozdíl od těchto filosofů vychází však Dalton z kvantitativních, empiricky zjištěných faktů. Daltonovy názory, které otevřely cestu vývoji atomové teorie, jsou obsaženy v jeho souborném spise: *A new system of chemical philosophy* (1808). Základem jeho teorie jsou tyto tři postuláty:

1. Nejmenší částice hmoty, které již nelze dále dělit ani fyzikálně, ani chemicky, jsou atomy.
2. Atomy téhož prvku jsou stejné co do kvality, velikosti a hmotnosti a liší se v těchto vlastnostech od atomů jiných prvků.
3. Při chemickém slučování dochází k sdružování vždy jen celistvého počtu atomů,



John Dalton
(1766-1844)

http://en.wikipedia.org/wiki/John_Dalton

příslušejících prvkům, z nichž se skládá uvažovaná sloučenina.

Porovnáme-li tyto postuláty s dnešními znalostmi, zjistíme, že:

- ad 1. Není pravda, atomy jsou dále dělitelné – p^+ , n^0 , e^-
- ad 2. Není pravda, že atomy téhož prvku jsou stejné, protože existují izotopy, je ale pravda, že atomy různých prvků se liší hmotností, velikostí i dalšími vlastnostmi
- ad 3. Je pravda.

Zákon stálých poměrů objemových

K prohloubení Daltonových názorů přispěly brzy další obecné zákony. Je to především zákon stálých objemových poměrů při slučování plynů, který formuloval **J. L. Gay-Lussac** (1805): *Slučují-li se dva nebo více plynů beze zbytku, jsou jejich objemy za stejné teploty a tlaku v poměru celistvých a malých čísel, čili jinými slovy: plyny se slučují v jednoduchých poměrech objemových.*



Joseph Louis Gay-Lussac
(1778-1850)

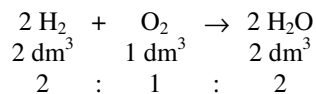
<http://en.wikipedia.org/wiki/Gay-Lussac>

Tak jeden objem vodíku a jeden objem chloru poskytují dva objemy chlorovodíku. Nebo dva objemy vodíku a jeden objem kyslíku poskytují dva objemy vodní páry.

Dnes tento zákon formuluje takto:

Plyny se slučují ve stálých poměrech objemových, vyjádřitelných malými celými čísly.

Příklad:



Na podkladě pouhé Daltonovy teorie nebyl tento objemový zákon zcela srozumitelný. Sloučí-li se např. beze zbytku stejné objemy chloru a vodíku, vyplývalo by z Daltonovy teorie, že oba tyto objemy obsahovaly stejný počet atomů. Nevysvěleno však zůstávalo, proč vznikají právě dva objemy chlorovodíku; podobně nebylo jasno, proč se ze dvou stejných objemů vodíku a jednoho objemu kyslíku, tj. celkem ze tří stejných objemů, získávají dva objemy vodní páry.

Tuto okolnost vysvědlil **A. Avogadro** (1811) zavedením pojmu molekuly pro nejmenší částičku plynu, podržující jeho chemické vlastnosti. Molekuly prvku v plynném stavu mohou být podle Avogadra složeny z několika stejných atomů, právě tak jako molekuly sloučeniny jsou složeny z různorodých atomů. Z tohoto hlediska se pojem atomu a molekuly kryje u prvků v plynném stavu; které vytvářejí jednoatomové molekuly, jak je tomu u inertních plynů nebo u některých par kovů.



Amedeo Avogadro
(1776-1856)

<http://en.wikipedia.org/wiki/Avogadro>

Složení molekul odvozoval Avogadro z objemových poměrů při reakcích plynů. K tomu učinil vlastní nový předpoklad, že

stejné objemy plynů obsahují za stejné teploty a tlaku stejný počet molekul.

Tato hypotéza, jejíž všeobecná platnost byla bezpečně prokázána až později,

představuje další základní zákon (je označován jako Avogadrův zákon).

Ze své hypotézy odvozoval Avogadro, že nejmenší částice plynného vodíku, kyslíku, dusíku, chloru apod. jsou biatomické molekuly H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 a nikoliv atomy, a podal tak jasný výklad Gay-Lussacova zákona. Objemové poměry při reakcích plynů jsou patrné z chemických rovnic, v nichž místo atomů plynných prvků figurují příslušné molekuly:

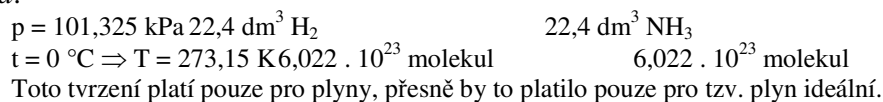


S Avogadrovým jménem je spjata i fyzikální konstanta, vyjadřující počet elementárních částic v 1 mol těchto částic (definice 1 mol viz Hmotnost, množství a složení látek a soustav)

Tato konstanta se nazývá Avogadrova konstanta a má hodnotu $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Tuto hodnotu se naučte nazpaměť!!!

Příklad:



Hmotnost, množství a složení látek a soustav

Atomy a molekuly jsou velice lehké. Proto při běžných výpočtech pracujeme ne s jejich hmotností skutečnou, ale s tzv. *relativní atomovou (molekulovou) hmotností*.

Relativní atomová (molekulová) hmotnost je bezrozměrné číslo udávající, kolikrát je atom (molekula) těžší než tzv. *atomová hmotnostní konstanta* u .

Definice atomové hmotnostní konstanty

Atomová hmotnostní konstanta je rovna jedné dvanáctině hmotnosti atomu $^{12}_6\text{C}$ a má velikost $u = 1,661 \cdot 10^{-27}$ kg.

Relativní atomová hmotnost se vypočítá podle vztahu:

$$A_r(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{u}$$

$A_r(\text{X})$relativní atomová hmotnost atomu X (bezrozměrné číslo)

$m(\text{X})$skutečná hmotnost atomu X (kg)

uatomová hmotnostní konstanta ($u = 1,661 \cdot 10^{-27}$ kg)

Podobný vztah platí i pro **relativní molekulovou hmotnost**:

$$M_r(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{u}$$

$M_r(\text{X})$relativní molekulová hmotnost molekuly X (bezrozměrné číslo)

$m(\text{X})$skutečná hmotnost molekuly X (kg)

uatomová hmotnostní konstanta ($u = 1,661 \cdot 10^{-27}$ kg)

Látkové množství

Látkové množství značíme n a jeho jednotkou je 1 mol . Je to základní jednotka soustavy SI.

Definice 1 mol a definice Avogadrovy konstanty

Vzorek ze stejnorodé látky má látkové množství 1 mol, obsahuje-li právě tolik částic (atomů, iontů, molekul, elektronů aj. – typ částice je nutno vždy přesně určit), kolik je atomů ve 12 g nuklidu $^{12}_6\text{C}$. Tento počet částic udává Avogadrova konstanta

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Látkové množství charakterizuje počet částic daného druhu v uvažovaném systému. Protože částice jsou malé a v uvažovaném systému je jich obvykle velmi mnoho, neudává se obvykle přímo jejich počet, ale tzv. *látkové množství*. To udává, kolikrát je počet částic v systému větší než tzv. **Avogadrova konstanta**:

$$n = \frac{N}{N_A}$$

nlátkové množství (mol)

Npočet částic (bezrozměrné číslo)

N_AAvogadrova konstanta ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

Příklad:

1 mol O₂ obsahuje 6,022 · 10²³ molekul O₂, současně obsahuje 2 mol atomů O, což je 2 · 6,022 · 10²³ = 12,044 · 10²³ atomů O. Také obsahuje 2 · 8 = 16 mol protonů (každý atom kyslíku obsahuje 8 protonů, což zjistíme z periodické tabulky – protonové číslo kyslíku je 8).

Molární veličiny

Řada veličin se v chemii vztahuje na jednotkové látkové množství. Tyto veličiny se nazývají molární veličiny. Mezi molární veličiny patří např.

$$\text{molární objem}^1 (= \text{objem 1 mol látky}) \quad V_m = \frac{V}{n}$$

V_mmolární objem (dm³ mol⁻¹)
 Vobjem (dm³)
 nlátkové množství (mol)

$$\text{molární hmotnost} (= \text{hmotnost 1 mol látky}) \quad M = \frac{m}{n}$$

Mmolární hmotnost (g mol⁻¹)
 mhmotnost (g)
 nlátkové množství (mol)

Molární hmotnost udaná v jednotkách g mol⁻¹ je číselně rovna relativní atomové (molekulové) hmotnosti. Je to jediná molární veličina, k jejímuž symbolu nepřipisujeme dolní index m. Jednotkou molární hmotnosti může být také kg mol⁻¹. Je-li molární hmotnost v kg mol⁻¹, udá se hmotnost v kg.

Příklad:

$A_r(\text{Ne}) = 20,1797 \Rightarrow M(\text{Ne}) = 20,1797 \text{ g mol}^{-1}$ 1 mol Ne má hmotnost 20,1797 g
 $A_r(\text{Ne})$relativní atomová hmotnost neonu (určeno z periodické tabulky)
 $M(\text{Ne})$molární hmotnost neonu (tj. hmotnost 1 mol neonu)

Vyjádřování složení vícesložkových soustav

Předpokládejme, že soustavu tvoří směs látek. Jednu z těchto látek (tj. jednu tzv. složku) označíme A. Množství této složky v soustavě můžeme vyjádřit několika různými způsoby:

Molární zlomek $x(A)$ látky A je podíl látkového množství $n(A)$ složky A a látkového množství n celé soustavy:

$$x(A) = \frac{n(A)}{n}$$

Hmotnostní zlomek $w(A)$ složky A je podíl hmotnosti $m(A)$ složky A a celkové hmotnosti m soustavy:

$$w(A) = \frac{m(A)}{m}$$

Hmotnostní zlomek se často vyjadřuje v procentech: $P_{w(A)} = w(A) \cdot 100 \%$.

¹ V chemii se většinou objem udává v litrech (dm³). Souvisí to se zavedením látkové koncentrace a aktivity.

Objemový zlomek $\varphi(A)$ složky A je podíl objemu $V(A)$ složky A a celkového objemu V :

$$\varphi(A) = \frac{V(A)}{V}.$$

Objemový zlomek se často vyjadřuje v procentech: $P_{\varphi(A)} = \varphi(A) \cdot 100 \%$.

Látková (molární) koncentrace $c(A)$ složky A je podíl látkového množství $n(A)$ složky A a celkového objemu V směsi (roztoku):

$$c(A) = \frac{n(A)}{V}.$$

Hlavní jednotkou látkové koncentrace je mol m^{-3} , skoro vždy se však používá dílčí jednotka mol dm^{-3} .

Molekulová koncentrace $C(A)$ složky A je podíl počtu molekul $N(A)$ složky A a celkového objemu V směsi (roztoku):

$$C(A) = \frac{N(A)}{V}.$$

Hlavní jednotkou molekulové koncentrace je m^{-3} .

Hmotnostní koncentrace vyjadřuje hmotnost složky A obsažené v jednotkovém objemu roztoku. Hmotnostní koncentrace $c_m(A)$ složky A je podíl hmotnosti $m(A)$ složky A a celkového objemu V směsi (roztoku):

$$c_m(A) = \frac{m(A)}{V}.$$

Hlavní jednotkou hmotnostní koncentrace je kg m^{-3} . Častěji se však používají dílčí jednotky, např. g cm^{-3} a jiné.

Molalita (molální koncentrace) $c_M(A)$ složky A je podíl látkového množství $n(A)$ složky A a hmotnosti rozpouštědla m :

$$c_M(A) = \frac{n(A)}{m}.$$

Výpočty složení roztoků

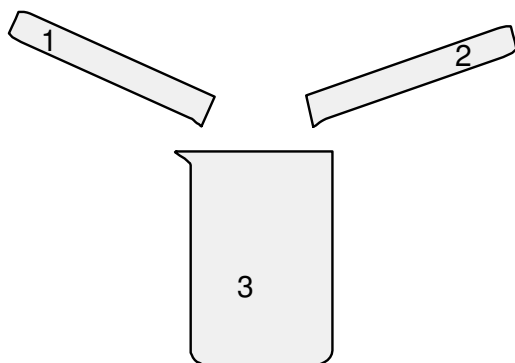
- a) smísení dvou nebo více roztoků látky A o různé koncentraci složky A²
Princip směšovací rovnic je vždy stejný. Máme-li dva nebo více roztoků o různé koncentraci, které smícháme, dostaneme výsledný roztok s koncentrací různou od původních koncentrací roztoků. Údaj o množství je ta veličina, která je v definici koncentračního údaje ve jmenovateli.

² Výpočty vycházejí ze zákona zachování hmotnosti látky A
a ze zachování celkové hmotnosti roztoků

Platí: $m_1(A) = m_1 w_1(A)$, $m_2(A) = m_2 w_2(A)$, $m_3(A) = m_3 w_3(A)$.

Pak po dosazení:

$$m_1(A) + m_2(A) = m_3(A)$$
$$m_1 w_1(A) + m_2 w_2(A) = m_3 w_3(A)$$
$$m_1(A) + m_2(A) = m_3(A)$$
$$m_1 + m_2 = m_3.$$



Indexy 1 a 2 označujeme výchozí látky, indexem 3 roztok výsledný.

– směšovací rovnice s hmotnostními zlomky³:

$$m_1 w_1(A) + m_2 w_2(A) = (m_1 + m_2) w_3(A)$$

– směšovací rovnice s látkovými koncentracemi⁴:

$$V_1 c_1(A) + V_2 c_2(A) = (V_1 + V_2) c_3(A)$$

Smícháme-li dva různě koncentrované roztoky téže látky A (koncentrace c_1 , c_2 a objemech V_1 , V_2), vypočteme látkovou koncentraci c_3 výsledného roztoku⁵.

– směšovací rovnice s molárními zlomky:

$$n_1 x_1(A) + n_2 x_2(A) = (n_1 + n_2) x_3(A)$$

– směšovací rovnice s objemovými zlomky:

$$V_1 \varphi_1(A) + V_2 \varphi_2(A) = (V_1 + V_2) \varphi_3(A)$$

– směšovací rovnice s molekulovými koncentracemi:

$$V_1 C_1(A) + V_2 C_2(A) = (V_1 + V_2) C_3(A)$$

– směšovací rovnice s hmotnostními koncentracemi⁶:

$$V_1 c_{m1}(A) + V_2 c_{m2}(A) = (V_1 + V_2) c_{m3}(A)$$

b) přidání čistého rozpouštědla

Protože rozpouštědlo (je označeno indexem 0) můžeme považovat za speciální případ roztoku, kdy jsou jak hmotnostní zlomek $w(A)$, tak koncentrace $c(A)$ rovny nule, zjednoduší se směšovací rovnice na tyto tvary:

Přidání rozpouštědla

$$m_1 w_1(A) = (m_1 + m_0) w_3(A) \quad V_1 c_1(A) = (V_1 + V_0) c_3(A).$$

c) přidání čisté látky

Hmotnostní zlomek $w(A)$ je pro čistou látku A roven jedné a směšovací rovnice mají opět jednodušší tvary:

Přidání látky A

$$m_1 w_1(A) + m(A) = (m_1 + m(A)) w_3(A)$$

³ Směšovací rovnici lze zobecnit i pro více než dva různě koncentrované roztoky téže látky (obecně n):

$$m_1 w_1(A) + \dots + m_n w_n(A) = (m_1 + \dots + m_n) w_3(A).$$

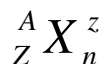
⁴ Podobně ze zachování látkového množství látky A platí $n_1(A) + n_2(A) = n_3(A)$. Platí: $n_1(A) = V_1 c_1(A)$, $n_2(A) = V_2 c_2(A)$, $n_3(A) = V_3 c_3(A)$. Předpokládáme, že $V_1 + V_2 = V_3$. Tento předpoklad však není u reálných soustav splněn.

⁵ Směšovací rovnici lze zobecnit i pro více než dva různě koncentrované roztoky téže látky (obecně n):

$$V_1 c_1(A) + \dots + V_n c_n(A) = (V_1 + \dots + V_n) c_3(A).$$

Jádro atomu, radioaktivita, jaderné reakce

Základní pojmy



$$A = Z + N$$

- A.....nukleonové číslo
- Z.....protonové číslo
- n.....počet atomů v molekule
- z.....nábojové číslo
- N.....neutronové číslo

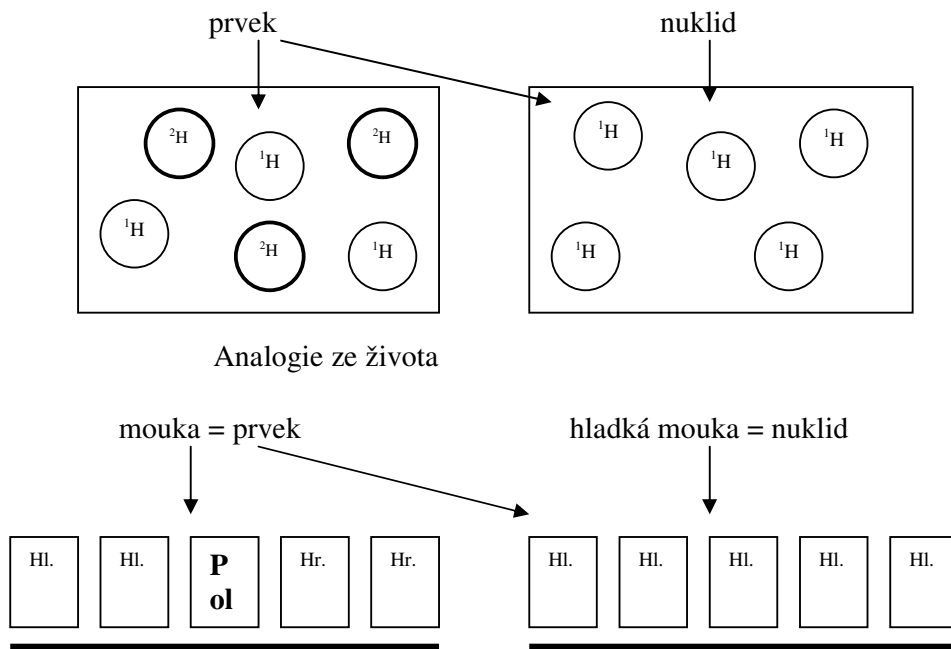
Protonové (atomové) číslo udává počet protonů v jádře, pořadí prvku v periodické soustavě prvků, počet elektronů v obalu atomu (u elektricky neutrálních atomů) a velikost kladného náboje jádra.

Nukleonové (hmotnostní) číslo udává počet nukleonů v jádře (tj. součet počtu protonů a neutronů) a charakterizuje hmotnost atomu.

Neutronové číslo udává počet neutronů v jádře.

Prvek je chemicky čistá látka složená z atomů, které mají stejné protonové číslo. V čísle nukleonovém se atomy mohou i nemusí shodovat. Prvky mohou být jednoatomové, ale mohou tvořit i víceatomové molekuly.

Nuklid je soubor atomů, které mají v jádře stejný počet protonů a stejný počet neutronů, př. ${}^{12}_6C$, ${}^{16}_8O$, ${}^{19}_9F$, ${}^{238}_{92}U$. Nuklid je zvláštním případem prvku.



Izotopy jsou soubory atomů se stejným protonovým a různým nukleonovým číslem (odlišují se počtem neutronů v atomovém jádře), př. ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$, ${}^3_1\text{H}$; ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{17}_8\text{O}$, ${}^{18}_8\text{O}$. Izotopy téhož prvku mají stejné chemické vlastnosti, liší se vlastnostmi fyzikálními.

Izobary jsou soubory atomů se stejným nukleonovým číslem, ale různým protonovým číslem; př. ${}^{40}_{19}\text{K}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$.

Izotony jsou soubory atomů se stejným neutronovým číslem, ale různým protonovým číslem; př. ${}^{26}_{12}\text{Mg}$, ${}^{27}_{13}\text{Al}$.

Hmotnost jádra

Jádro je tvořeno nukleony, které se dělí na protony a neutrony.

protony – elektrický náboj $Q_p = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

hmotnost protonu $m_p = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

neutrony – elektrický náboj $Q_n = 0 \text{ C}$

hmotnost protonu $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Hmotnost jádra je menší než součet hmotností všech nukleonů (ve volném stavu), z nichž se jádro skládá. Jev se jmenuje **hmotnostní defekt**.

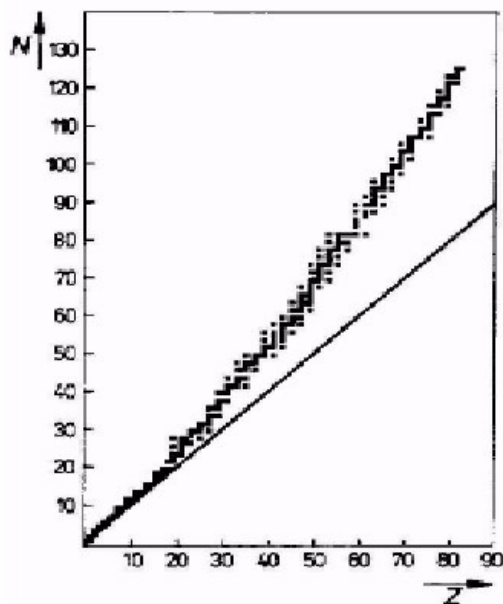
Příklad:

$$m({}^{12}_6\text{C}) < 6 m(\text{p}^+) + 6 m(\text{n}^0)$$

Příčina je, že při vzniku jádra z nukleonů se uvolňuje energie (tato energie se nazývá **vazebná energie jádra** ϵ_j vztažená na jeden nukleon). Podle spojeného zákona zachování hmotnosti a energie pak úměrně klesne hmotnost jádra.

Stabilita jádra

Z termodynamického hlediska jsou nestabilní ta jádra, při jejichž přeměně je uvolňována energie, tj. zmenšuje-li se při této přeměně jejich klidová hmotnost. Vazebná energie jádra vztažená na jeden nukleon je mírou termodynamické stability jádra. Čím větší má vazebná energie hodnotu, tím jsou daná jádra stabilnější.



Obr. 1: Závislost vazebné energie připadající na jeden nukleon na nukleonovém čísle A u jader přírodních nuklidů

Pro vazebnou energii jádra platí vztah:

$$\varepsilon_j = \frac{\varepsilon_j}{A}$$

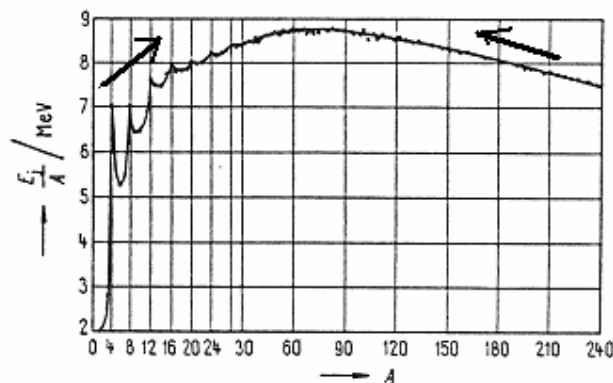
ε_j vazebná energie jádra

$\frac{\varepsilon_j}{A}$ vazebná energie jádra vztažená na jeden nukleon

Nejstabilnější jsou jádra s největší vazebnou energií ε_j . Z obrázku 1 plyne že se daná jádra nachází kolem nukleonového čísla 50 – 100 (okolí železa). Při vzniku těchto jader se uvolní více energie, než kolik je zapotřebí dodat na zánik jader výrazně lehčích nebo výrazně těžších. Lehká jádra tedy snadno podléhají syntéze na jádra těžší (stabilnější), těžká jádra snadno podléhají štěpným reakcím na jádra lehčí (stabilnější). Oba uvedené děje jsou doprovázeny uvolňováním energie.

Při posuzování stability jader podle ε_j si musíme uvědomit, že jde o stabilitu *termodynamickou*. Ve skutečnosti se však výsledný z termodynamického hlediska stabilní stav může v některých případech ustalovat tak pomalu, že tyto přeměny nejsme s využitím současných měřicích metod schopni zachytit. Z tohoto důvodu je při posuzování stability jader nutno brát v úvahu také *kinetické* hledisko. Všechna jádra, která nejeví pozorovatelné známky samovolné přeměny (podle současných znalostí a s využitím současných měřicích metod) pokládáme z kinetického hlediska za stabilní.

U prvků s protonovým číslem $Z \leq 20$ jsou kineticky nejstabilnější ta jádra, u nichž je $N : Z = 1$. V jádrech atomů s vyšším atomovým číslem (přibližně $Z = 21 - 84$) se již protony v jádře díky svým shodným nábojům elektrostaticky tak silně odpuzují, že stabilnější jsou jádra, v nichž je více neutronů než protonů. Poměr $N : Z$ tedy pro stabilní jádra s rostoucím Z roste postupně až na hodnotu 1,5. Stabilní jádra vytvářejí tzv. řeku stability.



Obr. 2: Neutron – protonový diagram stabilních nuklidů. Šipky vyznačují směr samovolné přeměny jader.

Na rozdíl od Mendělejevova periodického zákona nejsme zatím schopni určovat kinetickou stabilitu jednotlivých jader na základě exaktních zákonitostí, ale spokojujeme se jen s několika empirickými pravidly a neexaktně propracovanými modely. Tato empirická pravidla (zejména skutečnost, že největší počet stabilních jader v přírodě jsou jádra sudosudá¹) vedla k závěru, že jádro má určitou strukturu (tzv. slupkový model jádra) a že při zaplňování jednotlivých energetických hladin v jádře mají neutrony a protony snahu vytvářet páry (tj. dvojice), které dávají nejstabilnější konfigurace. Dále bylo zjištěno, že jádra obsahující 2, 8, 20, 28, 50, 82, pravděpodobně i 114, 126, 164, 184 protonů nebo neutronů jsou obzvláště stabilní (tzv. magická) jádra.

Pro stabilitu izobarů platí **Mattauchovo izobarické pravidlo** : Neexistují stabilní izobary, lišící se protonovým číslem o jednotku. Např. v trojici ^{40}Ar , ^{40}K , ^{40}Ca je ^{40}K radioaktivní.

Radioaktivita

Radioaktivita je schopnost atomu samovolně se dříve nebo později přeměnit v jiný atom za současného vysílání radioaktivního (jaderného) záření. Radioaktivitu objevil Becquerel (1896) a ukázal, že je vlastností některých atomů bez ohledu na to, zda jsou součástí prvků či sloučenin.

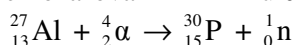


Antoine Henri Becquerel
(1852-1908)

<http://www.quido.cz/osobnosti/becquerel.htm>

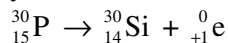
Radioaktivita může být:

- **přirozená** – samovolné přeměny přírodních kineticky nestabilních jader. V přírodě existuje asi 50 radioaktivních nuklidů, jejichž přeměnu označujeme jako přirozenou radioaktivitu. Při ní dochází k vysílání záření trojího druhu: α , β a γ .
- **umělá** – samovolné přeměny kineticky nestabilních jader, která vznikla ozařováním původně neradioaktivních, kineticky stabilních jader. První umělý radionuklid byl připraven ozařováním hliníku částicemi α (I. a F. Joliot-Curie, 1934).

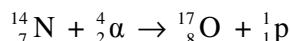


¹ Jádra sudosudá jsou jádra se sudým počtem protonů a současně se sudým počtem neutronů.

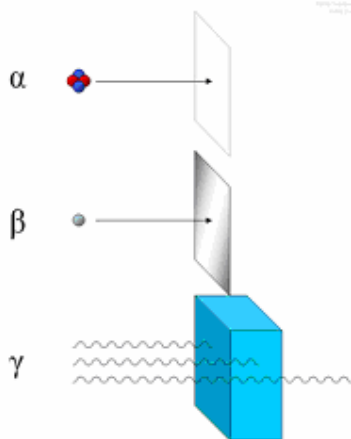
Vznikající fosfor je radioaktivní a při jeho přeměně se uvolňují pozitrony². Vznikají v atomovém jádru v okamžiku jaderné přeměny z protonů, které se tak mění na neutrony.



Uvedená přeměna Al na P je příkladem jednoduché jaderné reakce, tj. interakce atomového jádra s jiným jádrem (nebo miročásticí), při níž vzniká jedno nebo více nových jader a často také jedna nebo několik mikročastic. První umělá jaderná reakce byla pozorována při ozařování nuklidu ${}_{7}^{14}\text{N}$ částicemi α (E. Rutherford, 1919).



Radioaktivní záření způsobuje ionizaci (tj. zvýšený vznik iontů) prostředí, kterým prochází. Proto je označováno také jako záření ionizující.



Obr. 3: Alfa radiace se sestává z jader hélia a je rychle se zastavuje u listu papíru. Radiace beta se sestává z elektronů a je zastavena talířem hliníku. Radiace gama je nakonec absorbována, zatímco pronikne hustým materiálem.

<http://ionizing-radiace.navajo.cz/>

Záření alfa je ionizující záření tvořené rychle letícími částicemi alfa (jádra helia): ${}_{2}^4\alpha$, neboli ${}_{2}^4\text{He}^{2+}$. Zdrojem záření alfa jsou těžké radionuklidy, např. ${}^{241}\text{Am}$ nebo ${}^{226}\text{Ra}$.

Záření alfa má čárové spektrum. To znamená, že každý radionuklid emituje částice alfa pouze o určitých energiích. Počáteční energie částic alfa při opouštění jádra činí jednotky megaelektrovoltů (MeV^3), což odpovídá počátečním rychlostem řádově 10^7 m s^{-1} .

Částice alfa nesou dva kladné elementární náboje a jejich nukleonové číslo je 4. Díky své poměrně velké hmotnosti není alfa záření příliš pronikavé a jeho dosah je relativně malý. Ve vzduchu činí jen několik centimetrů, ve vodě nebo tkáni jen zlomky milimetrů. Ochrana před alfa částicemi nepředstavuje tedy větší problém. Jako ochrana před alfa zářením stačí brýle a rukavice.

Ionizační schopnosti záření alfa: Při průchodu zředěným plynem po srážce s molekulou plynu odtrhne z ní elektron, který se ihned zachytí na další molekule plynu. Tím vzniknou dva ionty, jeden kladně a druhý záporně nabitý.

² Pozitron – mikročástice lišící se od elektronu pouze opačným znaménkem elektrického náboje.

³ $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 1 \text{ V} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Záření beta je tvořeno rychle letícími elektrony: ${}_{0}^{-1}\beta$, neboli ${}_{0}^{-1}e^{-}$ nebo pozitrony ${}_{0}^{+1}\beta$ a ${}_{0}^{+1}e^{+}$. Vzniká při přeměně mnoha radionuklidů, např. ${}^{32}\text{P}$, ${}^{90}\text{Sr}$. Zde je nutno připomenout, že radioaktivita je záležitostí jádra atomu, které však elektrony nebo pozitrony neobsahuje. Uvedené částice beta tedy musejí při jaderném ději vznikat přímo v jádře atomu. Děje se to některým z následujících způsobů:

- a) u zářičů β^{-} : $n \rightarrow p^{+} + e^{-} + \nu_{e}^{-}$ ν_{e}^{-} elektronové antineutrino
 ${}_{15}^{32}\text{P} \rightarrow {}_{16}^{32}\text{S} + {}_{-1}^{0}e$
- b) u zářičů β^{+} : $p^{+} \rightarrow n + e^{+} + \nu_{e}^{+}$ ν_{e}^{+} elektronové neutrino
 ${}_{6}^{11}\text{C} \rightarrow {}_{5}^{11}\text{B} + {}_{+1}^{0}e$
- c) u zářičů EZ (elektronový záchyt): $p^{+} + e^{-} \rightarrow n + \nu_{e}^{-}$
 ${}_{4}^{7}\text{Be} + {}_{-1}^{0}e \rightarrow {}_{3}^{7}\text{Li}$

Elektron a antineutrino, resp. pozitron a neutrino jsou z jádra vymrštěny, přičemž součet jejich kinetických energií je pro daný zářič (tj. radionuklid) konstantní. Záření beta tedy obsahuje částice beta s energií od nuly až po určitou maximální hodnotu E_{\max} (má tedy spojité spektrum). Hodnoty E_{\max} u běžně používaných radionuklidů činí $10^4 - 10^6$ eV.

Ve srovnání se zářením alfa jsou částice beta mnohem lehčí a pohybují se proto při stejné energii mnohem rychleji a daleko méně ionizují prostředí, kterým procházejí. Záření beta má proto daleko větší dosah v prostředí. Např. záření beta s $E_{\max} = 2$ MeV má dosah ve vzduchu kolem 8 m, ve vodě přibližně 1 cm a v hliníku asi 4 mm. Jako ochranu před beta zářením používáme plexisklové a skleněné desky.

Záření gama je elektromagnetické záření (proud fotonů), obvykle jaderného původu. Vzniká při radioaktivní přeměně řady radionuklidů, často současně se zářením alfa nebo beta. K nejčastěji používaným γ -zářičům patří ${}^{60}\text{Co}$ a ${}^{137}\text{Cs}$.

Záření gama má čárové spektrum – daný radionuklid tedy emituje pouze fotony s určitými energiemi, které jsou pro jeho přeměnu charakteristické. Gama záření se podobá rentgenovým paprskům a má krátkou vlnovou délku ($10^{-10} - 10^{-13}$ m).

Chování radioaktivních paprsků v elektrickém a magnetickém poli

Záření gama není elektrickým ani magnetickým polem ovlivňováno (chová se vůči nim stejně jako světlo).

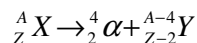
Záření alfa a beta je elektrickým i magnetickým polem ovlivňováno, a to podle pravidel pro chování elektricky nabitých částic:

- a) chování v elektrickém poli: Obecně platí, že částice s opačným elektrickým nábojem se přitahují, se stejným elektrickým nábojem se odpuzují. Záření alfa, jehož částice mají kladný náboj, bude proto přitahováno k zápornému pólu kondenzátoru.
- b) chování v magnetickém poli: Na elektricky nabitě částice s nábojem Q pohybující se v magnetickém poli o intenzitě B působí Lorentzova síla. Směr Lorentzovy síly určíme například pomocí pravidla pravé ruky: Umístíme-li pravou ruku tak, aby prsty ukazovaly původní směr pohybu elektricky nabitě částice a vektor magnetické indukce vstupoval do hřbetu ruky a vystupoval dlaní ven, pak palec ukáže směr, kterým se vychýlí kladně nabitý pohybující se elektrický náboj. Záporně nabitá částice se vychýlí na stranu opačnou.

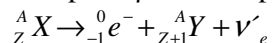
Posuvové zákony

Posuvové zákony formulovali Soddy, Fajans a Russel.

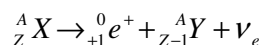
- 1) Vyzáří-li jádro částici alfa, klesne počet protonů v jádře o 2 a vznikne nový atom, stojící v periodické soustavě o dvě místa vlevo od atomu původního. Počet nukleonů klesne o 4.



- 2) Při rozpadu β^- vzroste protonové číslo o jednotku, počet nukleonů zůstane zachován:



Při rozpadu β^+ a při elektronovém záchytu klesne protonové číslo o jednotku, počet nukleonů zůstane zachován:



- 3) Zářením gama se složení jádra nemění.

Poznámka:

Obecně platí, že součet protonových čísel všech částic na levé straně rovnice vyjadřující libovolný jaderný děj se musí rovnat součtu protonových čísel všech částic na pravé straně této rovnice. Totéž musí platit pro čísla nukleonová.

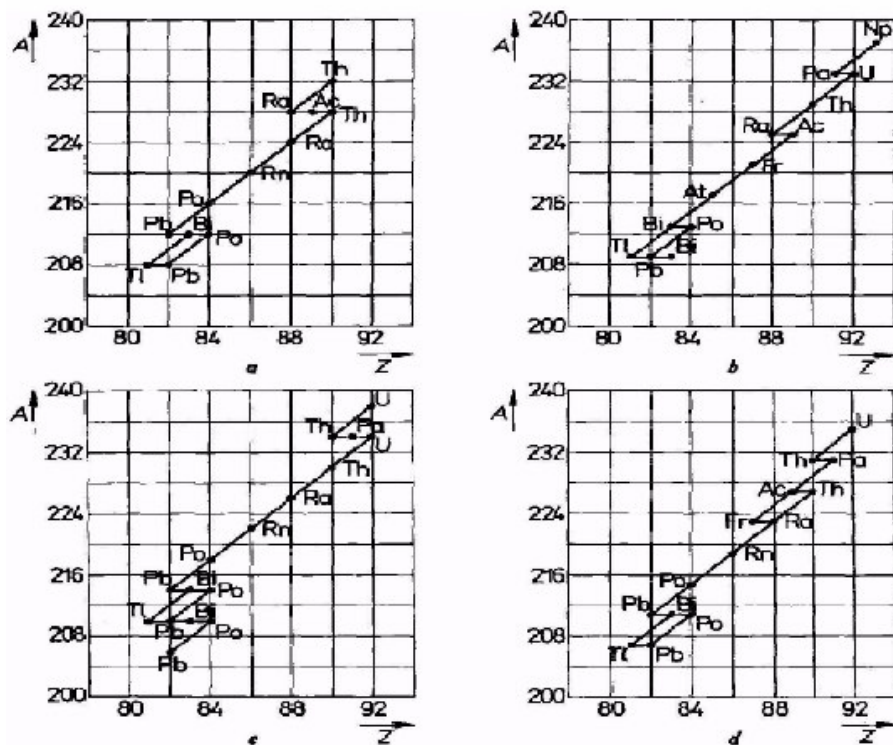
Radioaktivní rozpadové řady

Rozpadem radioaktivního jádra vzniká jiné jádro. Některá takto vzniklá jádra mohou být radioaktivní a jejich rozpadem pak vznikají další jádra, která zase mohou být radioaktivní. Nestálost vznikajících radioaktivních jader umožňuje vznik tzv. radioaktivních rozpadových řad. Pokud radioaktivním rozpadem vznikne stabilní jádro, rozpadová řada se ukončí. Jsou známy čtyři řady. Jejich charakteristika je v následující tabulce:

nukleonové číslo (dělitelnost čtyřmi)	název řady	mateřský prvek	poločas (roky)	konečný prvek
$4n$	thoriová	${}^{236}_{92}U$	$1,39 \cdot 10^{10}$	${}^{208}_{82}Pb$
$4n+1$	neptuniová ⁵	${}^{241}_{93}Pu$	$2,55 \cdot 10^6$	${}^{209}_{83}Bi$
$4n+2$	uranová (uran-radiová)	${}^{238}_{92}U$	$4,51 \cdot 10^9$	${}^{206}_{82}Pb$
$4n+3$	aktiniová (uran-aktiniová)	${}^{235}_{92}U$	$7,07 \cdot 10^8$	${}^{207}_{82}Pb$

⁴ n je celé číslo

⁵ Neptuniová řada byla odvozená od uměle připraveného transuranu neptunia ${}^{237}_{93}Np$.



Obr. 4: Radioaktivní rozpadové řady: a – thoriová, b – neptuniová, c – uranová, d - aktiniová

Důvod, proč radioaktivní rozpadové řady musejí být právě čtyři, je v tom, že vyzářením částice alfa se nukleonové číslo jádra snižuje o 4, zatímco při ostatních druzích radioaktivního rozpadu se nukleonové číslo nemění.

Rychlost přeměny radioaktivních atomů

Rychlost přeměny radioaktivních atomů se řídí exponenciálním zákonem spontánních radioaktivních přeměn:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad , \text{ kde}$$

N_0počet nerozpadlých jader sledovaného izotopu v čase $t = 0$ (na počátku měření)

N počet nerozpadlých jader sledovaného izotopu v libovolném čase $t > 0$

λ rozpadová konstanta

t čas od začátku měření

Místo rozpadové konstanty λ se v literatuře mnohem častěji používá tzv. poločas rozpadu τ , což je doba, za kterou se rozpadne polovina původního počtu radioaktivních jader. Převod mezi rozpadovou konstantou a poločasem rozpadu si odvodíme takto:

Jestliže po čase t rovném poločas τ (tedy $t = \tau$) zůstává ve vzorku polovina původního počtu (N_0) radioaktivních jader (tedy $N = \frac{N_0}{2}$), bude po dosazení těchto podmínek do exponencionálního zákona spontánních radioaktivních přeměn platit:

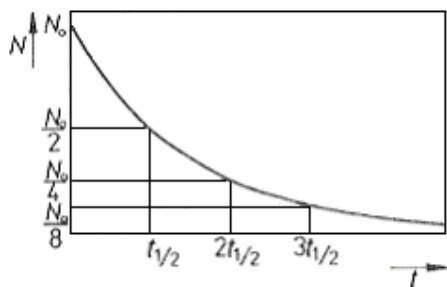
$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda t}$$

úpravami: $\frac{1}{2} = e^{-\lambda t}$

$$\ln \frac{1}{2} = -\lambda t$$

$$\ln 2 = \lambda t$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{\tau}$$



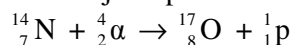
Obr. 5: časová závislost počtu nerozpadlých jader ve vzorku

Jaderné reakce

K přeměně atomového jádra nemusí docházet pouze jeho samovolným rozpadem, nýbrž i jadernou reakcí. Jadernou reakcí rozumíme přeměnu atomového jádra vyvolanou zasažením částic buď z přirozeného zdroje (z radioaktivního zářiče), nebo ze zdroje umělého (z urychlovače částic). Jaderné přeměny můžeme rozdělit na přeměny prosté a na štěpné reakce.

Prosté přeměny (transmutace)

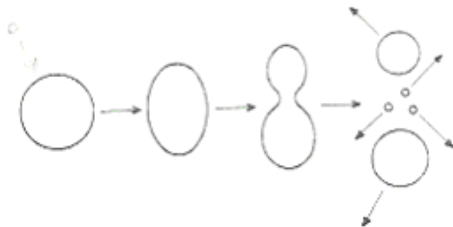
Při prostých přeměnách uvolňuje bombardované jádro jednu nebo několik lehkých částic (protonů, neutronů, elektronů) a vzniká nové jádro, s protonovým a nukleonovým číslem jen málo odlišným od jádra původního. První umělá jaderná reakce byla pozorována E. Rutherfordem v roce 1919. Rutherford zjistil, že při bombardování dusíku částicemi alfa vzniká kyslík a uvolňuje se proton:



Při studiích transmutací se ukázalo, že v mnohých případech je vzniklý nuklid nestálý, v přírodních prvcích se nevyskytuje a samovolně se rozpadá. Tento jev se nazývá umělá radioaktivita. O její objev se zasloužili manželé I. a F. Joliot-Curieovi.

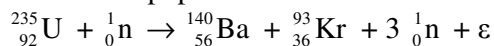
Štěpné reakce

O objev štěpných reakcí se zasloužili Hahn a Strassmann (1939). Jako první jaderná reakce tohoto typu bylo uskutečněno rozštěpení atomového jádra u ranu na dvě částice přibližně stejně těžké.

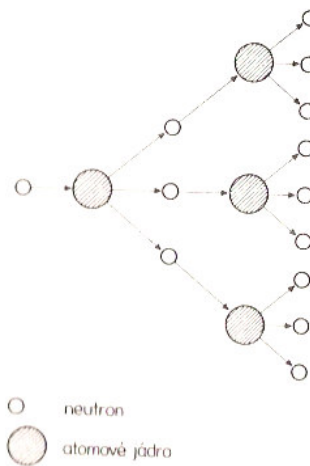


Obr. 6: Schéma mechanizmu štěpení jádra pomocí kapkového modelu. Po zachycení neutronu se původně kulovité jádro protáhne. Vzdálení protonů tak silně odpudivé elektrostatické síly, že je silné jaderné síly neutronů již nestačí vykompenzovat a jádro se rozpadne na tzv. štěpné úlomky zpravidla nestejně velikosti. Protože původní jádro mělo větší poměr počtu neutronů a protonů, než je u prvků lehčích, musí se nově vzniklá jádra zbavit přebytečných neutronů jejich okamžitou emisí.

Štěpnou reakci lze popsat tímto schématem:



Při rozštěpení jádra uranu se uvolní velké množství energie a další neutrony. Ty mohou za vhodných podmínek vyvolat další štěpení, takže reakce začne probíhat rozvětveným řetězovým mechanismem, při němž počet štěpení lavinově vzrůstá. Ve velmi krátkém časovém intervalu se rozštěpí velký počet atomových jader, a tím se uvolní najednou velké množství energie. Jestliže rozvětřování reakčního řetězce u takového typu reakcí není vhodným způsobem udržováno v patřičných mezích, proběhne štěpení uranu nebo jiného prvku obdobných vlastností explozivně. Takováto řetězová reakce je podstatou atomových explozí. Při využívání jaderných reakcí jako stálého zdroje energie je ovšem třeba udržovat řetězovou reakci v požadovaných mezích tak, aby se počet uvolňovaných neutronů od určitého okamžiku dále nezvětšoval. Takovýto řízený průběh jaderných reakcí se uskutečňuje v zařízeních zvaných atomové reaktory. Reaktor produkuje při svém provozu převážně tepelnou energii, kterou lze využít.



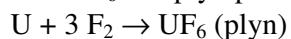
Obr. 7: Schéma lavinového štěpení atomových jader

K štěpné reakci lze použít pouze izotop uranu ${}^{235}\text{U}$ (kterého je v přírodě jen 0,75% z celkového množství uranu), zatímco ${}^{238}\text{U}$ (99,25% přírodního uranu) štěpné reakci nepodléhá (vede k emisi záření beta, při níž se uran 238 mění v těžší nuklidy – neptunium a plutonium). Pro průmyslové využití štěpné reakce je tedy nutno přírodní uran obohatit složkou ${}^{235}\text{U}$.

Princip obohacování uranu:

Uran (pevná látka) je převeden na plynný UF_6 . Dále je využito skutečnosti, že molekuly ${}^{235}\text{UF}_6$ jsou lehčí než molekuly ${}^{238}\text{UF}_6$, takže molekuly ${}^{235}\text{UF}_6$ rychleji (a tedy za

daný čas ve větším množství) pronikají pórovitou přepážkou. Plyn za přepážkou obsahuje tedy více $^{235}\text{UF}_6$ než plyn před přepážkou. Říkáme, že byl o složku $^{235}\text{UF}_6$ obohacen.



$$\begin{array}{l} \swarrow \quad \searrow \\ ^{235}\text{UF}_6 \quad ^{238}\text{UF}_6 \\ E_{k1} = E_{k2} \\ \frac{1}{2} m_1 v_1^2 = \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \\ \frac{m_1}{m_2} = \frac{v_2^2}{v_1^2} \\ \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} = \frac{v_2}{v_1} \end{array}$$

E_{k1} kinetická energie molekuly $^{235}\text{UF}_6$

E_{k2} kinetická energie molekuly $^{238}\text{UF}_6$

m_1 hmotnost molekuly $^{235}\text{UF}_6$

m_2 hmotnost molekuly $^{238}\text{UF}_6$

v_1 rychlost molekuly $^{235}\text{UF}_6$

v_2 rychlost molekuly $^{238}\text{UF}_6$

Ochota různě těžkých molekul pronikat pórovitou přepážkou je popsána Grahamovým zákonem:

$$\sqrt{\frac{M_1}{M_2}} = \frac{v_2}{v_1}$$

M_1 molární hmotnost molekuly 1

M_2 molární hmotnost molekuly 2

v_1 rychlost molekuly 1

v_2 rychlost molekuly 2

Termonukleární reakce

Termonukleární reakce probíhají při teplotách vyšších než 10^6 °C. Jsou zdrojem zářivé energie Slunce a hvězd. Podobná teplota je i v centru atomového výbuchu. Vhodnou kombinací termonukleárního paliva s atomovou náloží lze realizovat vodíkovou bombu, která je mnohem účinnější než bomba atomová.

Značení radioaktivity



a



b

Obr. 8: a - trefoil symbol je používán pro radioaktivní látku, b - ozařovací opatrné znamení

Příklady využití radioaktivity

vlastnost radioaktivního záření	využití
intenzita radioaktivního záření klesá s časem podle exponenciálního zákona	určení stáří vzorků obsahujících radionuklid - jaderná chronologie
záření beta a gama prostupuje materiálem a je tedy detegovatelné i za neprůhlednou přepážkou	radioaktivní značení, diagnostická gamagrafie
záření, které prostupuje materiálem, prostupuje různými druhy materiálů různě intenzivně	defektoskopie (hledání závad materiálů), rentgenování
velká dávka radioaktivního záření způsobuje vážné poškození až smrt živých organismů	gama záření se používá pro sterilizaci obvazového materiálu apod.
nemocné buňky bývají radioaktivním zářením více poškozovány než buňky zdravé	léčba zhoubných nádorů ozařováním (^{60}Co , ^{137}Cs , ...)

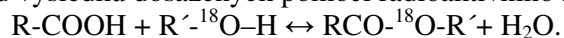
Jaderná chronologie

Uhlíková metoda: z poměru obsahu $^{14}_6\text{C}$: $^{12}_6\text{C}$ ve zkoumaném objektu se určí stáří různých archeologických a paleontologických objektů mladších než 60000 let.

Radioaktivní značení

Radioaktivní značení sledovaných objektů (umožní měření výšky hladiny kapalin v neprůhledných uzavřených nádobách, značkování drobného hmyzu při sledování jeho pohybu, studium mechanismu chemických reakcí, značení DNA při experimentech v molekulární biologii,).

Příklad výsledků dosažených pomocí radioaktivního značení:



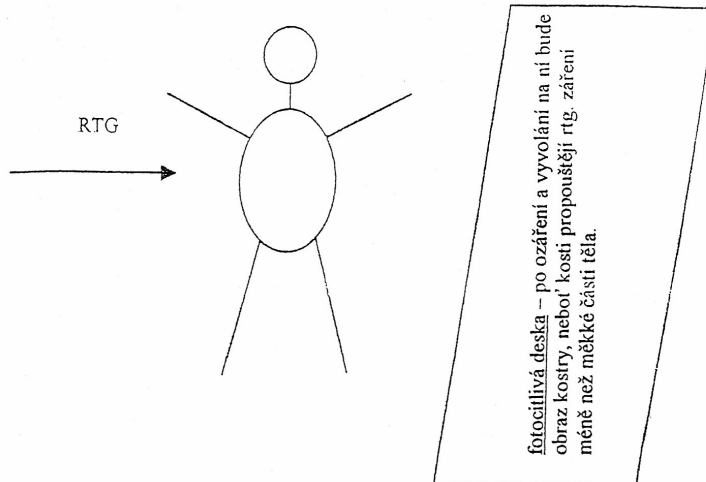
To znamená, že při esterifikaci (reakci karboxylové kyseliny s alkoholem za vzniku esteru a vody) se karboxylová kyselina chová jako báze, neboť odštěpuje skupinu OH^- , zatímco alkohol se chová jako kyselina, neboť odštěpuje kation H^+ , přičemž zbytek jeho molekuly, tj. $\text{R}'\text{-}^{18}\text{O}^-$ se spojuje se zbytkem karboxylové kyseliny na ester.

Diagnostická gamagrafie

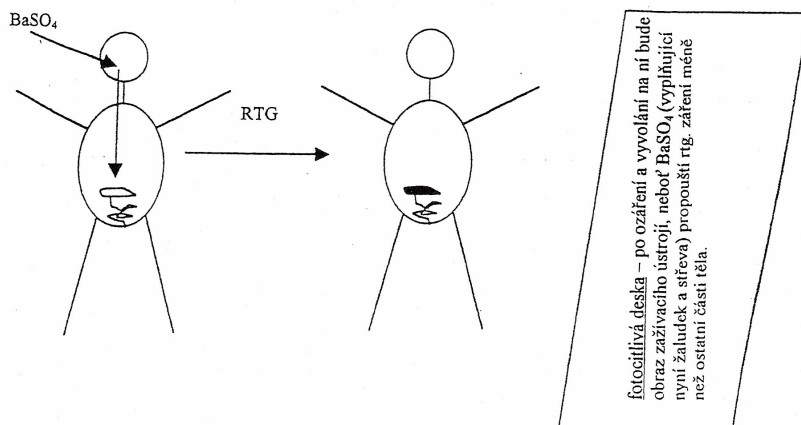
Diagnostická gamagrafie je lékařská diagnostická metoda založená na skutečnosti, že gama záření (stejně jako viditelné a jako rentgenové záření) vyvolává chemické změny na fotocitlivých vrstvách. Tohoto jevu je možno využít k získání snímků, nazývaných radiogramy (při použití rentgenového nebo gama záření), při použití viditelného světla vzniknou fotografie.

1) princip rentgenování

- a) Princip získávání rentgenových snímků kostry (klasické rentgenování):

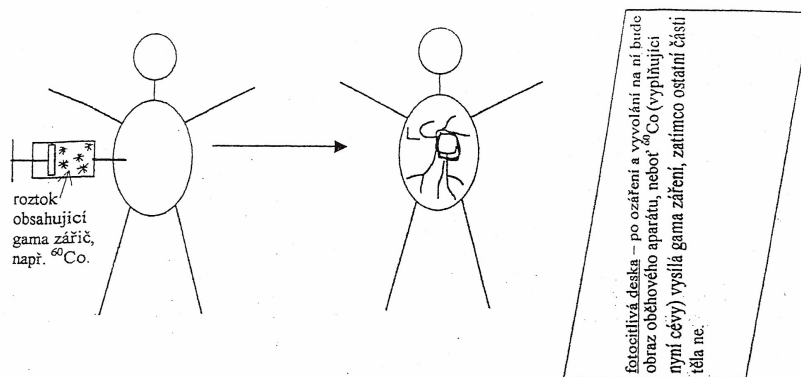


b) Princip získávání rentgenových snímků zaživacího ústrojí (klasické rentgenování):



2) Princip diagnostické gamagrafie

Žádným z obou uvedených způsobů však nezískáme obraz krevního oběhu (nelze jej naplnit nerozpustným tuhým BaSO₄, který je kontrastní látkou pro rentgenování žaludku a střev). Pro získání obrazu krevního oběhu však můžeme požit radioaktivní značení (diagnostická gamagrafie):



Defektoskopie materiálů

Defektoskopie je metoda kontroly materiálů a výrobků prozařováním paprsky gama. Představuje jednu z nejrozsáhlejších oblastí praktického využití radioizotopů v průmyslu a je jinými prostředky nenahraditelná. Výhoda defektoskopie gama proti rentgenovému prozařování je v tom, že gama záření je pronikavější a tím je větší hloubka kontroly.

Modely atomů

Antické představy

V 5. století před naším letopočtem řečtí filosofové (Demokritos a Leukippos) vyslovili názor, že hmota se skládá z dále nedělitelných částíček, z atomů. Tento názor pak po dlouhá staletí převládal.

Daltonova atomová teorie

John Dalton je považován za zakladatele novodobé atomové teorie.

Daltonova atomová hypotéza:

Na základě rozboru základních chemických zákonů vyslovil Dalton domněnku, že látky se skládají ze základních stavebních částic – **atomů**. Zároveň postuloval základní vlastnosti atomů, čímž položil základy atomové teorie. Daltonovy představy o atomární struktuře látky umožnily objasnit pozorované chemické zákonitosti a staly se východiskem pro objasnění dalších experimentálních skutečností zejména z oblasti chemie a fyziky.



John Dalton (1766 - 1844)
http://en.wikipedia.org/wiki/John_Dalton

Základní postuláty Daltonovy atomové teorie:

- prvky se skládají z velmi malých dále nedělitelných částic – atomů,
- atomy téhož prvku jsou stejné, atomy různých prvků se liší hmotností, velikostí a dalšími vlastnostmi,
- v průběhu chemických dějů se atomy spojují, oddělují nebo přeskupují, přičemž ale nemohou vznikat nebo zanikat,
- slučováním dvou či více prvků vznikají chemické sloučeniny, slučování probíhá jako spojování celistvých počtů atomů těchto prvků.

Tyto představy později doplnil Avogadro o pojem molekuly.

Dle současných poznatků je nutno představy původní Daltonovy teorie poněkud korigovat a doplnit. Nedělitelnost atomu je nutno omezit pouze na chemické děje, přičemž neměnné zůstává pouze jádro atomu, které atom identifikuje. Hmotnost atomů daného prvku může být různá (viz izotopy).

Thomsonův model

Roku 1897 objevil elektron. Objev ho vedl až k formulaci modelu atomu, který zveřejnil roku 1903.

Thomsonovy představy o struktuře atomu můžeme dnes formulovat asi takto:

Hlavní část hmotnosti atomu představuje látka s kladným elektrickým nábojem. Hmotnost a kladný elektrický náboj jsou spojitě rozloženy v celém objemu atomu.



Sir Joseph John Thomson (1856 - 1940)
http://en.wikipedia.org/wiki/Sir_Joseph_John_Thomson

Velmi lehké elektrony jsou umístěny uvnitř kladně nabitě látky v rovnovážných polohách.

Rutherfordův model

V roce 1911 provedl angličan Rutherford významný pokus, při kterém zjistil, že atom je dutý a prázdný, ale uvnitř je nepatrné malé jádro.

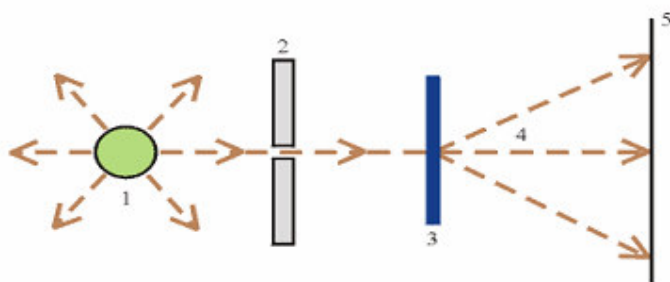


Ernest Rutherford (1871 - 1937)

http://en.wikipedia.org/wiki/Ernest_Rutherford%2C_1st_Baron_Rutherford_of_Nelson

Rutherfordův pokus:

Roku 1909 zkoumali na Rutherfordův návrh jeho asistenti Geiger a Marsden průchod tzv. paprsků alfa (viz záření alfa) kovovou fólií. Jednalo se o proud částic alfa, které byly emitovány zářičem při radioaktivním rozpadu. Pomocí kolimátoru¹ byl vytvořen úzký svazek



Obr. 9: 1 – radioizotopový zdroj částic alfa, 2 – olovený kolimátor pro vymezení úzkého svazku částic, 3 – kovová fólie, 4 – rozptýlené částice alfa, 5 – scintilační stínítko pro detekci částic alfa.

částic alfa, které dopadaly na tenkou kovovou fólii. Pomocí scintilačního stínítka, na kterém se po dopadu částice objeví záblesk, bylo zjišťováno (počítáním záblesků), kolik částic fólií projde. Bylo pozorováno, že většina částic prochází fólií poměrně snadno. Později bylo zjištěno, že menší počet částic se značně odchyluje od původního směru letu nebo se dokonce odráží zpět před fólií, což bylo v rozporu

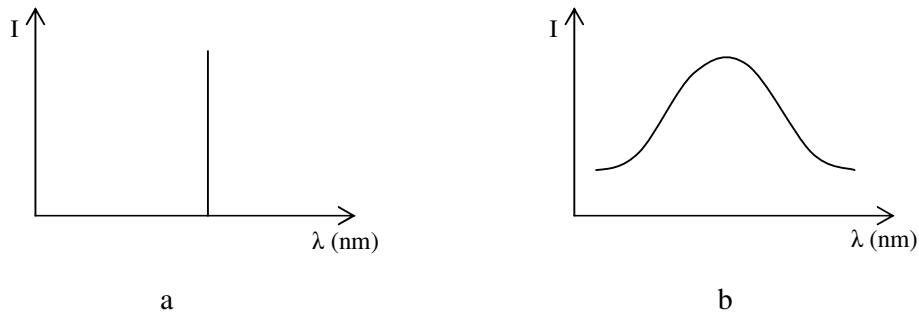
s představami Thomsonova modelu atomu, dle kterého kladně nabitá část atomu měla být rozprostřena rovnoměrně v jeho objemu.

Výsledky Rutherfordova experimentu bylo možné objasnit na základě představy, podle níž je podstatná část hmoty atomu soustředěna v kladně nabitém *atomovém jádře*, tj. v centrální oblasti.

V roce 1913 pak vystoupil s planetárním modelem atomu – atom se skládá z jádra a obalu. V jádře je soustředěna veškerá hmotnost, v obalu obíhají elektrony podobně jako planety kolem Slunce. Poloměr kruhových drah je určen pouze podmínkou rovnosti dostředivé síly (tj. elektrické přitahování jádra a elektronu) a dostředivé síly (vyzařování elektromagnetického záření) \Rightarrow poloměr drah nebyl určen, mohl být libovolný. Atom je elektricky neutrální, protože kladný náboj jádra kompenzuje celkový záporný náboj elektronů.

Rutherford nedokázal vysvětlit stabilitu atomu ani čárový charakter atomových spekter.

¹ Kolimátor je soustava stínítek sloužící k vymezení rovnoběžného svazku částic.



Obr. 10: a - čárové spektrum (atomy – emise), b - pásové spektrum (molekuly), I – proud, λ – vlnová délka

Rutherfordův model je vzhledem k uvedeným nedostatkům jakožto model popisující dynamiku atomu nesprávný, jako model vnitřní struktury atomu však zůstává v platnosti.

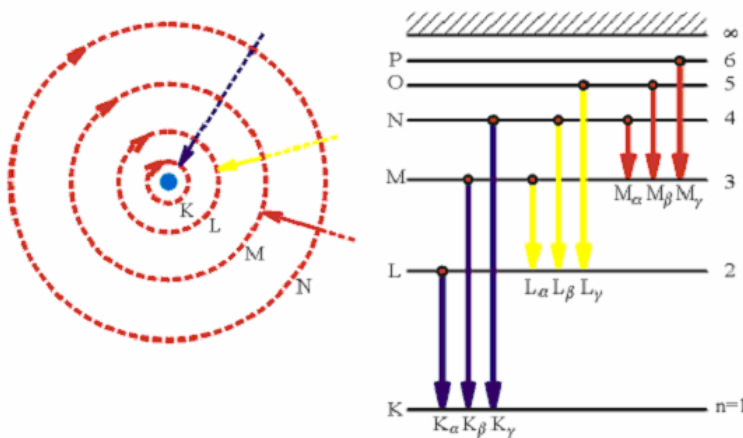
Bohrův model

Tento model atomu vychází z představ Rutherfordova modelu atomu a pojmů klasické mechaniky. Aby Bohr mohl odstranit hlavní nedostatky Rutherfordova modelu, musel ovšem postulovat platnost tzv. **kvantovací podmínky**, kterou nebylo možno získat ze základních zákonů klasické fyziky. Bohr v roce 1913 navrhuje svůj model atomu vodíku. Model je použitelný i pro tzv. vodíku podobné ionty (pro atomy a ionty s jedním elektronem, př. H, He⁺, Li²⁺). Neosvědčil se při výkladu chemické vazby.

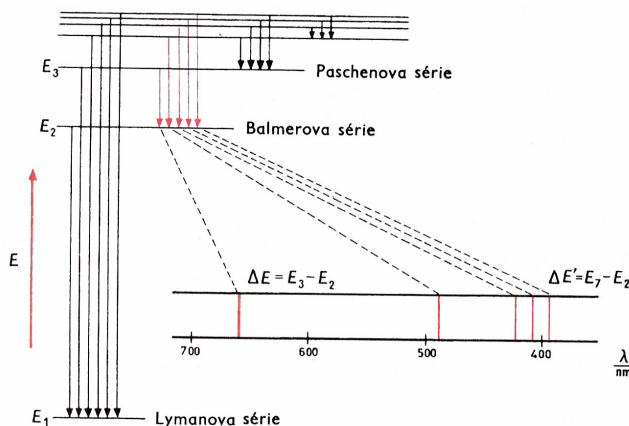


Niels Henrik David Bohr
(1885 - 1962)
<http://en.wikipedia.org/wiki/Bohr>

Bohr předpokládal, že se elektrony pohybují po stacionárních drahách (tj. po drahách s konstantní energií, což jsou kružnice o určitém poloměru). Moment hybnosti elektronu na těchto drahách (orbitalech) je roven celistvému násobku $\frac{h}{2\pi}$ ($2\pi m_e v r = n h$). Při tvorbě své teorie vycházel Bohr z Planckovy kvantové teorie (1900) a z pokusně získaných spekter. Usoudil, že i energie elektronů je kvantována, tzn. může se měnit pouze po určitých dávkách – kvantech, a to při přechodu z jedné stacionární dráhy na druhou. Vystihl základní vlastnost elektronu v atomu – schopnost existovat jen ve stavech s určitou energií a tuto energii měnit pouze ve skocích, nikoli spojitě.



Obr. 11: Bohrov model atomu. Vlevo jsou znázorněny kruhové dráhy elektronu. Vpravo jsou jim odpovídající hladiny energie (energetické spektrum). Na obou schématech jsou znázorněny šipkami i přechody atomů odpovídající spektrálním čarám. Rozlišujeme série čar: K neboli Lymanovu (modře), L neboli Balmerovu (žlutě), M neboli Pashenovu (červeně) a další.



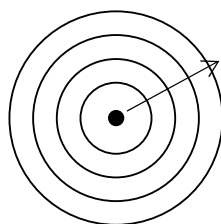
Obr. 12: Souvislost hladin energie elektronu v atomu vodíku s čarami viditelného světla. Vlnová délka elektromagnetického vlnění souvisí s jeho frekvencí vztahem $c = \lambda \nu$, kde c je rychlost vlnění.

Bohrovy postuláty

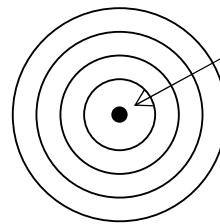
Elektrony se mohou pohybovat jen po zcela určitých drahách, elektron na takové dráze má zcela určitou energii \Rightarrow je na určité tzv. **energetické hladině**. Elektron, který se pohybuje po jedné dráze, nepřijímá ani nevyzařuje energii.

Počítá rozměry drah, pro které je splněna **kvantovací podmínka**: $2 \pi m_e r v = n h$, kde m_e je hmotnost elektronu, r je poloměr kruhové dráhy a v je rychlost elektronu; veličina n se označuje jako kvantové číslo ($n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$) a h je Planckova konstanta.

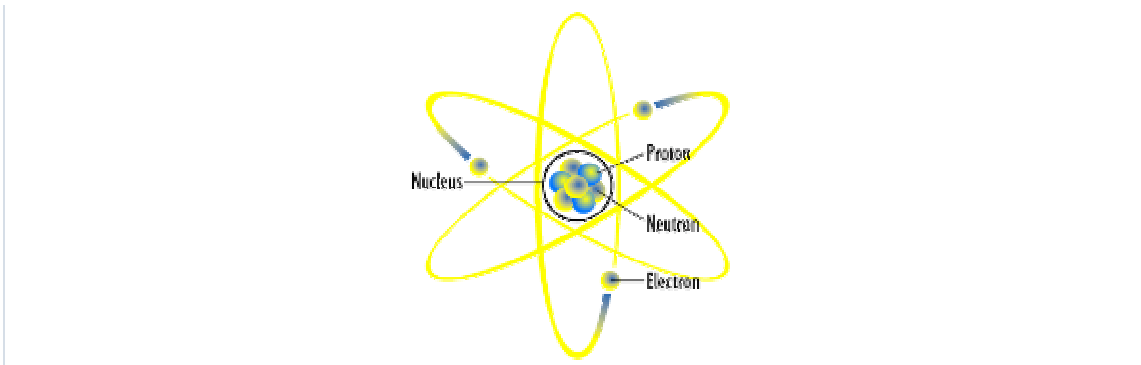
ΔE – při přechodu z dráhy o energii E_1 na dráhu s energií E_2 atom vyzáří nebo přijme energii o velikosti $\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{h c}{\lambda}$



e^- energii přijímá



e^- energii vyzařuje



Obr. 13: Stylizovaný Bohrov model-jako reprezentace atomu lithia.

Nedostatky Bohrova modelu atomu

Bohrův model atomu, přestože dává principiálně správné výsledky pro energetické spektrum (totožné s řešením [Schödingerovy rovnice pro atom vodíku](#) v elektrostatickém přiblížení), je dnes již překonán. Posloužil jako jedno z východisek tehdy vznikající kvantové teorie, která popisuje stav systému (tedy i např. atomu) jiným způsobem, než to činila klasická mechanika. Podle této nové teorie je např. v případě atomu neudržitelná představa, že elektron obíhá po přesně určené dráze (trajektorii). Často se uvádí skutečnost, že Bohrov model atomu neobjasňuje jemnou strukturu spekter a že je obtížné jej zobecnit pro víceelektronové atomy. Tyto nedostatky ale nejsou hlavními důvody pro opuštění Bohrova modelu. První nedostatek se částečně podařilo odstranit s rozvojem kvantové teorie, která byla obecně platnou a logicky konstruovanou fyzikální teorií a ne pouze jednoúčelově zaměřeným modelem. Druhý nedostatek je obecným problémem v případě řešení úloh většího počtu vzájemně na sebe působících částic, ať už se jedná o oblast klasické, či kvantové fyziky (viz víceelektronové atomy).

Pro názornost je zobrazení elektronů na drahách vycházející z původních představ Bohrova modelu atomu stále používáno. Dnes je ale musíme chápat pouze jako schéma, které nás informuje o stavbě atomového obalu, nikoliv jako skutečný obraz reálného atomu. Vztah je tedy analogický vztahu skutečného elektrického obvodu a jeho schématu zakresleného [pomocí značek](#). Pro úspornost schématu se často nedodrжуje růst poloměru kvantové dráhy s druhou mocninou kvantového čísla n .

Vlnově-mechanický model

Vlnově-mechanický model atomu popisuje dnešní představy o stavbě atomu. Model je převážně matematický (jen obtížně se znázorňuje). Elektron je chápán jako vlnění. Kvantová mechanika popisuje stav částice, popř. systému částic, pomocí veličiny zvané **vlnová funkce** (amplituda pravděpodobnosti) ψ .

Podle současného stavu vědění je poloha elektronu v atomu popsána tzv. **Schrödingerovou rovnicí** (1926):

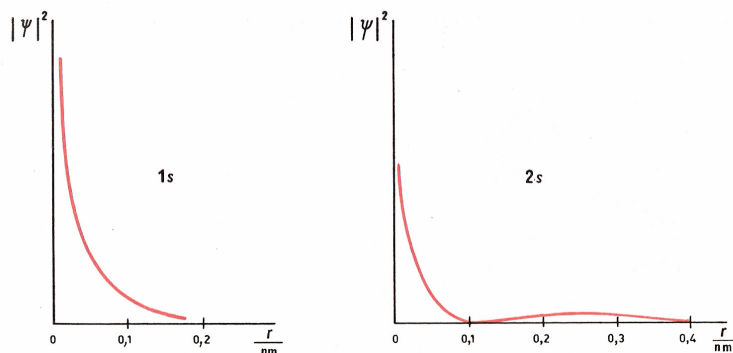
$$\hat{H} \psi = E \psi, \text{ kde}$$

\hat{H} tzv. Hamiltonův operátor,
 E celková energie elektronu,
 ψ vlnová funkce.

Hodnoty výrazu ψ^2 mají význam pravděpodobnosti výskytu elektronu v daném místě. Oblast, kde pravděpodobnost výskytu elektronu je větší než určitá zvolená hodnota (např. 95 %), nazýváme **orbital**.

Rozlišujeme:

- **atomové orbitály** (zkratka **AO**) jsou nejpravděpodobnější oblast výskytu elektronu v nevázaném atomu,
- **molekulové orbitály** (zkratka **MO**) jsou nejpravděpodobnější oblast výskytu elektronu v chemické vazbě



Obr. 14: Závislost hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu ve stavu 1 s a stavu 2 s v atomu vodíku na vzdálenosti od jádra atomu

Orbital je ohraničen tzv. **hraniční plochou**. Hraniční (mezní) plocha prochází body, v nichž má elektronová hustota v okolí atomového jádra určitou konstantní (předem zvolenou) hodnotu.

Uzlová rovina je taková rovina souměrnosti atomového orbitalu, kde je nulová elektronová hustota.

Elektronový obal atomu, atomové orbitaly, výstavba elektronového obalu, ionty

Elektronový obal atomu

Atomové orbitaly (AO)

Atomové orbitaly jsou místa s největší pravděpodobností, resp. s pravděpodobností větší než 95 % výskytu elektronu v jednotlivém atomu netvořícím vazbu. Vlastnosti AO byly zjištěny výpočtem ze Schrödingerovy rovnice. Plyne z ní, že vlnová funkce ψ závisí kromě prostorových souřadnic x, y, z také na celočíselných parametrech **n, l, m** (tyto parametry se nazývají **kvantová čísla**).

Kvantová čísla

hlavní kvantové číslo **n**

Elektron může v atomu nabývat jen některých hodnot energie. O jeho energii rozhoduje především hlavní kvantové číslo, částečně také vedlejší kvantové číslo.

Skupina všech orbitalů v atomu, které mají **stejně n** (energii mít stejnou nemusejí), se nazývá **elektronová vrstva**.

O elektronech v atomu, které mají **stejnou energii** (závisí na hlavním a vedlejším kvantovém čísle), říkáme, že **jsou na stejné energetické hladině**.

Značení vrstev:

- a) nejčastěji shodně s hodnotou n :
1, 2, 3, 4, ..., 7, ..., 11, 12, ...
- b) např. při rentgenové difrakci:
K, L, M, N, O, P, ...

vedlejší kvantové číslo **l**

Vedlejší kvantové číslo společně s hlavním kvantovým číslem přispívá k určení energie orbitalu a určuje tvar orbitalu.

Nabývá hodnot 0, 1, 2, 3, ..., $n-1$

Značení: s, p, d, f, g, h, i, ...

Orbitaly, které mají **stejně hlavní i vedlejší kvantové číslo**, jsou tzv. **degenerované orbitaly**.

Vlivem účinku silného magnetického nebo elektrického pole (i např. vlivem ligandů v koordinačních sloučeninách) se degenerované orbitaly mohou **energeticky rozštěpit**, tj. začít se mírně energeticky odlišovat.

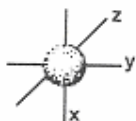
magnetické kvantové číslo **m**

Magnetické kvantové číslo určuje orientaci orbitalu v prostoru.

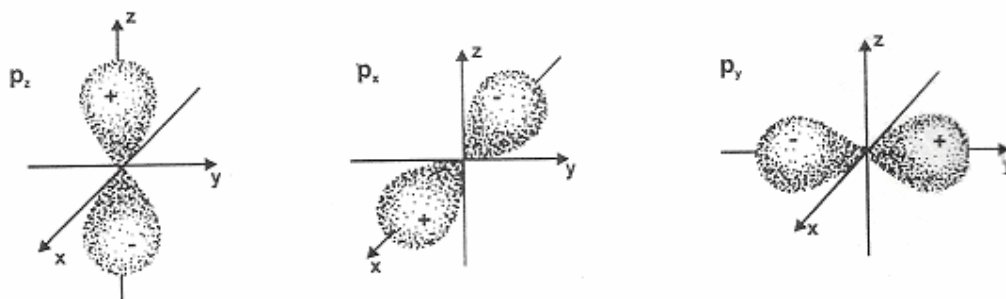
Značení: obvykle zapíšeme vedlejší kvantové číslo (označení písmenem) a k němu dolní index magnetické kvantové číslo (resp. specifikaci orientace v prostoru pomocí souřadnicových os).

Tvary orbitalů a jejich orientace v prostoru

s-orbitaly

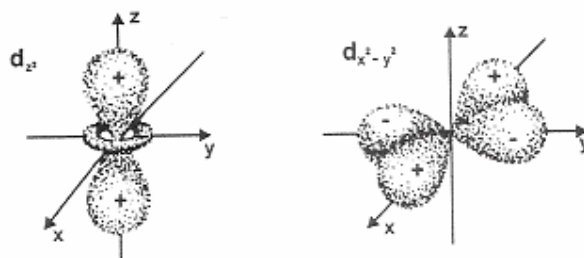


p-orbitaly

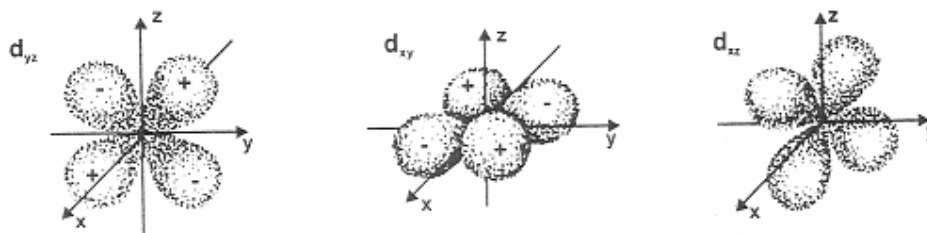


d-orbitaly

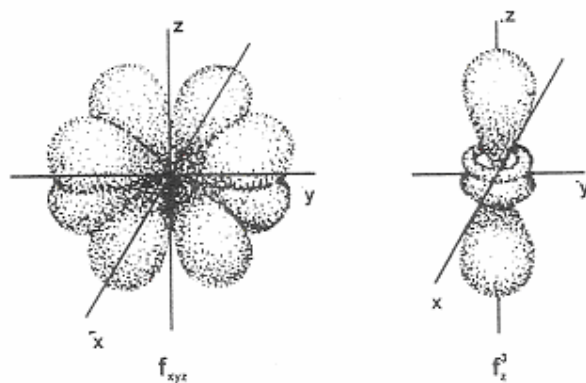
- orbitaly orientované ve směru souřadnicových os



- orbitaly orientované mezi souřadnicové osy



f-orbitaly



spinové kvantové číslo s

Spinové kvantové číslo popisuje pohyb elektronu v AO. Může nabývat hodnot $s = 1/2$, $s = -1/2$. Toto kvantové číslo nevyplývá z řešení Schrödingerovy rovnice a nepopisuje AO.

Výstavba elektronového obalu

Výstavbou elektronového obalu rozumíme soubor pravidel, podle kterých se postupně zaplňují elektrony do atomových orbitalů. Pomocí těchto pravidel odvozujeme tzv. **elektronovou konfiguraci** (umět!). Níže uvedená pravidla pro odvození elektronové konfigurace vyplynula z řešení Schrödingerovy rovnice.

Výstavbový princip:

Snahou každého atomu je nabýt elektronové konfigurace s co nejnižší energií. Orbitály se obsazují podle rostoucí energie v pořadí:

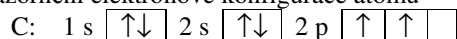
1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f
 5d 6p 7s 5f 6d 7p

Toto pořadí zcela koresponduje s uspořádáním prvků v periodickém systému. Výše uvedené pořadí orbitalů si tedy nemusíme pamatovat, pokud známe nebo máme k dispozici periodickou tabulku (U zkoušky bude vyžadováno odvození tohoto pořadí pomocí periodické tabulky prvků, pouze pamětní znalost nebude akceptována.)

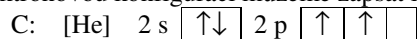
peri- oda	s-pr. ns	f-prvky (n-2)f	d-prvky (n-1)d	p-prvky np
1	1			
2	2			2
3	3			3
4	4		5	3
5	5		5	3
6	6	10	5	3
7	7	10	5	3

Příklad:

grafické znázornění elektronové konfigurace atomu



Elektronovou konfiguraci můžeme zapsat i zjednodušeně pomocí předchozího vzácného plynu



Pravidlo (n+l):

Orbitaly se zaplňují v pořadí rostoucí hodnoty součtu (n+l). Pokud je možno stejné hodnoty dosáhnout více způsoby,

např. 4p..... 4+1=5,
3d 3+2=5

obsazuje se napřed orbital s nižším n (v tomto případě orbital 3d).

Pauliho princip:

V atomu nemohou existovat dva elektrony, které by měly všechna 4 kvantová čísla shodná. Protože orbital je určen trojicí čísel n, l, m, musí se elektrony současně přítomné v témže orbitalu lišit hodnotou spinového kvantového čísla.

To může nabývat pouze dvou hodnot ($s = 1/2$, $s = -1/2$), takže v orbitalu mohou být nanejvýš 2 elektrony, které musejí mít opačný směr.

Hundovo pravidlo (= pravidlo maximální multiplicity):

Multiplicita:

$$M = 2|S| + 1, \text{ kde}$$

Mmultiplicita

S.....součet spinů všech elektronů v dané skupině degenerovaných orbitalů $S = \left| \sum s \right|$.

Příklad:

	↑	↑	↑		↑↓	↑			↑	↓	↓
S	$3 \cdot \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$				$2 \cdot \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$				$2 \cdot \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$		
M	$2 \cdot \frac{3}{2} + 1 = 4$				$2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$				$2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$		

Hundovo pravidlo:

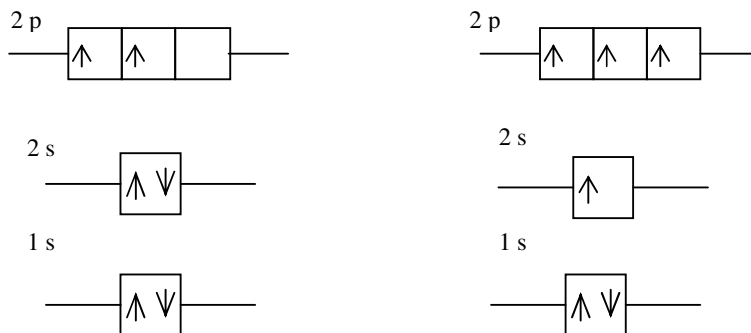
Elektrony se ve volném atomu rozdělují mezi degenerované orbitaly tak, aby multiplicita byla co nejvyšší. Z toho plyne, že **dříve, než dojde ke sdružování elektronů do párů s opačným (= antiparalelním) spinem, se degenerované orbitaly zaplní po jednom (nepárovém elektronu) se stejným spinem.**

Jsou-li obsazeny AO s co nejnižšími energiemi (tj. podle dříve uvedených pravidel), je atom v **základním stavu**. Pokud jeden nebo více elektronů přešlo do energeticky bohatších orbitalů (na vyšší elektronovou vrstvu), je atom v **excitovaném stavu**.

Pro vytváření kovalentních vazeb jsou důležité takové excitované stavy, které zvětší počet nespárovaných elektronů (viz hybridizace – bude probráno dále). Nespárované elektrony totiž mají možnost dát vznik kovalentní vazbě (kovalentní vazba je taková, u které každý z vazebných partnerů poskytl do vazby jeden elektron), zatímco spárované elektrony ne (mohou přispívat pouze ke vzniku donor-akceptorové vazby u koordinačních sloučenin a ke vzniku iontové vazby).

Příklad:

${}^6\text{C}$ základní stav excitovaný stav

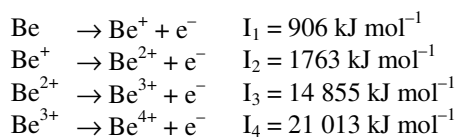


Vznik iontů

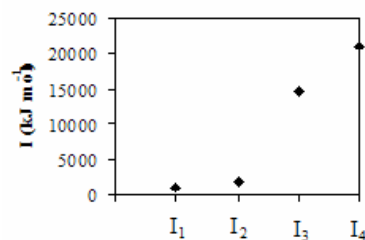
Kation vznikne, přijme-li atom tolik energie, až dojde k odtržení elektronu. Tato energie se nazývá **ionizační energie** a značí se **I**. Pokud se vztahuje na 1 mol atomů, je to tzv. molární ionizační energie a udává se např. v jednotkách J mol^{-1} .

Pokud se od elektricky neutrálního atomu odtrhuje první elektron, je dodána tzv. *první ionizační energie* I_1 , na odtržení druhého elektronu je potřebná *druhá ionizační energie* I_2 , na odtržení třetího elektronu *třetí ionizační energie* I_3 atd.

Příklad:



Daný prvek může mít nanejvýš tolik ionizačních energií, jaké má protonové číslo.



obrázek 2: Graf snadného vzniku Be^{2+} .

Anion vznikne, přijme-li atom elektron. Přitom se uvolní energie, kterou nazýváme **elektronová afinita**. Pokud se vztahuje na 1 mol atomů, je to tzv. molární elektronová afinita a udává se např. v jednotkách J mol^{-1} .

Elektronegativita je míra schopnosti atomu poutat elektron. Má více různých definic. Různě definované hodnoty elektronegativity jsou udávány v odlišných jednotkách. Autoři jednotlivých definic elektronegativity jsou např. Pauling, Mulliken, Sanderson, Allred Rochow, Allen.

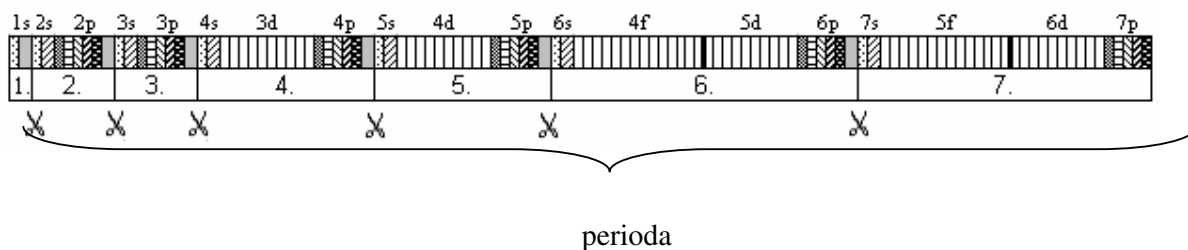
Pokud má prvek velkou elektronegativitu, silně poutá elektrony a snadno tvoří anionty (např. fluor). Pokud má prvek malou elektronegativitu, slabě poutá elektrony a snadno tvoří kationty (např. cesium).

Periodický zákon, periodická tabulka, periodicitá chemických a fyzikálních vlastností prvků

Periodický zákon a periodická tabulka

Na periodické soustavě prvků je pozoruhodné, že vznikla na konci 19. stol., tedy v době, kdy nebyla známa elektronová struktura atomu. Přesto, jak bylo řečeno ve stati o elektronové konfiguraci, je mezi elektronovou konfigurací a uspořádáním prvků v periodické soustavě prvků přímý vztah. Největší zásluhu na vytvoření periodické soustavy prvků mají současné nezávislé práce D. I. Mendělejeva a L. Meyera, přičemž Mendělejev dospěl k širšímu zobecnění a lepší formulaci periodického zákona.

D. I. Mendělejev seřadil dosud známé prvky na základě jejich zvyšujících se relativních atomových hmotností.



Ze vzniklé řady prvků sestavil tabulku prvků¹ (r. 1869), kdy prvky podobných vlastností byly umístěny pod sebou. V tabulce se tak odráží periodicitá fyzikálních a chemických vlastností atomů a jejich sloučenin. Na základě zřejmých mezer předpověděl existenci některých v té době neznámých prvků (např. ekasilicium = Ge; eka = pod).

Tato tabulka znázorňuje Mendělejevovu periodickou tabulku chemických prvků publikovanou roku 1872. „-“ reprezentuje chemické prvky předpovězené Mendělejevem jako existující, ale v roce 1872 neznámé.

Reihen	Gruppe I. - R ² O	Gruppe II. - RO	Gruppe III. - R ² O ³	Gruppe IV. RH ⁴ RO ²	Gruppe V. RH ³ R ² O ⁵	Gruppe VI. RH ² RO ³	Gruppe VII. RH R ² O ⁷	Gruppe VIII. - RO ⁴
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	-=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Ce=59, Ni=59, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	-=68	-=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	-=100	Ru=104, Rh=104,

¹ Český vědec Bohuslav Brauner navrhl uspořádání lanthanoidů a má tedy také zásluhu na uspořádání periodické tabulky.

									Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127		
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	-	-	-	- - - -	
9	(-)	-	-	-	-	-	-	-	
10	-	-	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	-	-	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	-	-	-	
12	-	-	-	Th=231	-	U=240	-	- - - -	

Vytvořená tabulka je grafickým vyjádřením periodického zákona, jehož původní znění je: „Fyzikální a chemické vlastnosti prvků jsou periodicky závislé na relativní atomové hmotnosti prvků“. Po objasnění struktury elektronového obalu a významu protonového čísla byla formulace periodického zákona pozměněna:

Vlastnosti prvků jsou periodickou funkcí jejich protonového čísla.

Mendělejevovo a dnešní uspořádání se liší ve vzájemném uspořádání prvků Co a Ni, Ar a K a Th a Pa. Tyto prvky byly prohozeny. Mendělejev si byl vědom pouze jedné výjimky, kterou byla vzájemná poloha Te a I.

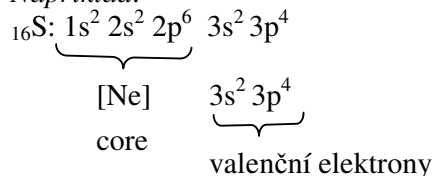
Periodicita vlastností prvků je důsledkem elektronové struktury atomového obalu, přičemž pro vlastnosti prvků jsou rozhodující tzv. **valenční elektrony**.

Doplněk k výkladu o AO a konfiguraci:

core = vnitřní část elektronového obalu s elektronovou konfigurací nejbližšího předcházejícího vzácného plynu

valenční elektrony = ty elektrony, které přibývají nad konfiguraci nejbližšího předchozího vzácného plynu.

Například:



Prvky s analogickou konfigurací valenční sféry jsou v periodické tabulce umístěny pod sebou v tzv. skupině a mají velmi podobné vlastnosti.

Například:

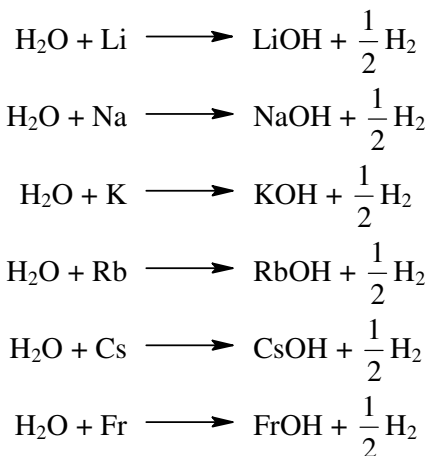
a)

	core	valenční elektrony	skupina
${}_3\text{Li}$	[He]	$2s^1$	1
${}_{11}\text{Na}$	[Ne]	$3s^1$	1
${}_{19}\text{K}$	[Ar]	$4s^1$	1
${}_{37}\text{Rb}$	[Kr]	$5s^1$	1

${}_{55}\text{Cs}$ ${}_{87}\text{Fr}$	[Xe] [Rn]	$\frac{6s^1}{7s^1}$ obecně ns^1	1 10
--	--------------	-----------------------------------	---------

Všem těmto prvkům je společná snaha zbavit se jednoho valenčního elektronu. Proto snadno vytvářejí jednomocné kationty.

Všechno to jsou kovy s nízkou hustotou, prudce reagující s vodou za vzniku hydroxidu.



b)

	core	valenční elektrony	skupina
${}_{9}\text{F}$	[He]	$2s^2 2p^5$	17
${}_{17}\text{Cl}$	[Ne]	$3s^2 3p^5$	17
${}_{35}\text{Br}$	[Ar]	$4s^2 3d^{10} 4p^5$	17
${}_{53}\text{I}$	[Kr]	$5s^2 4d^{10} 5p^5$	17
${}_{85}\text{At}$	[Xe]	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^5$	17
		<hr/> obecně: $ns^2 np^5$ nebo $ns^2(n-1)d^{10} np^5$ nebo $6s^2(n-2)f^{14}(n-1)d^{10} 6p^5$	

Všem těmto prvkům je společná snaha získat jeden elektron a změnit se tím na jednomocný anion (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , At^-). Všechny tvoří dvojjadrové molekuly.

Členění periodické tabulky prvků

Periodická tabulka prvků

Konkrétní vzhled periodické tabulky prošel mnohaletým vývojem. Současný vzhled a uspořádání periodické tabulky znázorňuje následující obrázek:

	číslo skupiny (sloupec = skupina) →																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	${}_{1}\text{H}$																	${}_{2}\text{He}$
2	${}_{3}\text{Li}$	${}_{4}\text{Be}$											${}_{5}\text{B}$	${}_{6}\text{C}$	${}_{7}\text{N}$	${}_{8}\text{O}$	${}_{9}\text{F}$	${}_{10}\text{Ne}$
3	${}_{11}\text{Na}$	${}_{12}\text{Mg}$											${}_{13}\text{Al}$	${}_{14}\text{Si}$	${}_{15}\text{P}$	${}_{16}\text{S}$	${}_{17}\text{Cl}$	${}_{18}\text{Ar}$
4	${}_{19}\text{K}$	${}_{20}\text{Ca}$	${}_{21}\text{Sc}$	${}_{22}\text{Ti}$	${}_{23}\text{V}$	${}_{24}\text{Cr}$	${}_{25}\text{Mn}$	${}_{26}\text{Fe}$	${}_{27}\text{Co}$	${}_{28}\text{Ni}$	${}_{29}\text{Cu}$	${}_{30}\text{Zn}$	${}_{31}\text{Ga}$	${}_{32}\text{Ge}$	${}_{33}\text{As}$	${}_{34}\text{Se}$	${}_{35}\text{Br}$	${}_{36}\text{Kr}$
5	${}_{37}\text{Rb}$	${}_{38}\text{Sr}$	${}_{39}\text{Y}$	${}_{40}\text{Zr}$	${}_{41}\text{Nb}$	${}_{42}\text{Mo}$	${}_{43}\text{Tc}$	${}_{44}\text{Ru}$	${}_{45}\text{Rh}$	${}_{46}\text{Pd}$	${}_{47}\text{Ag}$	${}_{48}\text{Cd}$	${}_{49}\text{In}$	${}_{50}\text{Sn}$	${}_{51}\text{Sb}$	${}_{52}\text{Te}$	${}_{53}\text{I}$	${}_{54}\text{Xe}$

↓
číslo periody
(řádek = perioda)

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															

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
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

Prvky jsou v tabulce uspořádány do sedmi řad – nazývaných **periody** a osmnácti sloupců – nazývaných **skupiny**. Aby tabulka nebyla příliš dlouhá, vyčleňuje se z 6. periody 14 prvků následujících za lanthanem (tzv. lanthanoidy) a ze 7. periody 14 prvků za aktiniem (tzv. aktinoidy) na zvláštní řádky, které se připojují do dolní části periodické tabulky prvků. V tabulce je toto vyčlenění vhodným způsobem naznačeno (např. tučnou linkou za lanthanem a aktiniem).

V periodě se zaplňují orbitály ležící v energetickém rozmezí ns-np, kde n je číslo periody a současně hodnota hlavního kvantového čísla, obsazené elektronové vrstvy s nejvyšší energií. Tím je určen počet prvků v každé periodě. Každá perioda končí vzácným plynem se stabilní elektronovou konfigurací valenční sféry ns²np⁶.

Počet prvků v periodách periodické tabulky

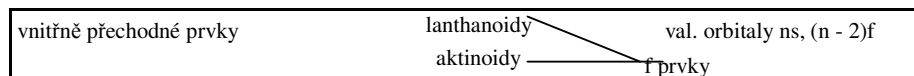
Perioda	Zaplňované AO	Počet prvků	
1	1s <input type="checkbox"/>	2	základní
2	2s 2p <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	8	krátká
3	3s 3p <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	8	
4	4s 3d 4p <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	18	dlouhá
5	5s 4d 5p <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	18	
6 včetně lanthanoidů	6s 5d 4f 6p <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	32	velká
7 včetně aktinoidů	7s 6d 5f 7p <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		

První perioda se nazývá **základní**, druhá a třetí jsou tzv. **krátké periody**, čtvrtá a pátá jsou tzv. **dlouhé periody** a nakonec šestá a sedmá se nazývají **velké periody**.

Ve skupinách jsou prvky s analogickou konfigurací valenční sféry. Celkem je 18 skupin. Označení skupin dříve bývalo I – VIII s přidáním písmene A nebo B (existovaly dva odlišné systémy dělení na A- a B- prvky), dnes na doporučení organizace IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) se označují arabskými číslicemi 1-18 (zleva doprava). 1., 2. a 13.-18. skupina se dříve nazývaly **hlavní**, 3. až 12. skupina se nazývaly **vedlejší**.

Tab.1 Schématické znázornění periodické tabulky

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1													s prvek					
2	val. orbitaly ns												val. orbitaly ns, np					
3	s prvky												p prvky					
4	val. orbitaly np, (n - 1)d																	
5	d prvky																	
6	nepřechodné prvky												nepřechodné prvky					
7	přechodné prvky																	



Prvky skupin 1., 2., 13.-18. se nazývají **nepřechodné prvky** (prvky hlavních skupin). Podle umístění valenčních elektronů sem patří tzv. **s-prvky** (valenční elektrony v orbitalech s – skupina 1. a 2.). Valenční elektrony v orbitalech s a p mají tzv. **p-prvky** – skupina 13. až 18.. Skupina 18. má zcela zaplněnou valenční sféru. Všechny známé nekovové prvky patří do bloku p-prvků.

Prvky zařazené do skupin 3.-12. se nazývají **přechodné prvky** (prvky vedlejších skupin). Podle umístění valenčních elektronů v orbitalech d jsou to tzv. **d-prvky**. Ve skupině 8.-10. je na řádku vždy trojice prvků, tzv. triáda. Jedná se o: triáda železa: Fe – Co – Ni

lehké platinové kovy: Ru – Rh – Pd

těžké platinové kovy: Os – Ir – Pt .

Pod tabulku se vyčleňují tzv. **vnitřně přechodné prvky**, které zaplňují orbitály f, tzv. **f-prvky**. Patří sem skupina lanthanoidů ($_{58}\text{Ce} - _{71}\text{Lu}$) a aktinoidů ($_{90}\text{Th} - _{103}\text{Lr}$).

V Tab. 1 jsou schematicky vyznačeny s, p, d a f prvky (uspořádané oblasti, kde jsou v periodické tabulce).

Valenční orbitály prvků jednotlivých bloků jsou uvedeny v Tab. 2.

Tab. 2 Valenční orbitály s, p, d, f prvků

Prvky	Valenční orbitály
s	ns
p	$ns^2 np$, resp. $ns^2 (n - 1)d^{10} np$, resp. $ns^2 (n - 2)f^{14} (n - 1)d^{10} np$
d	$ns^2 (n - 1)d$, resp. $ns^2 (n - 2)f^{14} (n - 1)d$
f	$ns^2 (n - 2)f$

Skupinové názvy prvků.

- alkalické kovy, kovy alkalických zemin, triely, tetrelly, pentely, chalkogeny, vzácné plyny
- transurany, lanthanoidy, aktinoidy, prvky vzácných zemin, triáda železa, lehké platinové kovy, těžké platinové kovy

Poznámka:

Značení skupin: IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry, 1989: 1, 2, ..., 17, 18
IUPAC, Rules for Inorganic Nomenclature, 1970: Ia, Iia, ..., Ib, IIB, ...

a:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIII			Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0
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	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Db	Jl	Rf	Bh	Hn	Mt									

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

Značení	Skupiny prvků	Značení	Skupiny prvků
<i>písmo</i>	alkalické kovy (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)	<i>písmo</i>	pentely (N, P, As, Sb, Bi)
<i>písmo</i>	kovy alkalických zemin (Ca, Sr, Ba, Ra)	<i>písmo</i>	chalkogeny (O, S, Se, Te, Po)
<i>písmo</i>	triely (B, Al, Ga, In, Tl)	<i>písmo</i>	halogeny (F, Cl, Br, I, At)
<i>písmo</i>	tetrelly (C, Si, Ge, Sn, Pb)	<i>písmo</i>	vzácné plyny (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)

b:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIII			Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0
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	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc				Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Db	Jl	Rf	Bh	Hn	Mt									

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

Značení	Skupiny prvků	Značení	Skupiny prvků
	transurany (prvky následující za uranem)		triáda železa (Fe, Co, Ni)
<i>písmo</i>	lanthanoidy (Ce až Lu)		lehké platinové kovy (Ru, Rh, Pd)
<i>písmo</i>	aktinoidy (Th až Lr)		těžké platinové kovy (Os, Ir, Pt)
	prvky vzácných zemin (Sc, Y, La, Ce až Lu)		

Periodicita chemických a fyzikálních vlastností prvků

Mezi strukturou elektronového obalu a chemickými a fyzikálními vlastnostmi prvků je řada souvislostí:*

* Historicky byla napřed známa periodicita chemických a fyzikálních vlastností prvků a teprve dodatečně bylo zjištěno, že tyto vlastnosti souvisejí s elektronovou konfigurací. Skutečná souvislost je obrácená: fyzikální i chemické vlastnosti prvků přímo vyplývají z elektronové konfigurace u struktur jádra (např. radioaktivita).

- podobné chemické chování je dáno podobným uspořádáním vnějších (valenčních) elektronových vrstev

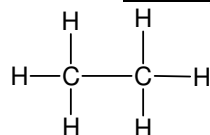
Příklady:

a, b viz [str.2 dát odkaz](#)

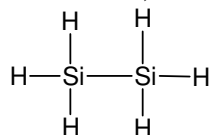
c) podobnost v 16. skupině

	stejně nejčastější ox. č. - -II u všech tří prvků	analogické
sloučeniny		
O: [He] 2s ² 2p ⁴ skupina	O ^{-II} oxidy	- O - O - peroxidická
S: [Ne] 3s ² 3p ⁴ skupina	S ^{-II} sulfidy	- S - S - disulfidická
Se: [Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	Se ^{-II} selenidy	
	- OH alkoholy	C = O ketony
	- SH thioly	C = S thiony

d) podobnost ve 14. skupině C, Si, Ge – methan, silan, german atd.



ethan



disilan

- uhlík a křemík mají schopnost řetězit se

zjistit do kolika prvků se umí zřetězit Si a jestliže se řetězí i další prvky 14. skupiny, asi Chemie prvků

Příklady:

Na: [Ne] 3s¹prudce reaktivní, snaží se přejít na [Ne] ([He] 2s²2p⁶), tedy Na⁺

Na⁺: [Ne].....málo reaktivní

F: [He] 2s²2p⁵prudce reaktivní, snaží se přejít na [Ne] ([He] 2s²2p⁶), tedy F⁻

F⁻: [Ne].....málo reaktivní

Primární a sekundární periodičita

Periodicitu vlastností prvků rozlišujeme na:

- **primární** – odvozená od vzácných plynů (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) – mají konfiguraci elektronového oktetu ns²np⁶

- **sekundární** – odvozená od tzv. pseudovzácných plynů:

Ni, Pd, Pt: mají konfiguraci elektronové osmnáctky

Zn, Cd, Hg: mají konfiguraci elektronové dvacítky

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
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															

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
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

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
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															

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
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

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	$_1\text{H}$																	$_2\text{He}$
2	$_3\text{Li}$	$_4\text{Be}$											$_5\text{B}$	$_6\text{C}$	$_7\text{N}$	$_8\text{O}$	$_9\text{F}$	$_{10}\text{Ne}$
3	$_{11}\text{Na}$	$_{12}\text{Mg}$											$_{13}\text{Al}$	$_{14}\text{Si}$	$_{15}\text{P}$	$_{16}\text{S}$	$_{17}\text{Cl}$	$_{18}\text{Ar}$
4	$_{19}\text{K}$	$_{20}\text{Ca}$	$_{21}\text{Sc}$	$_{22}\text{Ti}$	$_{23}\text{V}$	$_{24}\text{Cr}$	$_{25}\text{Mn}$	$_{26}\text{Fe}$	$_{27}\text{Co}$	$_{28}\text{Ni}$	$_{29}\text{Cu}$	$_{30}\text{Zn}$	$_{31}\text{Ga}$	$_{32}\text{Ge}$	$_{33}\text{As}$	$_{34}\text{Se}$	$_{35}\text{Br}$	$_{36}\text{Kr}$
5	$_{37}\text{Rb}$	$_{38}\text{Sr}$	$_{39}\text{Y}$	$_{40}\text{Zr}$	$_{41}\text{Nb}$	$_{42}\text{Mo}$	$_{43}\text{Tc}$	$_{44}\text{Ru}$	$_{45}\text{Rh}$	$_{46}\text{Pd}$	$_{47}\text{Ag}$	$_{48}\text{Cd}$	$_{49}\text{In}$	$_{50}\text{Sn}$	$_{51}\text{Sb}$	$_{52}\text{Te}$	$_{53}\text{I}$	$_{54}\text{Xe}$
6	$_{55}\text{Cs}$	$_{56}\text{Ba}$	$_{57}\text{La}$	$_{72}\text{Hf}$	$_{73}\text{Ta}$	$_{74}\text{W}$	$_{75}\text{Re}$	$_{76}\text{Os}$	$_{77}\text{Ir}$	$_{78}\text{Pt}$	$_{79}\text{Au}$	$_{80}\text{Hg}$	$_{81}\text{Tl}$	$_{82}\text{Pb}$	$_{83}\text{Bi}$	$_{84}\text{Po}$	$_{85}\text{At}$	$_{86}\text{Rn}$
7	$_{87}\text{Fr}$	$_{88}\text{Ra}$	$_{89}\text{Ac}$															

$_{58}\text{Ce}$	$_{59}\text{Pr}$	$_{60}\text{Nd}$	$_{61}\text{Pm}$	$_{62}\text{Sm}$	$_{63}\text{Eu}$	$_{64}\text{Gd}$	$_{65}\text{Tb}$	$_{66}\text{Dy}$	$_{67}\text{Ho}$	$_{68}\text{Er}$	$_{69}\text{Tm}$	$_{70}\text{Yb}$	$_{71}\text{Lu}$
$_{90}\text{Th}$	$_{91}\text{Pa}$	$_{92}\text{U}$	$_{93}\text{Np}$	$_{94}\text{Pu}$	$_{95}\text{Am}$	$_{96}\text{Cm}$	$_{97}\text{Bk}$	$_{98}\text{Cf}$	$_{99}\text{Es}$	$_{100}\text{Fm}$	$_{101}\text{Md}$	$_{102}\text{No}$	$_{103}\text{Lr}$

Elektronová osmnáctka

Ni, Pd, Pt

elektronová konfigurace [vzácný plyn](n-1)s²(n-1)p⁶ns²(n-1)d⁸

Například:

elektronová konfigurace Ni

Ni: [Ne] 3s²3p⁶4s²3d⁸ → 2 + 6 + 2 + 8 = 18

Elektronová dvacítká

Zn, Cd, Hg

elektronová konfigurace [vzácný plyn](n-1)s²(n-1)p⁶ns²(n-1)d¹⁰

Například:

elektronová konfigurace Zn

Zn: [Ne] 3s²3p⁶4s²3d¹⁰ → 2 + 6 + 2 + 10 = 20

Projevuje se vliv vzácných i obojích pseudovzácných plynů, u vzácných toho předchozího i toho následujícího, takže prvky 13.-17. skupiny mohou mít celou řadu oxidačních čísel.

Příklady:

Br: Br⁻ [Kr]

Br^V [Zn]

Br^{VII} [Ni]

Te: Te^{-II} [Xe]

Te^{IV} [Cd]

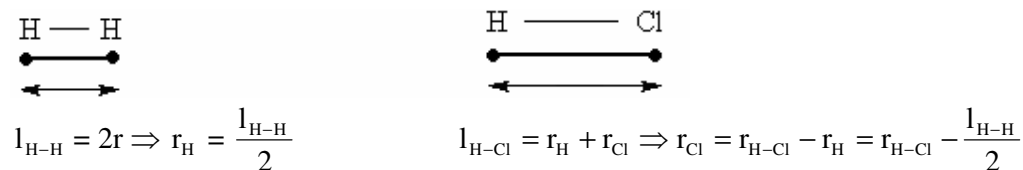
Te^{VI} [Pd]

Periodicita fyzikálně-chemických vlastností prvků

Atomové a iontové poloměry

K některým účelům se používá kuličkový model atomu – atom si v tomto modelu představujeme jako kouli; jádro atomu je středem této koule, rozměry atomu jsou rovny rozměrům této koule. Pokud jde o představu o rozměrech atomu, je tento model velmi nepřesný až nepřijatelný. Ve výuce chemie na základní a střední škole se hovoří o průměru jádra a o průměru celého atomu. Představa, že průměr atomu je průměrem koule nahrazující atom je však nesprávná. Podle vlnově mechanického modelu se elektrony v elektronovém obalu nacházejí v orbitalech, které ovšem nemají definovaný okraj. Elektronová hustota je v blízkosti jádra větší a s rostoucí vzdáleností od jádra klesá, ne však až na nulovou hodnotu. „Okraj“ atomových orbitalů je definován pomocí zvolené pravděpodobnosti výskytu elektronu v daném orbitalu. Ta se ovšem může v různých odborných studiích a kvantově-chemických výpočtech lišit (90%, 95%, 99%). Podle volby pravděpodobnosti se ovšem liší rozměry atomových orbitalů; na volbě pravděpodobnosti by tedy závisely i rozměry atomu, což ovšem je logický nesmysl.

Proto je nutno rozměry atomu definovat jiným objektivním způsobem. Bylo dohodnuto, že rozměry atomu se budou definovat pomocí mezijaderných vzdáleností v chemické vazbě: Vyjdeme z dvojjaderných molekul prvků: Pak proměříme mezijaderné vzdálenosti ve sloučeninách obsahující prvky, jejichž rozměry jsme již zjistili.



Termín „atomový poloměr“ používáme jako označení pro kovalentní i kovový poloměr. Rovná se polovině mezijaderné vzdálenosti dvou sousedních stejných atomů v molekule nebo krystalu spojených chemickou vazbou. Je nutno přihlížet k tomu, jakým způsobem jsou atomy k sobě vázány. Rozlišujeme atomové a iontové poloměry. Atomové poloměry se dělí na kovalentní poloměry u nekovových prvků a kovové poloměry u kovových prvků. Iontové poloměry prvků se vztahují k mezijaderným vzdálenostem nejbližších kationtů a aniontů v iontových sloučeninách.

Anionty jsou vždy větší než původní atomy (neboť obsahují více elektronů než elektroneutrální atom), kationty jsou vždy menší než příslušný atom (obsahují méně elektronů než elektroneutrální atom).

Kovové poloměry (udané v pm)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	₁ H																	₂ He
2	₃ Li	₄ Be											₅ B	₆ C	₇ N	₈ O	₉ F	₁₀ Ne
	157	112																
3	₁₁ Na	₁₂ Mg											₁₃ Al	₁₄ Si	₁₅ P	₁₆ S	₁₇ Cl	₁₈ Ar
	191	160											143					
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
	235	197	164	147	135	129	127	126	125	125	128	137	153					
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
	250	215	182	160	147	140	135	134	134	137	144	152	167	158				
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
	272	224	172	159	147	141	137	137	136	139	144	155	171	175	182			
7	₈₇ Fr	₈₈ Ra	₈₉ Ac															

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
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

Kovalentní poloměry nekovů (udané v pm)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	₁ H																	₂ He
*	37																	
2	₃ Li	₄ Be											₅ B	₆ C	₇ N	₈ O	₉ F	₁₀ Ne
*													88	77	74	66	64	
**														67	100	107		
***														60	93			
3	₁₁ Na	₁₂ Mg											₁₃ Al	₁₄ Si	₁₅ P	₁₆ S	₁₇ Cl	₁₈ Ar
*														118	110	104	99	
**														107				
***														100				
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
*														122	121	104	114	
**															57			
***															51			
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
*														140	141	137	133	
**														60	94			
***														54	87			
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															

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
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

- * jednoduchá vazba
- ** dvojná vazba
- *** trojná vazba

Iontové poloměry vybraných prvků (udané v pm)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	${}^1_1\text{H}$																	${}^2_2\text{He}$
2	${}^3_3\text{Li}^+$ (4)	${}^4_4\text{Be}^{2+}$ (4)											${}^5_5\text{B}^{3+}$ (4)	${}^6_6\text{C}$	${}^7_7\text{N}^{3-}$	${}^8_8\text{O}^{2-}$ (6)	${}^9_9\text{F}^-$ (6)	${}^{10}_{10}\text{Ne}$
	59	27											12		171	140	133	
3	${}^{11}_{11}\text{Na}^+$ (6)	${}^{12}_{12}\text{Mg}^{2+}$ (6)											${}^{13}_{13}\text{Al}^{3+}$ (6)	${}^{14}_{14}\text{Si}$	${}^{15}_{15}\text{P}^{3-}$	${}^{16}_{16}\text{S}^{2-}$ (6)	${}^{17}_{17}\text{Cl}^-$ (6)	${}^{18}_{18}\text{Ar}$
	102	72											53		212	184	181	
4	${}^{19}_{19}\text{K}^+$ (6)	${}^{20}_{20}\text{Ca}^{2+}$ (6)	${}^{21}_{21}\text{Sc}$	${}^{22}_{22}\text{Ti}$	${}^{23}_{23}\text{V}$	${}^{24}_{24}\text{Cr}$	${}^{25}_{25}\text{Mn}$	${}^{26}_{26}\text{Fe}$	${}^{27}_{27}\text{Co}$	${}^{28}_{28}\text{Ni}$	${}^{29}_{29}\text{Cu}$	${}^{30}_{30}\text{Zn}$	${}^{31}_{31}\text{Ga}^{3+}$ (6)	${}^{32}_{32}\text{Ge}$	${}^{33}_{33}\text{As}^{3-}$	${}^{34}_{34}\text{Se}^{2-}$ (6)	${}^{35}_{35}\text{Br}^-$ (6)	${}^{36}_{36}\text{Kr}$
	138	100											62		222	198	196	
5	${}^{37}_{37}\text{Rb}^+$ (6)	${}^{38}_{38}\text{Sr}^{2+}$ (6)	${}^{39}_{39}\text{Y}$	${}^{40}_{40}\text{Zr}$	${}^{41}_{41}\text{Nb}$	${}^{42}_{42}\text{Mo}$	${}^{43}_{43}\text{Tc}$	${}^{44}_{44}\text{Ru}$	${}^{45}_{45}\text{Rh}$	${}^{46}_{46}\text{Pd}$	${}^{47}_{47}\text{Ag}$	${}^{48}_{48}\text{Cd}$	${}^{49}_{49}\text{In}^{3+}$ (6)	${}^{50}_{50}\text{Sn}^{2+}$ (8)	${}^{51}_{51}\text{Sb}$	${}^{52}_{52}\text{Te}^{2-}$ (6)	${}^{53}_{53}\text{I}^-$ (6)	${}^{54}_{54}\text{Xe}$
	149	116											79	122		221	220	
6	${}^{55}_{55}\text{Cs}^+$ (6)	${}^{56}_{56}\text{Ba}^{2+}$ (6)	${}^{57}_{57}\text{La}$	${}^{72}_{72}\text{Hf}$	${}^{73}_{73}\text{Ta}$	${}^{74}_{74}\text{W}$	${}^{75}_{75}\text{Re}$	${}^{76}_{76}\text{Os}$	${}^{77}_{77}\text{Ir}$	${}^{78}_{78}\text{Pt}$	${}^{79}_{79}\text{Au}$	${}^{80}_{80}\text{Hg}$	${}^{81}_{81}\text{Tl}^{3+}$ (6)	${}^{82}_{82}\text{Pb}$	${}^{83}_{83}\text{Bi}$	${}^{84}_{84}\text{Po}$	${}^{85}_{85}\text{At}$	${}^{86}_{86}\text{Rn}$
	167	136											88					
7	${}^{87}_{87}\text{Fr}$	${}^{88}_{88}\text{Ra}$	${}^{89}_{89}\text{Ac}$															

${}^{58}_{58}\text{Ce}$	${}^{59}_{59}\text{Pr}$	${}^{60}_{60}\text{Nd}$	${}^{61}_{61}\text{Pm}$	${}^{62}_{62}\text{Sm}$	${}^{63}_{63}\text{Eu}$	${}^{64}_{64}\text{Gd}$	${}^{65}_{65}\text{Tb}$	${}^{66}_{66}\text{Dy}$	${}^{67}_{67}\text{Ho}$	${}^{68}_{68}\text{Er}$	${}^{69}_{69}\text{Tm}$	${}^{70}_{70}\text{Yb}$	${}^{71}_{71}\text{Lu}$
${}^{90}_{90}\text{Th}$	${}^{91}_{91}\text{Pa}$	${}^{92}_{92}\text{U}$	${}^{93}_{93}\text{Np}$	${}^{94}_{94}\text{Pu}$	${}^{95}_{95}\text{Am}$	${}^{96}_{96}\text{Cm}$	${}^{97}_{97}\text{Bk}$	${}^{98}_{98}\text{Cf}$	${}^{99}_{99}\text{Es}$	${}^{100}_{100}\text{Fm}$	${}^{101}_{101}\text{Md}$	${}^{102}_{102}\text{No}$	${}^{103}_{103}\text{Lr}$

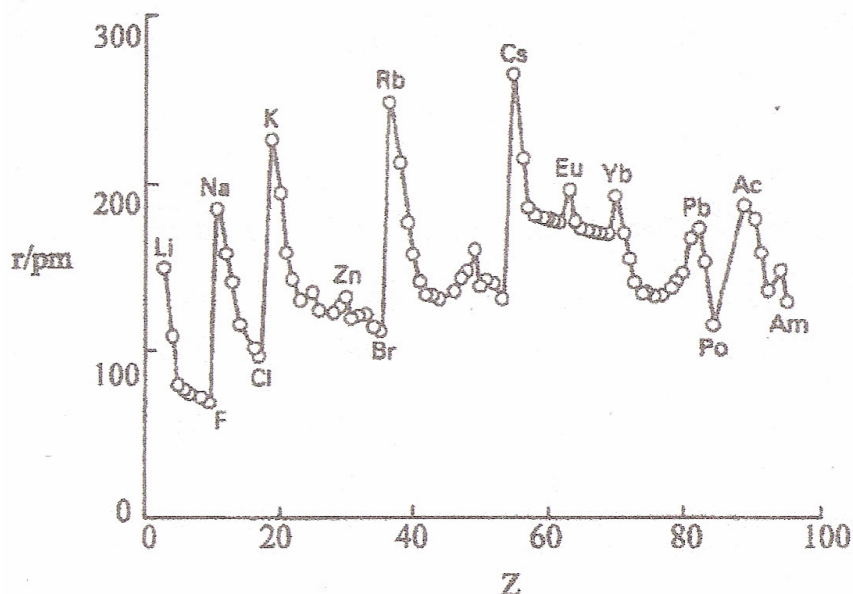
Poznámka:

Hodnoty v závorkách udávají koordinační číslo iontu, hodnoty bez udaného koordinačního čísla jsou odhadnuty

Poloměr atomu prvku není ve všech sloučeninách přesně stejný, v tabulkách se udávají (= tabelují se) střední hodnoty těchto veličin.

U nepřechodných prvků atomové poloměry ve skupinách vzrůstají s rostoucím protonovým číslem, v periodách klesají s rostoucím protonovým číslem. Vysvětlení vyplývá z elektronové struktury. Ve skupinách ve směru shora dolů elektrony obsazují orbitály s vyšším kvantovým číslem, tedy čím níže ve skupině, tím dále od jádra. V periodách ve směru zleva doprava se zaplňuje stejná valenční sféra, rostoucí pozitivní náboj jádra způsobuje větší přitahování vnějších elektronů k jádru.

Pokles poloměrů u lanthanoidů a aktinoidů v periodické tabulce ve směru zleva doprava je velký a nazývá se lanthanoidová resp. aktinoidová kontrakce.



Závislost atomového poloměru r na protonovém čísle Z

Periodicita ionizační energie a elektronové afinity

Ionizační energie

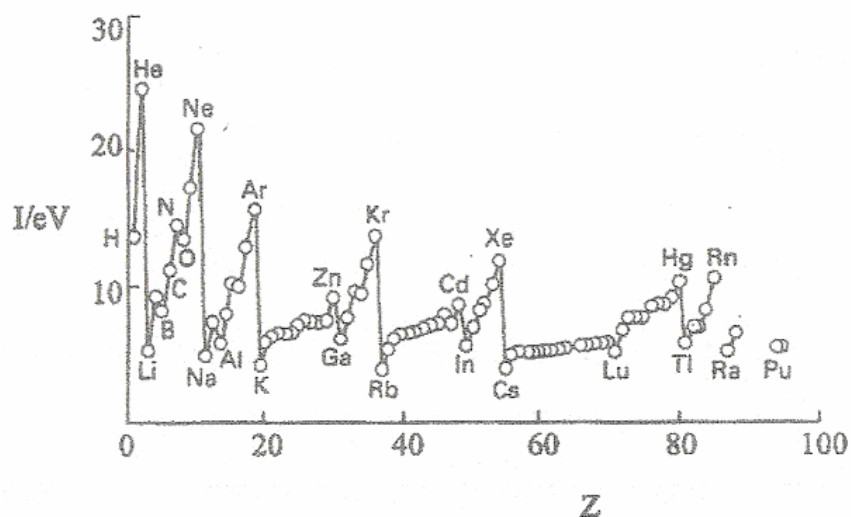
Ionizační energie má výrazně periodickou závislost na protonovém čísle. Se stoupajícím protonovým číslem ve skupinách klesá a v periodách roste.

Doplnit ze skript pro farmaceuty ne z obecné chemie pro PřF UJEP od Růžičky vysvětlení

Ionizační energie I prvků hlavních skupin (udáno v eV)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	${}^1_1\text{H}$ 13,60																	${}^2_2\text{He}$ 24,58
2	${}^3_3\text{Li}$ 5,39	${}^4_4\text{Be}$ 9,32											${}^5_5\text{B}$ 8,30	${}^6_6\text{C}$ 11,26	${}^7_7\text{N}$ 14,54	${}^8_8\text{O}$ 13,61	${}^9_9\text{F}$ 17,42	${}^{10}_{10}\text{Ne}$ 21,56
3	${}^{11}_{11}\text{Na}$ 5,14	${}^{12}_{12}\text{Mg}$ 7,64											${}^{13}_{13}\text{Al}$ 5,98	${}^{14}_{14}\text{Si}$ 8,15	${}^{15}_{15}\text{P}$ 11,00	${}^{16}_{16}\text{S}$ 10,36	${}^{17}_{17}\text{Cl}$ 13,01	${}^{18}_{18}\text{Ar}$ 15,76
4	${}^{19}_{19}\text{K}$ 4,34	${}^{20}_{20}\text{Ca}$ 6,11	${}^{21}_{21}\text{Sc}$	${}^{22}_{22}\text{Ti}$	${}^{23}_{23}\text{V}$	${}^{24}_{24}\text{Cr}$	${}^{25}_{25}\text{Mn}$	${}^{26}_{26}\text{Fe}$	${}^{27}_{27}\text{Co}$	${}^{28}_{28}\text{Ni}$	${}^{29}_{29}\text{Cu}$	${}^{30}_{30}\text{Zn}$	${}^{31}_{31}\text{Ga}$ 6,00	${}^{32}_{32}\text{Ge}$ 8,13	${}^{33}_{33}\text{As}$ 10,00	${}^{34}_{34}\text{Se}$ 9,75	${}^{35}_{35}\text{Br}$ 11,84	${}^{36}_{36}\text{Kr}$ 14,00
5	${}^{37}_{37}\text{Rb}$ 4,18	${}^{38}_{38}\text{Sr}$ 5,69	${}^{39}_{39}\text{Y}$	${}^{40}_{40}\text{Zr}$	${}^{41}_{41}\text{Nb}$	${}^{42}_{42}\text{Mo}$	${}^{43}_{43}\text{Tc}$	${}^{44}_{44}\text{Ru}$	${}^{45}_{45}\text{Rh}$	${}^{46}_{46}\text{Pd}$	${}^{47}_{47}\text{Ag}$	${}^{48}_{48}\text{Cd}$	${}^{49}_{49}\text{In}$ 5,79	${}^{50}_{50}\text{Sn}$ 7,33	${}^{51}_{51}\text{Sb}$ 8,64	${}^{52}_{52}\text{Te}$ 9,01	${}^{53}_{53}\text{I}$ 10,44	${}^{54}_{54}\text{Xe}$ 12,13
6	${}^{55}_{55}\text{Cs}$ 3,80	${}^{56}_{56}\text{Ba}$ 5,21	${}^{57}_{57}\text{La}$	${}^{72}_{72}\text{Hf}$	${}^{73}_{73}\text{Ta}$	${}^{74}_{74}\text{W}$	${}^{75}_{75}\text{Re}$	${}^{76}_{76}\text{Os}$	${}^{77}_{77}\text{Ir}$	${}^{78}_{78}\text{Pt}$	${}^{79}_{79}\text{Au}$	${}^{80}_{80}\text{Hg}$	${}^{81}_{81}\text{Tl}$ 6,11	${}^{82}_{82}\text{Pb}$ 7,42	${}^{83}_{83}\text{Bi}$ 8,00	${}^{84}_{84}\text{Po}$	${}^{85}_{85}\text{At}$	${}^{86}_{86}\text{Rn}$ 10,74
7	${}^{87}_{87}\text{Fr}$	${}^{88}_{88}\text{Ra}$	${}^{89}_{89}\text{Ac}$															

${}^{58}_{58}\text{Ce}$	${}^{59}_{59}\text{Pr}$	${}^{60}_{60}\text{Nd}$	${}^{61}_{61}\text{Pm}$	${}^{62}_{62}\text{Sm}$	${}^{63}_{63}\text{Eu}$	${}^{64}_{64}\text{Gd}$	${}^{65}_{65}\text{Tb}$	${}^{66}_{66}\text{Dy}$	${}^{67}_{67}\text{Ho}$	${}^{68}_{68}\text{Er}$	${}^{69}_{69}\text{Tm}$	${}^{70}_{70}\text{Yb}$	${}^{71}_{71}\text{Lu}$
${}^{90}_{90}\text{Th}$	${}^{91}_{91}\text{Pa}$	${}^{92}_{92}\text{U}$	${}^{93}_{93}\text{Np}$	${}^{94}_{94}\text{Pu}$	${}^{95}_{95}\text{Am}$	${}^{96}_{96}\text{Cm}$	${}^{97}_{97}\text{Bk}$	${}^{98}_{98}\text{Cf}$	${}^{99}_{99}\text{Es}$	${}^{100}_{100}\text{Fm}$	${}^{101}_{101}\text{Md}$	${}^{102}_{102}\text{No}$	${}^{103}_{103}\text{Lr}$



Závislost ionizační energie I na protonovém čísle Z

Elektronová afinita

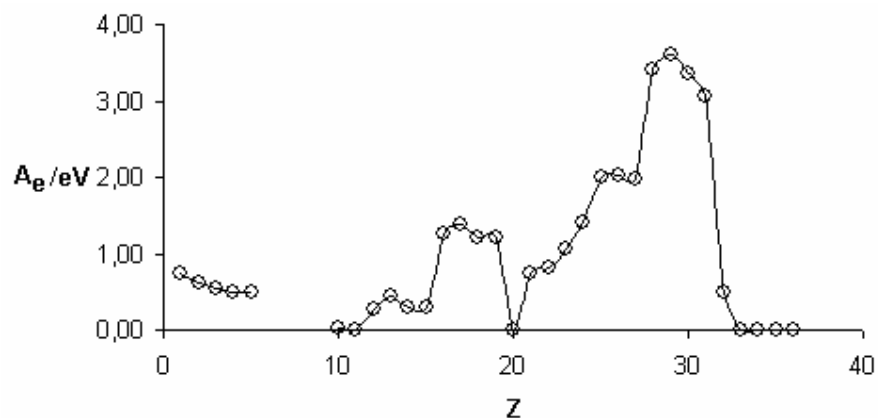
Elektronová afinita se periodicky mění stejně jako ionizační energie.

Doplnit ze skript pro farmaceuty ne z obecné chemie pro PřF UJEP od Růžičky vysvětlení

Elektronová afinita A_e prvků hlavních skupin (udáno v eV)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	${}_1\text{H}$ 0,745																	${}_2\text{He}$ 0,5
2	${}_3\text{Li}$ 0,618	${}_4\text{Be}$ ≤ 0											${}_5\text{B}$ 0,277	${}_6\text{C}$ 1,263	${}_7\text{N}$ -0,07	${}_8\text{O}$ 1,416	${}_9\text{F}$ 3,399	${}_{10}\text{Ne}$ -1,2
3	${}_{11}\text{Na}$ 0,548	${}_{12}\text{Mg}$ ≤ 0											${}_{13}\text{Al}$ 0,441	${}_{14}\text{Si}$ 1,385	${}_{15}\text{P}$ 0,747	${}_{16}\text{S}$ 2,007	${}_{17}\text{Cl}$ 3,617	${}_{18}\text{Ar}$ -1
4	${}_{19}\text{K}$ 0,502	${}_{20}\text{Ca}$ 0,02	${}_{21}\text{Sc}$	${}_{22}\text{Ti}$	${}_{23}\text{V}$	${}_{24}\text{Cr}$	${}_{25}\text{Mn}$	${}_{26}\text{Fe}$	${}_{27}\text{Co}$	${}_{28}\text{Ni}$	${}_{29}\text{Cu}$	${}_{30}\text{Zn}$	${}_{31}\text{Ga}$ 0,300	${}_{32}\text{Ge}$ 1,200	${}_{33}\text{As}$ 0,810	${}_{34}\text{Se}$ 2,021	${}_{35}\text{Br}$ 3,365	${}_{36}\text{Kr}$ -1
5	${}_{37}\text{Rb}$ 0,486	${}_{38}\text{Sr}$ -0,3	${}_{39}\text{Y}$	${}_{40}\text{Zr}$	${}_{41}\text{Nb}$	${}_{42}\text{Mo}$	${}_{43}\text{Tc}$	${}_{44}\text{Ru}$	${}_{45}\text{Rh}$	${}_{46}\text{Pd}$	${}_{47}\text{Ag}$	${}_{48}\text{Cd}$	${}_{49}\text{In}$ 0,300	${}_{50}\text{Sn}$ 1,200	${}_{51}\text{Sb}$ 1,070	${}_{52}\text{Te}$ 1,971	${}_{53}\text{I}$ 3,059	${}_{54}\text{Xe}$ -0,8
6	${}_{55}\text{Cs}$	${}_{56}\text{Ba}$	${}_{57}\text{La}$	${}_{72}\text{Hf}$	${}_{73}\text{Ta}$	${}_{74}\text{W}$	${}_{75}\text{Re}$	${}_{76}\text{Os}$	${}_{77}\text{Ir}$	${}_{78}\text{Pt}$	${}_{79}\text{Au}$	${}_{80}\text{Hg}$	${}_{81}\text{Tl}$	${}_{82}\text{Pb}$	${}_{83}\text{Bi}$	${}_{84}\text{Po}$	${}_{85}\text{At}$	${}_{86}\text{Rn}$
7	${}_{87}\text{Fr}$	${}_{88}\text{Ra}$	${}_{89}\text{Ac}$															

${}_{58}\text{Ce}$	${}_{59}\text{Pr}$	${}_{60}\text{Nd}$	${}_{61}\text{Pm}$	${}_{62}\text{Sm}$	${}_{63}\text{Eu}$	${}_{64}\text{Gd}$	${}_{65}\text{Tb}$	${}_{66}\text{Dy}$	${}_{67}\text{Ho}$	${}_{68}\text{Er}$	${}_{69}\text{Tm}$	${}_{70}\text{Yb}$	${}_{71}\text{Lu}$
${}_{90}\text{Th}$	${}_{91}\text{Pa}$	${}_{92}\text{U}$	${}_{93}\text{Np}$	${}_{94}\text{Pu}$	${}_{95}\text{Am}$	${}_{96}\text{Cm}$	${}_{97}\text{Bk}$	${}_{98}\text{Cf}$	${}_{99}\text{Es}$	${}_{100}\text{Fm}$	${}_{101}\text{Md}$	${}_{102}\text{No}$	${}_{103}\text{Lr}$



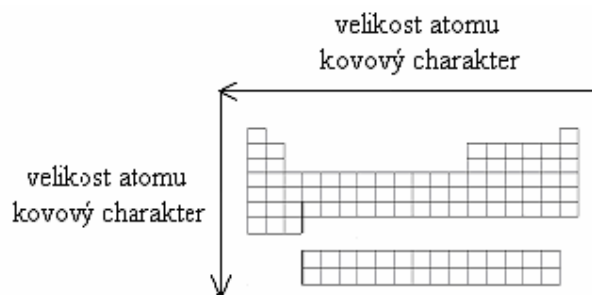
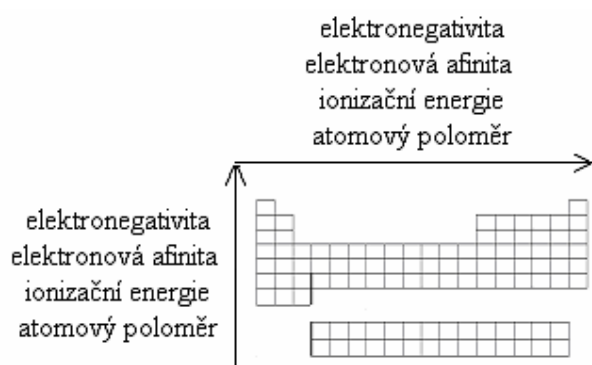
Závislost elektronové afinity A_e na protonovém čísle

Periodicita elektronegativity

Paulingova stupnice vychází z hodnot vazebných energií.

Z Mullikenovy definice elektronegativity a z periodicity první ionizační energie a elektronové afinity vyplývá, že v periodách ve směru zleva doprava se elektronegativita zvyšuje, ve skupinách klesá s rostoucím protonovým číslem.

Atomové charakteristiky v rámci periodického systému



Elektronegativita, elektronová afinita, ionizační energie, atomový poloměr, velikost atomu i kovový charakter rostou přibližně ve směru šipek (u prvků umístěných v téže skupině blízko sebe mohou nastat výjimky).

Periodicita oxidačních čísel

Atomy prvků se snaží nabýt elektronové konfigurace nejbližšího vzácného (primární periodicita), resp. pseudovzácného (sekundární periodicita) plynu.

Vlnově mechanický výklad chemické vazby

Chemická vazba

V přírodě se samostatné atomy vyskytují jen výjimečně (např. vzácné plyny). Atomy prvků se většinou spojují ve větší celky, vytvářejí molekuly nebo krystaly. Pokud vytvářejí molekuly, jsou spojeny chemickou vazbou.

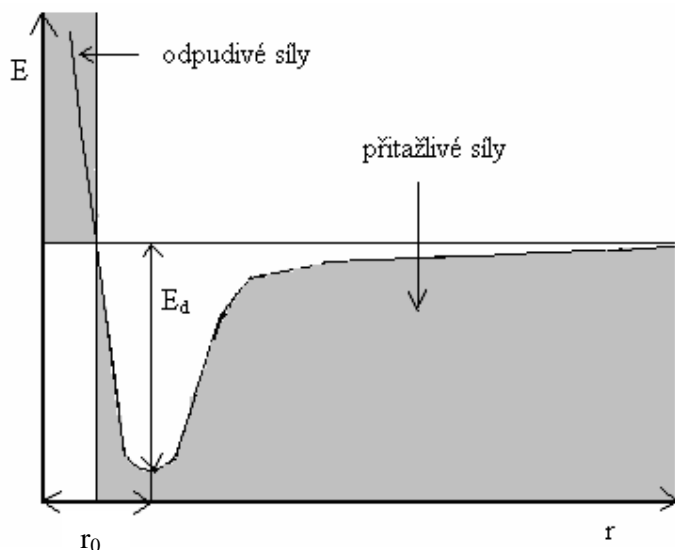
Definice chemické vazby: **Chemická vazba je speciálním typem interakce mezi částicemi, při jejímž vzniku dochází ke snížení energie systému.** Soustava (systém) je nejstabilnější, má-li nejmenší možnou energii.

Předpoklady vzniku chemické vazby

Atomy se musí nejprve přiblížit na vzdálenost interakce (vzdálenost, kdy na sebe začnou působit). Při tomto přiblížení (realizováno srážkou dvou atomů) dojde k částečnému průniku a následně spojení jejich atomových orbitalů, přičemž se uvolní energie.

Atomy však v okamžiku srážky musí mít orbitály s nespárovanými elektrony s opačným spinem. Při vzniku vazby dochází ke vzniku vazebného elektronového páru. Mají-li elektrony stejný spin, nebo jsou-li v okamžiku srážky nevhodně orientované, vazba nevznikne.

Obr.: Vzájemné silové působení dvou atomů v závislosti na meziatomové vzdálenosti.



- E potenciální energie soustavy dvou atomů
- r vzdálenost atomů
- E_d vazebná energie (disociační energie)
- r_0 délka chemické vazby

Vazebná energie

Je to energie uvolněná při vzniku vazby, udává se v kJ mol^{-1} .

Disociační energie

Je to energie potřebná na rozštěpení vazby, udává se v kJ mol^{-1} . Je stejně velká (včetně znaménka) jako energie, která se uvolní při vzniku téže vazby (vazebná energie).

Délka vazby

Je to vzdálenost středů vázaných atomů (měří se jako vzdálenost jader atomů, neboť jádro je ve srovnání s celým atomem velmi malé). Délky vazeb jsou řádově $1 \cdot 10^{-10}$ m.

Jedná se přesněji o průměrnou vzdálenost jader vázaných atomů; jádra se ve skutečnosti rychle k sobě přibližují a zase se vzdalují, dochází k vibračním vazby. Za délku vazby pokládáme střední hodnotu mezijaderné vzdálenosti.

Molekulové orbitály

Molekulový orbital je oblast v prostoru mezi dvěma atomy, kde je velká elektronová hustota. Vzniká překryvem a interakcí atomových orbitalů. Překrývá se a interaguje vždy dvojice atomových orbitalů, přičemž vzniká dvojice molekulových orbitalů. Z nich jeden má energii nižší než oba původní atomové orbitály a nazývá se vazebný molekulový orbital a obvykle se značí symbolem σ (bonding; angl. bond = vazba) umístěným vpravo nahoře vedle symbolu orbitalu. Druhý má energii vyšší než oba původní atomové orbitály, nazývá se antivazebný molekulový orbital a označuje se obvykle hvězdičkou umístěnou vpravo nahoře vedle symbolu orbitalu.

V diagramech znázorňujeme obvykle orbitály s nižší energií níže a orbitály s vyšší energií výše.

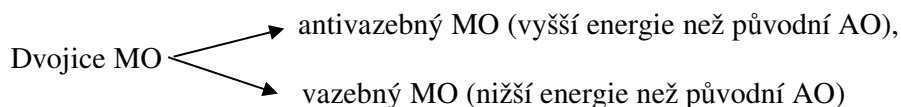
Pro obsazování molekulových orbitalů platí stejná pravidla jako pro obsazování atomových orbitalů. Podle výstavbového principu tedy nejprve obsadí molekulový orbital s nižší energií (vazebný) a teprve potom molekulový orbital s vyšší energií (antivazebný).

V textu týkajícím se orbitalů se obvykle používají následující zkratky; které jsou použity i v tomto studijním materiálu:

AOatomové orbitály

HAO ..hybridizované atomové orbitály

MOmolekulové orbitály.



Orbitály a vazby σ a π

Podle symetrie rozložení maximální elektronové hustoty vůči spojnici jader vázaných atomů rozlišujeme vazby (orbitály) σ a π .

Vazba σ je podmíněna obsazením vazebného molekulového orbitalu σ , tj. takového, který má velkou elektronovou hustotu na spojnici jader vázaných atomů. Může se jednat o orbitály σ_s , σ_{sz} , σ_z (viz obrázky níže). Může vzniknout kombinací dvou orbitalů s nebo kombinací dvou orbitalů p , eventuálně orbitalu p s orbitalem s .

Vazba π je podmíněna obsazením vazebného molekulového orbitalu π . Velká elektronová hustota je nad a pod (u orbitalu π_x), resp. před a za (u orbitalu π_y) spojnici jader vázaných atomů (viz obrázky níže).

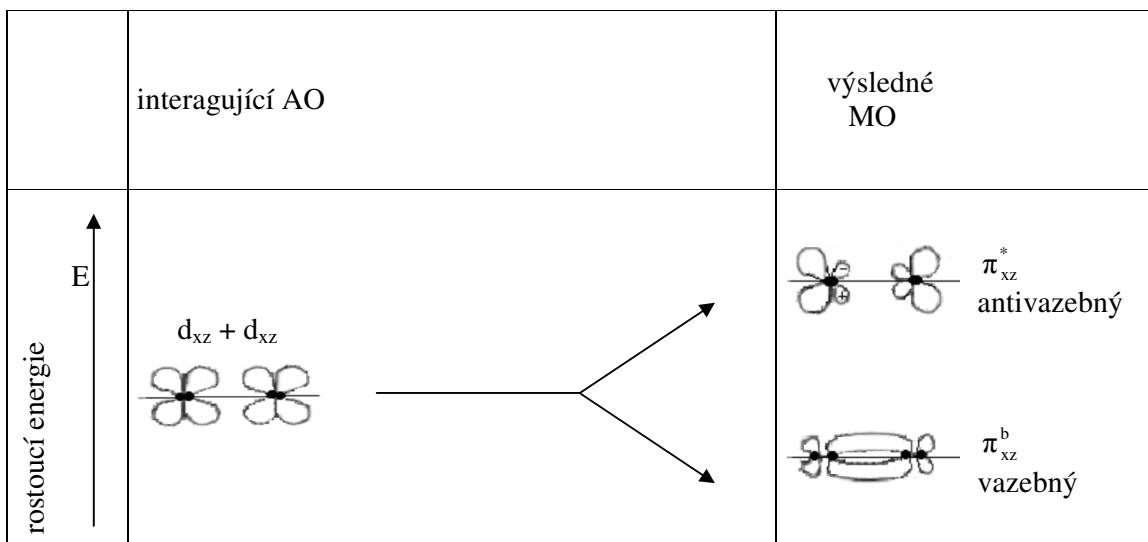
Tvary MO v dvouatomových molekulách

Poznámka:

Černá tečka uvnitř orbitalů znázorňuje atomové jádro.

	interagující AO	výsledné MO
<p>rostoucí energie</p> <p>E</p>		<p>σ_s^* antivazebný</p> <p>σ_s^b vazebný</p>
<p>rostoucí energie</p> <p>E</p>		<p>σ_{sz}^* antivazebný</p> <p>σ_{sz}^b vazebný</p>
<p>rostoucí energie</p> <p>E</p>		<p>σ_z^* antivazebný</p> <p>σ_z^b vazebný</p>

	interagující AO	výsledné MO
<p>rostoucí energie</p> <p>E</p> <p>$p_x + p_x$</p>	<p>π_x^* antivazebný</p> <p>π_x^b vazebný</p>	
<p>rostoucí energie</p> <p>E</p> <p>$p_y + p_y$</p>	<p>π_y^* antivazebný</p> <p>π_y^b vazebný</p>	
<p>rostoucí energie</p> <p>E</p> <p>$d_{z^2} + d_{z^2}$</p>	<p>$\sigma_{z^2}^*$ antivazebný</p> <p>$\sigma_{z^2}^b$ vazebný</p>	
<p>rostoucí energie</p> <p>E</p> <p>$p_x + d_{xz}$</p>	<p>$\pi_{x,z}^*$ antivazebný</p> <p>$\pi_{x,z}^b$ vazebný</p>	



Jednoduchá, dvojná a trojná vazba

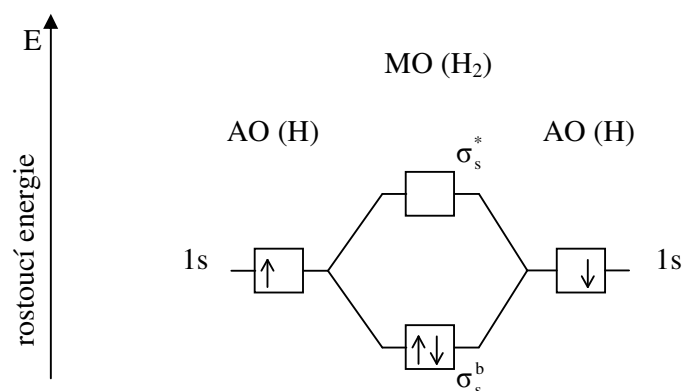
Kovalentní vazba zprostředkovaná jedním elektronovým párem je vazba jednoduchá. Je téměř vždy vazbou σ (vzácnou výjimkou je např. molekula B_2 existující jen za vysokých teplot, v níž je nutno předpokládat jednoduchou vazbu π). Dvojná vazba se účastní dva elektronové páry a je zpravidla složena z vazby σ a vazby π . Trojná vazba je tvořena dvěma vazbami π a jednou vazbou σ .

násobnost vazby	symbol	obsazení MO
jednoduchá	—	σ
dvojná	≡	σ, π
trojná	≡≡	σ, π, π

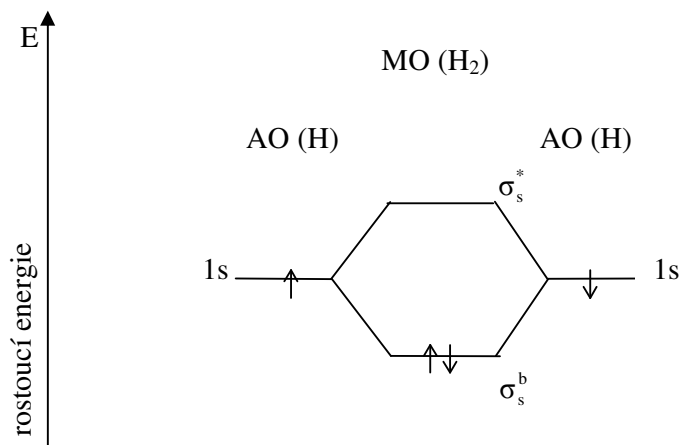
Diagramy MO

Diagramy MO se znázorňuje vznik molekulových orbitalů z atomových orbitalů. Vodorovné čáry v tomto diagramu znázorňují energetické hladiny. Hladiny vlevo a vpravo odpovídají energiím samostatných atomových orbitalů, hladiny uprostřed reprezentují energii vazebného molekulového orbitalu (dole) a antivazebného molekulového orbitalu (nahore).

Pro příklad uveďme diagram MO molekuly H_2



Někdy se místo rámečků zakreslují jen energetické hladiny. Diagram MO pro molekulu H₂ pak vypadá takto:



Řád a délka vazby dvouatomových molekul

Řád vazby je veličina charakterizující násobnost a pevnost vazby. Většímu řádu vazby odpovídá vyšší vazebná energie a pevnější vazba. Pevnější vazbě pak odpovídá kratší meziatomová vzdálenost (= kratší délka vazby). Částice přijímají nebo odštěpují elektrony tak, aby přitom rostl řád vazby.

Řád vazby je přibližně roven násobnosti vazby. Pokud u jednoduchých anorganických látek vyjde polovinový, znamená to, že takové molekuly budou mít tendenci tvořit dimery (viz př. s oxidem dusnatým na následující straně).

vazba	řád vazby	energie vazby (kJ mol ⁻¹)	meziatomová vzdálenost (délka vazby)
C–C	1	346,9	154 pm = 1,54 Å ¹
C=C	2	607,0	135 pm = 1,35 Å
C≡C	3	838,3	121 pm = 1,21 Å

Řád vazby vypočteme podle vztahu:

$$\text{řád vazby} = \frac{n_{\text{vaz}} - n_{\text{antivaz}}}{2}$$

n_{vaz} počet elektronů ve vazebných MO

n_{antivaz} počet elektronů v antivazebných MO.

Příklad:

Pomocí diagramu molekulových orbitalů určete řád vazby v molekule NO a v iontu NO⁺. Která z obou částic má pevněji vázané atomy? Která z obou částic má atomy vázány blíže k sobě? U každé z částic odhadněte, zda se chová spíše jako oxidační, nebo spíše jako redukční činidlo.

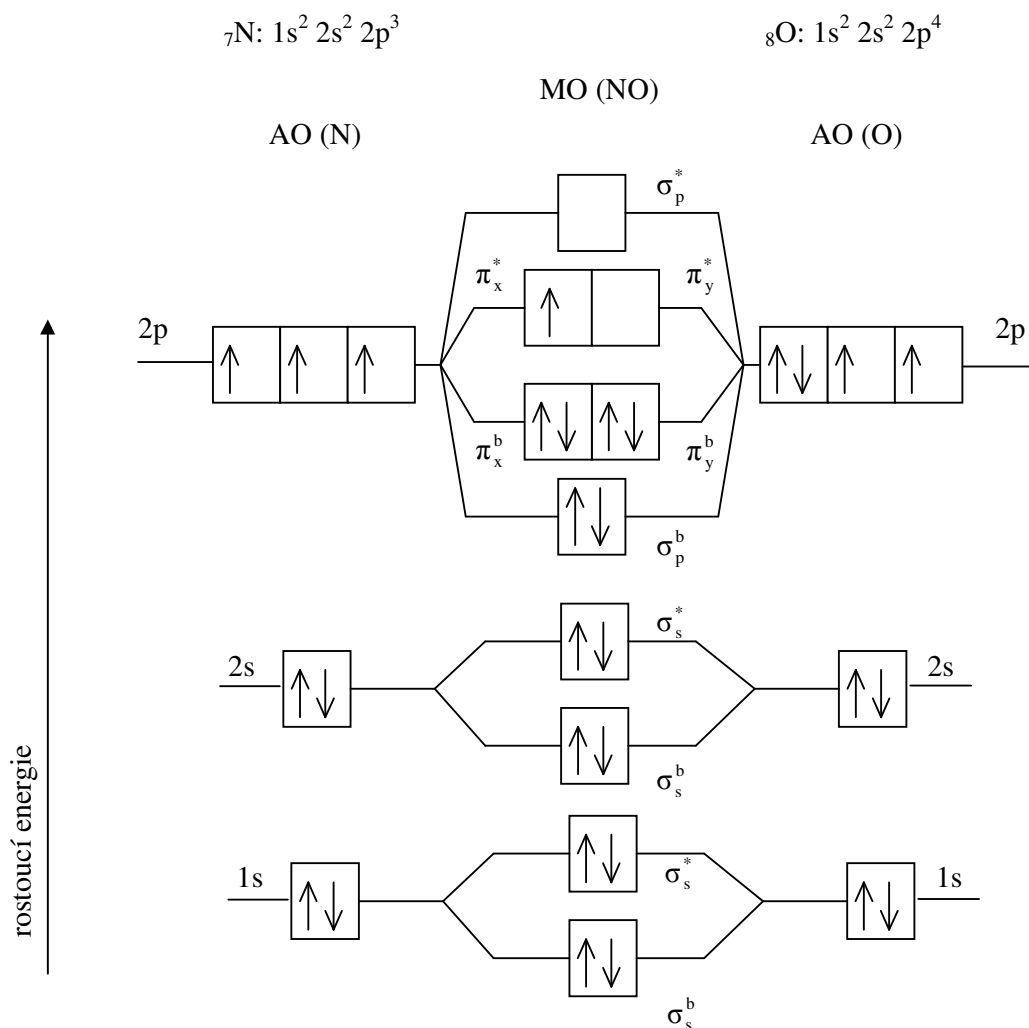
Postup konstrukce diagramu MO:

1) Zapišeme elektronovou konfiguraci obou atomů v základním nevázaném stavu.

¹ 1 Å = 10⁻¹⁰ m (jednotka označená Å se nazývá angström).

- 2) Zakreslíme rámečkové diagramy AO obou atomů. Pro jeden atom vlevo, pro druhý vpravo. Do záhlaví napíšeme, která sada rámečků je pro který atom. Nejdříve obsazované AO (= AO s nejnižší energií) kreslíme dolů, další v pořadí obsazování nad ně. Aplikují se tu zásady výstavbového principu, což znamená, že se orbitály obsazují podle rostoucí energie.
- 3) Do mezery mezi AO obou atomů zakreslíme rámečkový diagram MO (podle následujícího vzoru) a čarami propojíme MO s těmi AO, z nichž vznikly. Typický příklad diagramu MO pro dvojatomovou molekulu, jejíž atomy mají v základním stavu obsazené pouze s a p orbitály, je na následujícím obrázku. Diagram MO pro molekulu s obsazenými pouze s-orbitály je uveden na straně [odkaz na stranu](#).
- 4) Do diagramu MO umístíme tolik elektronů, kolik je jich dohromady v obou AO vázaných atomů.
- 5) Pro obsazování MO platí stejná pravidla jako při obsazování AO. Jsou to: výstavbový princip, Pauliho princip a Hundovo pravidlo. [Odkázat na místo, kde je výklad k těmto principům](#). MO se obsazují v diagramu zdola nahoru, každý rámeček dvěma elektrony. Degenerované MO (tj. MO se stejnou energií, umístěné stejně vysoko) se obsazují podle Hundova pravidla: elektrony se rozdělují mezi degenerované orbitály tak, aby multiplicita byla co nejvyšší (= před sdružováním elektronů do párů s opačným spinem se degenerované orbitály obsadí po jednom nepárovým elektronu se stejným spinem).

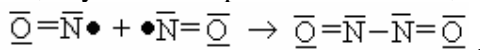
Diagram MO molekuly u oxidu dusnatého NO:



$$\text{řád vazby} = \frac{n_{\text{vaz}} - n_{\text{antivaz}}}{2}$$

$$\text{ř.v.}(\text{NO}) = \frac{10 - 5}{2} = 2,5$$

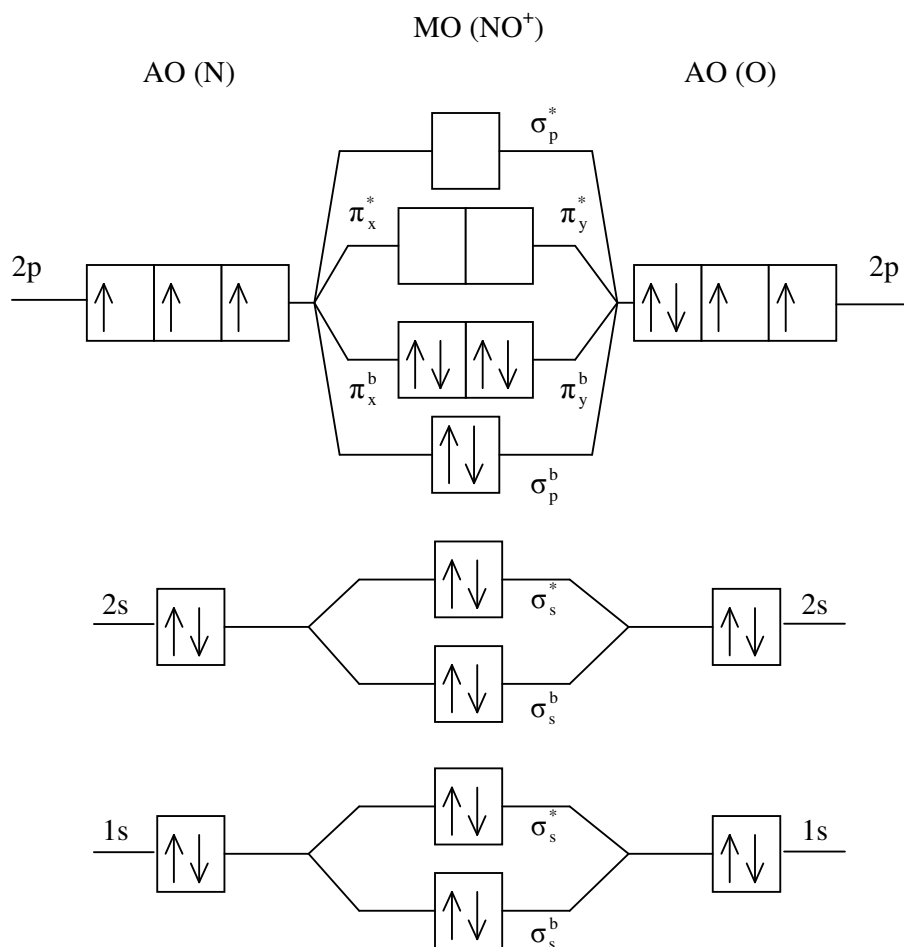
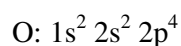
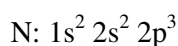
Polovinový řád vazby signalizuje přítomnost jednoho nespárovaného elektronu v molekule. Částice s nespárovanými elektrony (tzn. radikály) jsou vysoce reaktivní. Reagují tak, aby došlo ke spárování elektronů, např. tvorbou dimerů:



Proto se oxid dusnatý většinou vyskytuje ve své dimerní formě N_2O_2 .

Diagram MO pro kation NO^+ :

Ion NO^+ , neboli částice zvaná nitrosyl(1+), vznikne z molekuly NO odtržením jednoho elektronu. Celý postup tvorby diagramu MO bude analogický jako u molekuly oxidu dusnatého, jen ze schématu MO ubereme jeden elektron a upravíme výpočet.



$$\text{řád vazby} = \frac{n_{\text{vaz}} - n_{\text{antivaz}}}{2}$$

$$\text{ř.v.}(\text{NO}^+) = \frac{10 - 4}{2} = 3$$

Zjistili jsme, že ř.v.(NO⁺) > ř.v.(NO). Z toho plyne (s využitím pravidel uvedených na str. 23):

Pevnější vazba je v NO⁺ a atomy jsou k sobě blíže také v NO⁺. Protože odebráním jednoho elektronu z molekuly NO (za vzniku iontu NO⁺) vzroste řád vazby (2,5 → 3), je monomerní NO látkou, která se snadno oxiduje (a je tedy redukčním činidlem).

Naopak částice NO⁺ má největší možný řád vazby, přijetím i odebráním e[⊖] by řád vazby klesl. Částice NO⁺ je proto stabilní a nemá oxidační ani redukční vlastnosti.

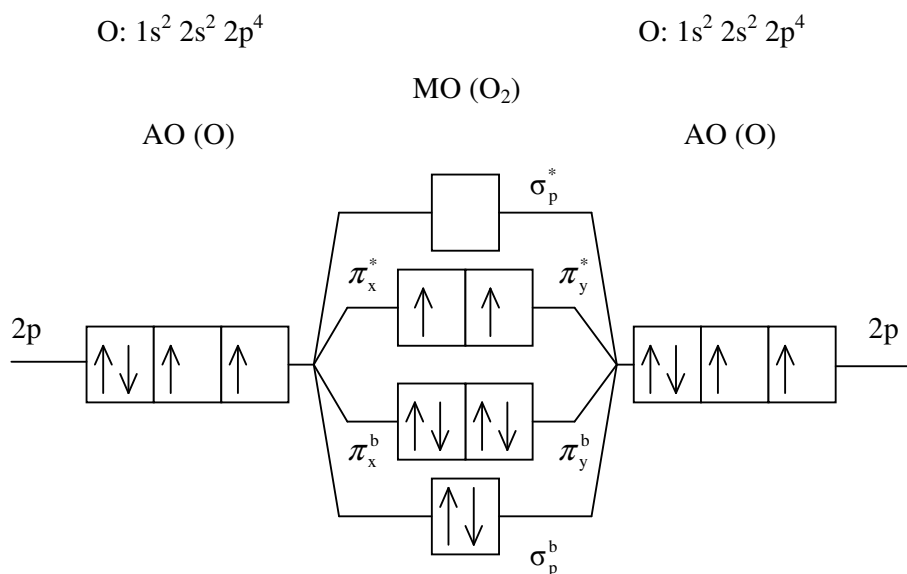
Odhad magnetických vlastností látek s dvouatomovými molekulami pomocí obsazení MO

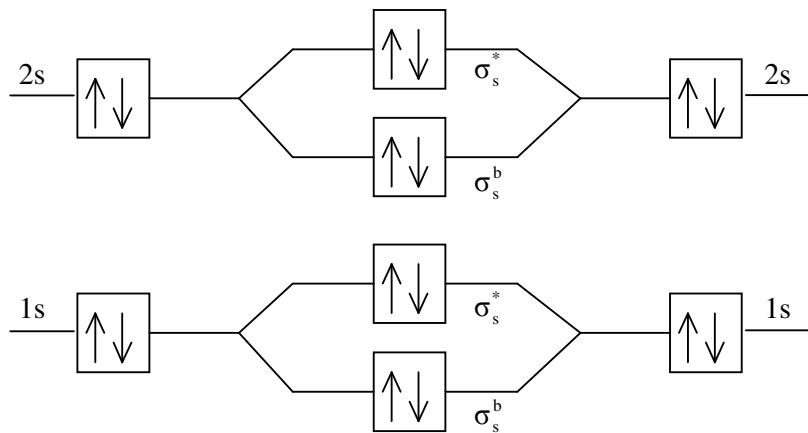
Látka obsahující atomy nebo molekuly s nespárovanými elektrony je **paramagnetická** (chová se jako slabý magnet, je slabě vtahována do vnějšího magnetického pole).

Opak (látka je z magnetického pole slabě vypuzována) nastává, pokud jsou všechny elektrony v molekulách či atomech spárovány. Takové látky se nazývají **diamagnetické**.

Teorie molekulových diagramů vysvětlila paramagnetismus molekulárního kyslíku O₂, což byl její velký úspěch.

Paramagnetické vlastnosti O₂ se dají předpokládat na základě diagramu MO molekuly O₂, viz následující schéma:





Z diagramu MO plyne, že molekula O₂ má nespárované elektrony. To je v souladu s experimentálním zjištěním, že je O₂ paramagnetická látka.

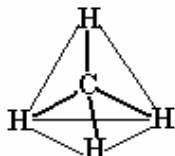
Víceatomové molekuly – teorie hybridizace

Nevhodnost metody MO pro víceatomové molekuly

Důvody pro zavedení hybridizace – u víceatomových molekul tvary molekul a energie vazeb zjištěné pomocí teorie MO neodpovídaly skutečnosti.

Př. Určete tvar molekuly CH_4

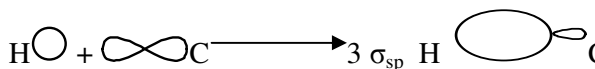
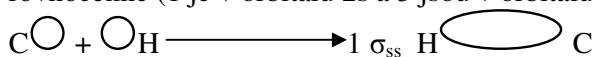
a) experiment: H ve vrcholech tetraedru, C v jeho těžišti. Úhly vazeb H–C–H jsou stejné pro všechny vazby, a to $109,5^\circ$. Vazebné orbitály jsou tvarově i energeticky rovnocenné.



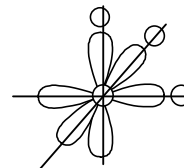
b) teorie MO:

${}_6\text{C}$: $1s^2 2s^1 2p^2$ jen dva nespárované elektrony schopné tvořit kovalentní vazbu

${}_6\text{C}^*$: $1s^2 2s^1 2p^3$ čtyři nespárované elektrony schopné tvořit kovalentní vazbu, ale nejsou rovnocenné (1 je v orbitalu 2s a 3 jsou v orbitalu 2p) – 4 vazby C-H:



Mají jiný tvar a jinou energii.
Navíc 3 vzniklé vazby σ_{sp} by na sebe byly kolmé.



=> rozpor s experimentem => teorie MO pro víceatomové molekuly nevyhovuje, je nutno zavést novou teorii. Tuto novou, lépe vyhovující teorii, nazýváme teorie hybridizace.

Pravidla hybridizace a metoda VSEPR

1. Chování elektronu v atomu vystihují nejen AO získané řešením Schrödingerovy rovnice, ale i jejich lineární kombinace. AO získané lineární kombinací původních AO nazýváme hybridizované AO a označujeme je HAO. Kombinují se AO na jednom atomu.

Př. CH_4 – kombinuje se jeden orbital s a tři orbitály p na jednom atomu uhlíku C. Typ hybridizace je tedy sp^3 .

Je třeba odlišit: u MO se kombinují AO ze dvou atomů, ale u hybridizace se kombinují AO z jednoho atomu.

2. Počet vzniklých HAO je roven počtu kombinovaných AO.

Př. CH_4 – kombinovali jsme jeden orbital s a tři orbitály p a vznikly 4 HAO typu sp^3 .

3. Pro hybridizaci lze použít jen ty AO, které mají nepříliš rozdílnou energii.
4. Prostorová orientace HAO je jiná než původních AO.

Metoda HAO se používá pro předpověď tvaru molekul. Nevysvětlí však správně tvar všech molekul, proto byla vylepšena a nyní se používá metoda upravená zvaná VSEPR (valence shell electron pair repulsion) = odpuzování elektronových párů ve valenční sféře.

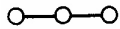



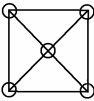



Pro tvar molekul předpovězený podle metody VSEPR platí tato pravidla:




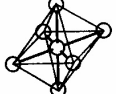
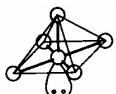
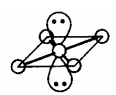
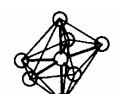
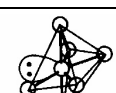
1. Základní pravidlo: elektronové páry σ a n (nevazebné, nikoli antivazebné) středového atomu molekuly se vždy rozmístí do prostoru tak, aby byly co nejdále od sebe a měly minimální energii. Jejich polohou je určován základní tvar molekuly. Přítomnost elektronových párů typu π je pro určení základního tvaru bezvýznamná.

Postup při aplikování základního pravidla:

1. Zapišeme elektronový strukturní vzorec uvažované molekuly.
2. Určíme počet σ vazeb vycházejících ze středového atomu (n_σ).
3. Určíme počet nevazebných elektronových párů na středovém atomu (n_n).
4. Vypočteme hodnotu součtu $n_{tot} = n_\sigma + n_n$ a podle ní (podle níže uvedené tabulky) určíme typ hybridizace AO středového atomu neboli základní tvar molekuly.

Základní tvary molekul odvozené z modelu VSEPR (uspořádání HAO na centrálním atomu v hybridních stavech sp , sp^2 , sp^3 , sp^2d , sp^3d , sp^3d^2)

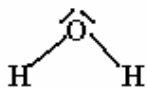
$n_\sigma + n_n$	n_n	tvar molekuly		typ hybridizace	příklad
2	0		lineární	sp	CO_2
3	0		trigonální plošná	sp^2	BF_3
3	1		lomená	sp^2	SO_2
4	0		tetraedr	sp^3	CH_4
4	0		čtverec	sp^2d	$[AuCl_4]^+$
4	1		trigonální pyramida	sp^3	NH_3
4	2		lomená	sp^3	H_2O
5	0		trigonální bipiramida	sp^3d	PCl_5

$n_{\sigma} + n_{\pi}$	n_{π}	tvar molekuly		typ hybridizace	příklad
5	1		nepravidelný tetraedr	sp^3d	SF_4
5	2		T - tvar	sp^3d	ClF_3
5	3		lineární	sp^3d	XeF_2
6	0		oktaedr	sp^3d^2	SF_6
6	1		čtvercová pyramida	sp^3d^2	BrF_5
6	2		čtverec	sp^3d^2	XeF_4
7	0		pentagonální bipyramida	sp^3d^3	IF_7
7	1		nepravidelný oktaedr	sp^3d^3	XeF_6

2. Doplnková pravidla pro deformaci základního tvaru:

1. Nevazebný elektronový pár n odpuzuje ostatní elektronové páry více než vazebný pár σ .
2. U dvojné a trojné vazby jsou elektronové páry σ provázeny elektronovými páry π . Vzniklá dvojice $\sigma + \pi$ nebo trojice $\sigma + 2\pi$ odpuzuje elektronové páry více než samotný pár σ .
3. Odpuzování sdílených elektronových párů závisí na rozdílech v elektronegativitě vazebných partnerů.

Př. H_2O



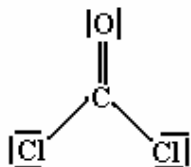
$$n_{\text{tot}} = n_{\sigma} + n_{\pi} = 2 + 2 = 4 \longrightarrow sp^3 \longrightarrow \text{tetraedr}$$

Očekávali bychom úhel H-O-H $109,5^\circ$ (úhel pro pravidelný tetraedr), ale ve skutečnosti se úhel zmenší na $104,5^\circ$ = úhel H-O-H – aplikace doplňkového pravidla 1..

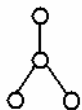


tvár molekuly: lomená

Př. COCl_2 (fosgen = dichlorid kyseliny uhličité = dichlorid-oxid uhličitý = dichlorid karbonylu)



$n_{\text{tot}} = n_{\sigma} + n_{\pi} = 3 + 0 = 3 \longrightarrow sp^2 \longrightarrow$ trigonální plošná (= rovnostranný trojúhelník)
Očekávali bychom úhel 120° (úhel pro rovnostranný trojúhelník), ale $X_{\text{Cl}} < X_{\text{O}}$ ($2,8 < 3,5$) => větší elektronová hustota bude na kyslíku, ten „zabere víc místa“, odpuzuje sousedy – aplikace doplňkového pravidla 3.. Dále pravidlo 2. - $\sigma + \pi$ odpuzuje více => úhel se zmenší na $111,3^\circ$.

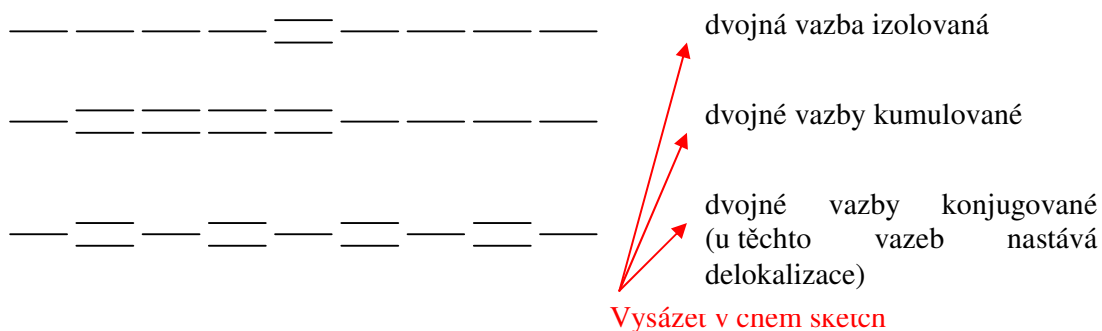


tvár molekuly: rovnoramenný trojúhelník

Lokalizace vazeb

Dosud byly probrány vazby lokalizované (tj. umístěné jen mezi dva sousední atomy, např. H–Cl). U uhlovodíků s konjugovanými dvojnými vazbami se však setkáváme s tím, že elektrony π vazby jsou rozprostřeny (= delokalizovány) mezi více atomů. Vznik delokalizovaných vazeb bude probrán spolu s jejich vlastnostmi přibližně o tři strany dále.

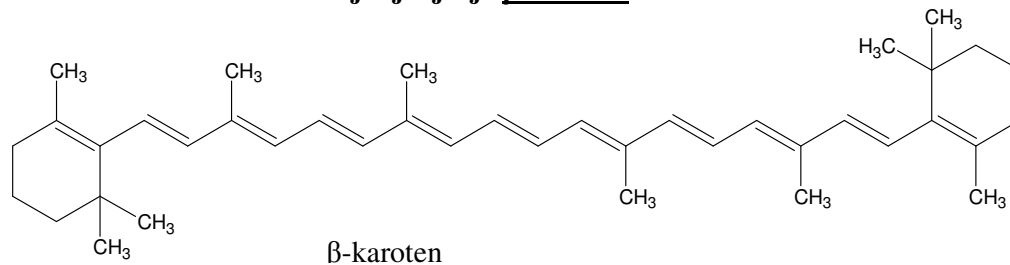
Umístění dvojných vazby:



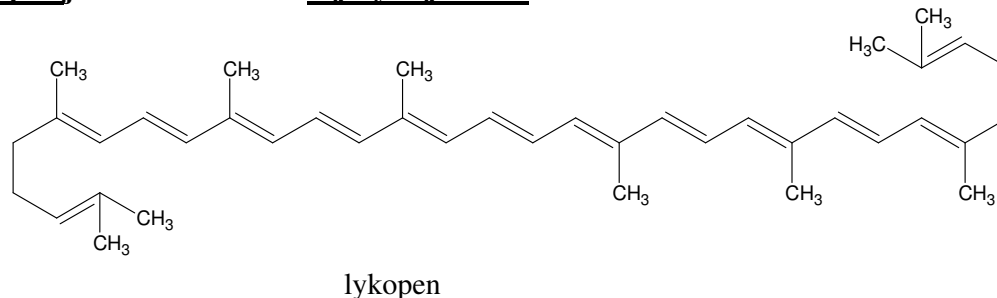
Sloučeniny s rozsáhlým systémem konjugovaných dvojných vazeb bývají často barevné, mnohé z nich patří mezi přírodní látky (např. barviva izolovaná z mrkve nebo rajčat).

Příklady strukturních vzorců barevných organických látek. Všimněte si systému konjugovaných dvojných vazeb:

V mrkvi jsou obsaženy tři karoteny, které se od sebe liší pouze strukturním uspořádáním konců řetězce. Nejhojnější je β -karoten:

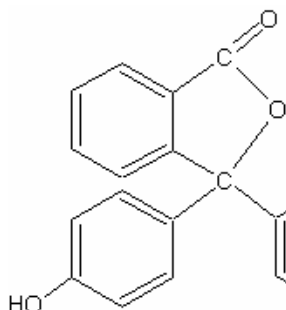


Lykopen je červené barvivo rajských jablíček:

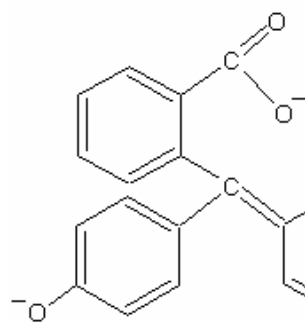


Příklady indikátorů:

fenolftalein

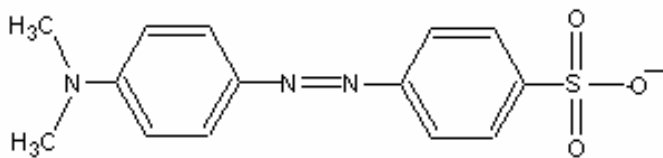


bezbarvá forma (vždy nanejvýš tři dvojné vazby v konjugaci)

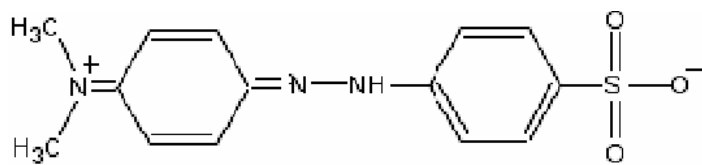


fialová forma (jedenáct dvojných vazeb v konjugaci)

methyloranž



žlutá forma




červená forma

Nyní bychom si měli připomenout délku vazby mezi atomy uhlíku v organických sloučeninách.

vazba	meziatomová vzdálenost (délka vazby)
C-C	154 pm = 1,54 Å
C=C	135 pm = 1,35 Å
C≡C	121 pm = 1,21 Å

Vazby v molekule benzenu

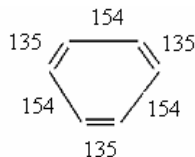


Starší zápis vzorce benzenu je . Pokud by struktura benzenu odpovídala tomuto vzorci, musely by tři vazby mezi atomy uhlíku mít vlastnosti vazby jednoduché a zbývající tři pak vlastnosti vazby dvojně. To by se projevilo např. na délkách vazeb. Dvojně vazby jsou kratší, jednoduché delší:


C=C 135 pm

C–C 154 pm

Tvar molekuly benzenu by tedy musel být přibližně takovýto:

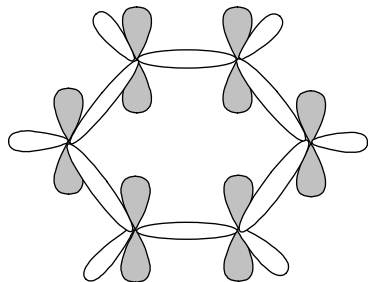


Experimentálně však bylo zjištěno, že molekula benzenu je symetrická a všech šest vazeb

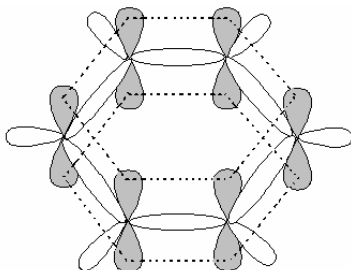
mezi atomy uhlíku má stejnou délku (140 pm). Z toho plyne, že zápis  správně nevystihuje strukturu molekuly benzenu. Vysvětlení této skutečnosti podává tzv. teorie delokalizace.

Vysvětlení je následující:

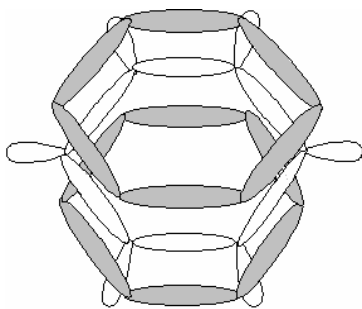
V molekule benzenu jsou mezi atomy uhlíku jednak lokalizované σ -vazby (tvořené hybridními atomovými orbitály sp^2), jednak π -vazby (tvořené elektrony obsaženými v orbitalech p_x kolmých na rovinu benzenového jádra, které se neúčastní hybridizace). Mezi orbitály p_x dochází k bočnímu překryvu (symetricky na obě strany) a tím vznikají delokalizované π -vazby. Situace je znázorněna na třech následujících obrázcích:



Rozmístění překrývajících se sp^2 HAO tvořících σ -vazby (bíle) v molekule benzenu a orbitalů p_x (šedě), jejichž bočním překryvem (viz další obrázek) vzniká systém delokalizovaných π -vazeb.



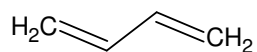
Vyznačení bočních překryvů p_x orbitalů vedoucích ke vzniku π -elektronového kruhu.



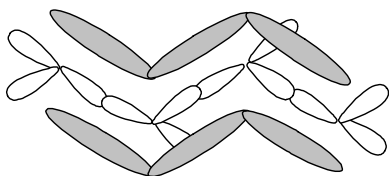
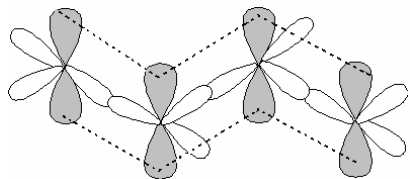
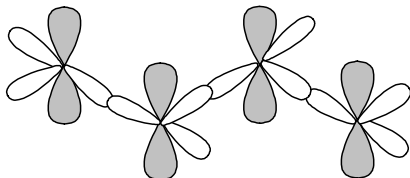
Rozložení vazebných elektronů v molekule benzenu:
 σ -elektrony: bíle
 π -elektrony: šedě.

Příklad delokalizace: buta-1,3-dien

C_4H_6



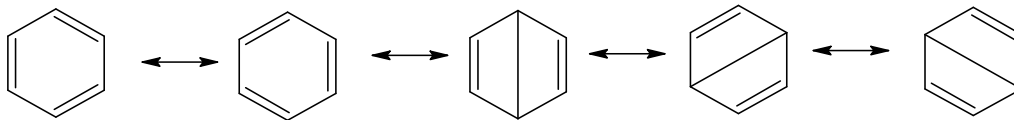
C_4H_6



Teorie rezonance

Tato teorie předcházela teorii delokalizace.

Teorie rezonance pracuje s rezonančními strukturami. Rezonanční struktury jsou struktury používané k popisu molekul s tzv. konjugovanými vazbami. Vyjadřují se tzv. rezonančními vzorci. Jako názorný příklad uvedeme vzorce rezonančních struktur (mezomerních struktur) benzenu:



Předpokládalo se, že molekula střídavě existuje ve všech rezonančních stavech, ty se tak rychle mění, že měřením lze zachytit jen střední (průměrnou) hodnotu. Z toho plyne, že elektronová hustota vazeb mezi uhlíkovými atomy v molekule benzenu je větší než

u jednoduchých, ale menší než u dvojných vazeb. Protože stálé používání všech rezonančních vzorců by bylo těžkopádné, používá se obvykle jen jeden z rezonančních vzorců, lhostejno který. Rezonanční struktury nevyjadřují reálnou strukturu molekul, ta je jejich průměrem, a má zčásti vlastnosti každé z nich.

Polarita kovalentních vazeb

Polarita molekul je důležitá vlastnost pro posouzení chemického chování, reaktivnosti i rozpustnosti látek. Pro rozpustnost platí pravidlo pro přibližný odhad: polární sloučeniny jsou rozpustné v polárních rozpouštědlech a nepolární v nepolárních rozpouštědlech (např. polární KMnO_4 ve vodě $\text{H}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ a nepolární mastnoty v benzenu).

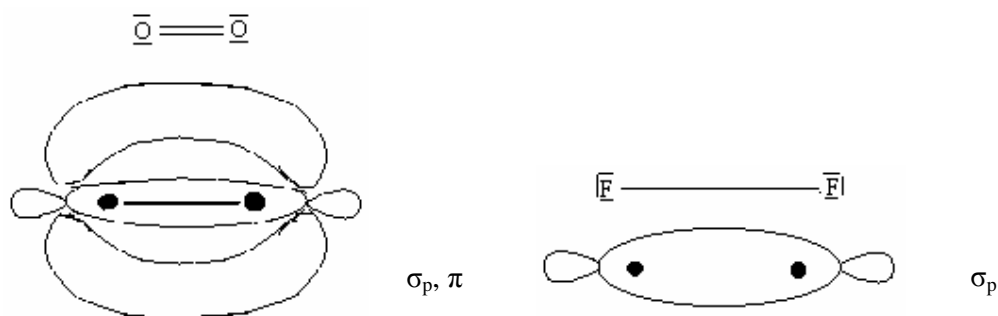
Podle polarity se vazy dělí na:

a) nepolární

- elektronový oblak v molekulovém orbitalu je rozložen rovnoměrně mezi oba atomy, nedochází ke vzniku parciálního elektronového náboje na žádném z obou vázaných atomů. V nepolární vazbě jsou vázány atomy se stejnou elektronegativitou.

Příklad:

O_2, F_2

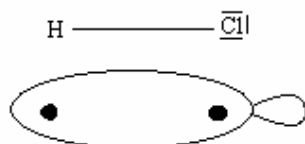


b) polární

- v polární vazbě jsou vázány atomy s odlišnými elektronegativitami. Elektrony jsou posunuty blíže k elektronegativnějšímu atomu. Ten je částečně (parciálně) záporně nabit. Druhý atom je parciálně kladně nabit.

Příklad:

$\text{HCl} \quad \text{H}^{\delta+} - \text{Cl}^{\delta-}$



c) iontové

- jejich podstatou jsou elektrostatické síly působící mezi opačně nabitými ionty.

Příklad:

Na^+Cl^-



Přesně vzato, nepolární vazba je pouze ve víceatomových molekulách nekovových prvků. Všechny ostatní vazby (v molekulách nekovů) jsou polární. Zcela iontová vazba neexistuje – vždy se jedná pouze o vazbu silně polární.

Mezi polární a iontovou vazbou není přesná hranice; žádná vazba není zcela iontová.

V praxi se polarita vazeb určuje na základě dohody:

Poznámka:

Polarita vazeb se určuje na základě rozdílu elektronegativit vázaných atomů. Elektronegativita se značí X a rozdíl elektronegativit se značí ΔX .

a) rozdíl elektronegativit vázaných atomů $\Delta X < 0,4$ nepolární vazba

Příklad:

vazba v uhlovodících (látky obsahující pouze uhlík a vodík)

$$X(\text{C}) = 2,5$$

$$\underline{X(\text{H}) = 2,2}$$

$$\Delta X = 0,3$$



$$X(\text{H}) = 2,2$$

$$\underline{X(\text{H}) = 2,2}$$

$$\Delta X = 0$$

! Pamatujte: Uhlovodíky jsou definicí nepolární látky.

b) rozdíl elektronegativit vázaných atomů $\Delta X \in \langle 0,4; 1,7 \rangle$ polární vazba

Příklad:

LiH (hydrid lithný),

$$X(\text{Li}) = 0,97$$

$$\underline{X(\text{H}) = 2,20}$$

$$\Delta X = 1,23$$

HCl (kyselina chlorovodíková)

$$X(\text{H}) = 2,20$$

$$\underline{X(\text{Cl}) = 2,80}$$

$$\Delta X = 0,60$$

c) rozdíl elektronegativit vázaných atomů $\Delta X > 1,7$iontová vazba

Příklad:

NaCl (chlorid sodný)

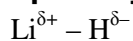
$$X(\text{Cl}) = 2,8$$

$$\underline{X(\text{Na}) = 1,0}$$

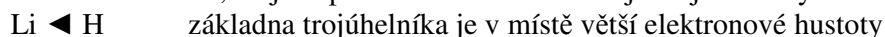
$$\Delta X = 1,8$$

Hranice 0,4 a 1,7 jsou jen orientační, rozhoduje chemické chování látek.

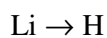
Způsoby zápisu polarit y vazby



$\delta+$, $\delta-$ jsou parciální elektrické náboje na jednotlivých atomech – viz níže



základna trojúhelníka je v místě větší elektronové hustoty



šipka směřuje do místa, kam se ve vazbě přesouvají elektrony

Parciální náboje

Parciální náboje jsou vyjádřením polarizace chemické vazby. Částečné (parciální) náboje přítomné na atomech v polárních molekulách se označují $\delta+$ a $\delta-$. Tento zápis označuje, že došlo pouze k částečnému přesunu elektronů po vazbě, ale ještě ne ke vzniku iontů.

Příklad:



Elektronové efekty

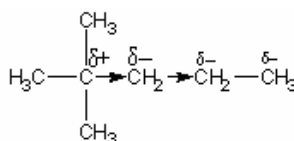
Polárnost jedné vazby může u složitějších sloučenin vyvolat posun elektronových párů (polarizaci) i u vazeb sousedních.

1. **elektronový efekt indukční** (je vyvolán posun σ elektronů)

a) **kladný I-efekt** (skupina vyvolávající +I-efekt odpuzuje elektrony)

Mezi atomy a skupiny odpuzující elektrony patří Mg, alkylové skupiny.

Příklad:

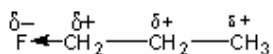


Čím dále od skupiny, tím méně se efekt projevuje.

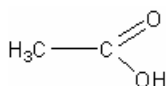
b) **záporný I-efekt** (skupina vyvolávající -I-efekt přitahuje elektrony)

Mezi skupiny přitahující elektrony patří Br, Cl, I, OH, NH₂.

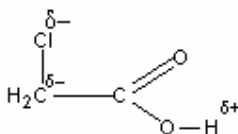
Příklad:



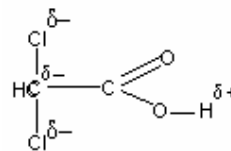
Příklady uplatnění indukčního efektu:



octová kyselina
 $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$

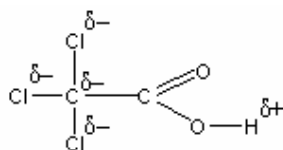


monochloroctová kyselina
 $K_a = 1,6 \cdot 10^{-3}$



dichloroctová kyselina
 $K_a = 5,1 \cdot 10^{-2}$

žádný $-I$ -efekt
nejslabší kyselina
nejmenší K_a



trichloroctová kyselina
 $K_a = 1,3 \cdot 10^{-1}$

největší $-I$ -efekt
nejsilnější kyselina
největší K_a

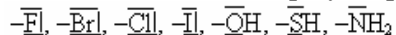
Poznámka:

K_a je disociační konstanta. [Odkaz na místo kde je zavedená](#)

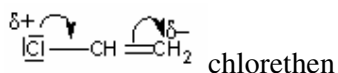
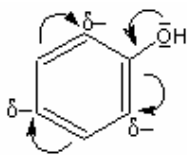
2. **elektronový efekt mezomerní** (konjugační) – je vyvolán posun π elektronů

a) **kladný M-efekt** (funkční skupina poskytuje elektrony do konjugace)

+M efekt vyvolávají skupiny, které se vážou jednoduchou vazbou a k dispozici mají nevázané elektronové páry, např.:



Příklad:

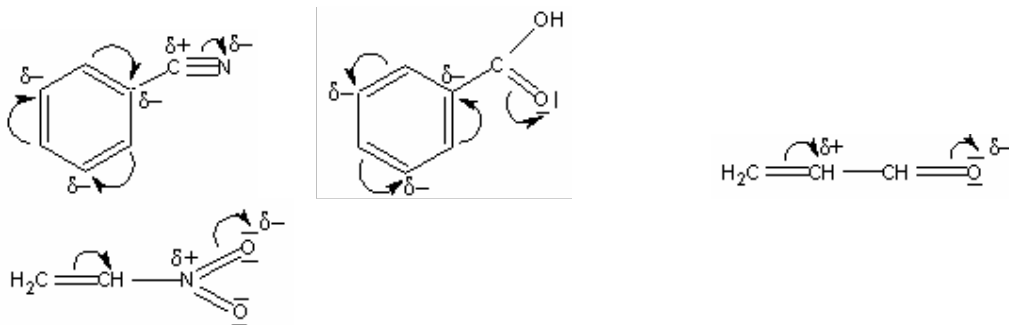


b) záporný M-efekt (funkční skupina odčerpává elektrony)

–M efekt vyvolávají např. skupiny:

–C≡N (kyanoskupina), –COOH (karboxylová skupina), –COOR (esterová skupina), –COH (aldehydová skupina), –NO₂ (nitroskupina)

Příklad:



Je to významné pro organickou chemii. Pokud nerozumíte následujícímu textu, nelekejte se, názvosloví organických sloučenin bude probráno v organické chemii.

Při elektrofilní substituci už jednou substituovaného benzenu mají indukční a mezomerní efekt vliv na vstup dalšího substituentu na jádro.

Substituenty vykazující vůči jádru kladný mezomerní efekt řídí vstup dalšího substituentu přednostně do poloh *ortho*– a *para*–. [odkaz na konec kapitoly na dichlorbenzeny](#) Tyto substituenty se nazývají substituenty 1. třídy. Do této skupiny substituentů patří halogeny, hydroxyskupina, aminoskupina apod..

Substituenty řídící další substituci do poloh *ortho*– a *para*– obecně usnadňují vstup dalšího substituentu na jádro. Výjimku tvoří halogeny, které jsou silně elektronegativní. Svým značným záporným indukčním efektem zvýrazňují parciální kladný náboj arylu, na kterém jsou vázány. Elektrofil je tím od jádra odpuzován.

Substituenty vykazující vůči jádru záporný mezomerní efekt řídí vstup dalšího substituentu přednostně do polohy *meta*–. [odkaz na konec kapitoly na dichlorbenzeny](#) Tyto substituenty se nazývají substituenty 2. třídy.

Substituenty řídící další substituci do polohy *meta*– znesnadňují vstup dalšího substituentu na jádro.

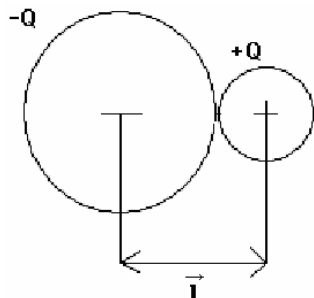
Substituenty 1. třídy	–OH, –OR, –NH ₂ , –NHR, –NR ₂ , –NO, –R, –Cl, –F, –Br, –I
Substituenty 2. třídy	–NO ₂ , –SO ₃ H, –COOH, –CN, –CHO (aldehydová), –COR

Poznámka:

Písmeno R značí alkyl nebo aryl.

Dipólový moment

Dipólový moment určuje míru polarizace vazby. Je to vektor směřující od kladného k zápornému pólu polární vazby mezi dvěma atomy. Pro dvojjatomové molekuly je definován vztahem:



$$\bar{\mu} = Q \cdot \bar{l}$$

Qparciální náboj na kladně nabitém atomu (C)

\bar{l} vzdálenost středů vázaných atomů (orientace od kladného k zápornému náboji) (m)

$\bar{\mu}$ dipólový moment (C m)

Pro molekuly se zjistí jako vektorový součet dipólových momentů vazeb (ty jsou v tabulkách). Dipólové momenty poskytují informace o polaritě vazeb a o geometrii molekul (o vazebných úhlech). Zjišťují se i experimentálně – měřením elektrické kapacity kondenzátoru naplněného zkoumanou látkou.

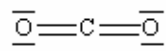
Molekula je nepolární, jestliže výsledný dipólový moment je roven nule.

Molekula je polární, jestliže výsledný dipólový moment je různý od nuly.

Souvislost geometrie molekul a dipólového momentu

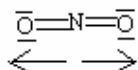
Příklad:

CO_2naměřeno $\mu = 0$ souhlasí s hybridizací $sp \Rightarrow$ lineární uspořádání



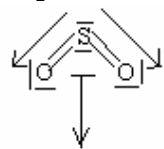
$\leftarrow \quad \rightarrow$ dipólové momenty jsou stejně velké, vzájemně se vyruší

NO_2naměřeno $\mu \neq 0$, naměřeno, že molekula je lineární



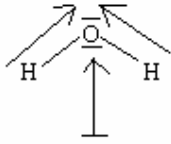
$\leftarrow \quad \rightarrow$

SO_2naměřeno $\mu \neq 0$, naměřeno, že S je středový atom $\Rightarrow sp^2$



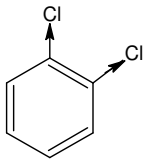
vektorový součin dipólových momentů vazeb $\text{S}=\text{O}$

H_2O $\mu = 6,13 \cdot 10^{-30}$ C.m \Rightarrow lomená

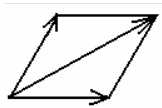


vektorový součin dipólových momentů vazeb O–H

řada dichlorbenzenů

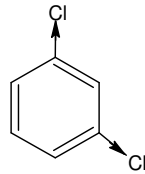


o- (ortho)
o-dichlorbenzen

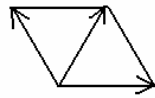


$$\mu = 8,63 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

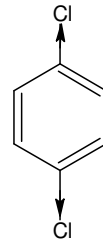
Pomocí μ tak lze odlišit izomery *o*-, *m*-, *p*-.



m- (meta)
m-dichlorbenzen



$$\mu = 5,57 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$



p- (para)
p-dichlorbenzen



$$\mu = 0$$

Vlastnosti kovalentních sloučenin

Pojmem „kovalentní sloučenina“ zde rozumíme sloučeninu, která má ve své molekule pouze kovalentní vazby.

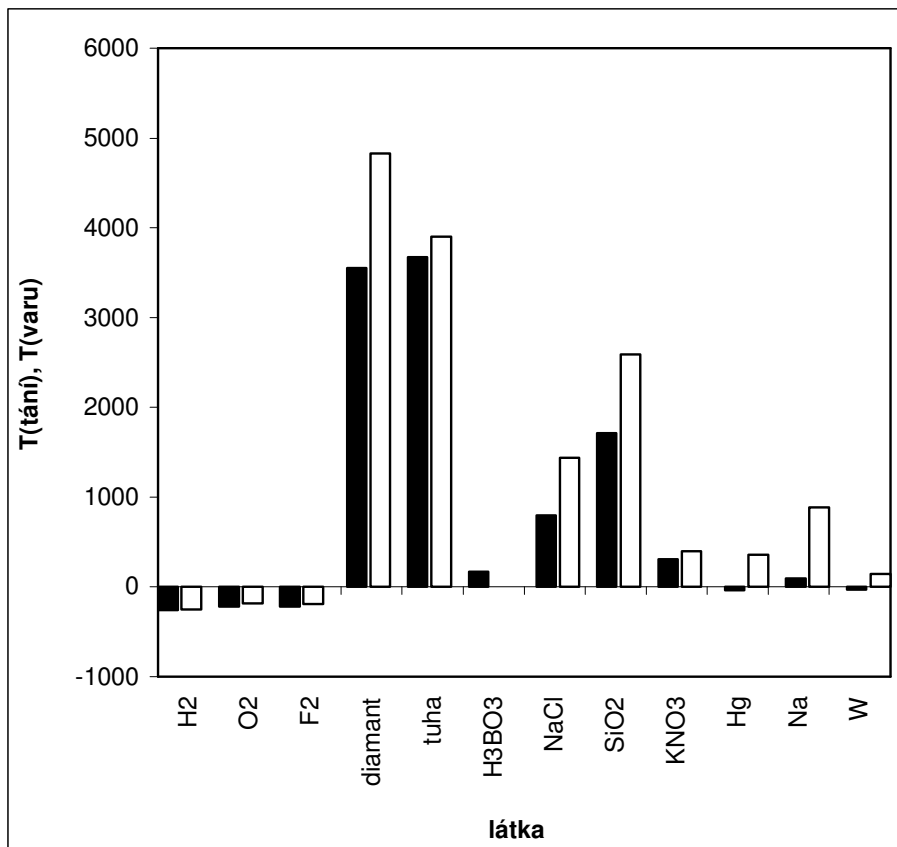
Vlastnosti kovalentních sloučenin závisí na jejich molární hmotnosti. Podle ní (a souvisejících) tyto látky můžeme přibližně rozdělit do dvou skupin (Hranice je pouze orientační.):

- a) nízkomolekulární látky $M \leq 500 \text{ g.mol}^{-1}$
 b) vysokomolekulární látky $M \gg 500 \text{ g.mol}^{-1}$

Srovnávací tabulka zástupců:

- nízkomolekulární kovalentní látka (molekulové krystaly)
- vysokomolekulární kovalentní látka (atomové krystaly)
- iontová látka
- kovová látka

	zástupce	T_t ve °C	T_v ve °C
1	H ₂	-259,2	-252,8
	O ₂	-218,8	-182,9
	F ₂	-219,6	-188,2
2	diamant	3550	4827
	tuha	3675	3900
	H ₃ BO ₃	169	-
3	NaCl	800	1440
	SiO ₂	1713	2590
	KNO ₃	308	400 (rozkládá se)
4	Hg	-38,86	356,66
	Na	97,81	882,9
	W	-30,63	145,14



graf z tabulky nahoře: sloupce představují teplotu tání, nevím jak mám nad sloupce udělat kolečka, která budou znázorňovat teplotu varu

Nízkomolekulární kovalentní sloučeniny

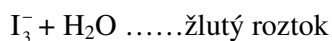
Mají nízké teploty tání a varu. Po rozpuštění jsou v roztoku přítomny celé nedisociované kovalentní molekuly \Rightarrow nevedou elektrický proud \Rightarrow jsou to neelektrolyty. Pro rozpustnost platí, že podobné se rozpouští v podobném (= polární látky se rozpouštějí v polárních rozpouštědlech – voda, nepolární látky se rozpouštějí v nepolárních rozpouštědlech – benzen, éther, CCl₄).

Příklad:

I₂ + CCl₄fialový roztok (I₂ v CCl₄ rozpustný, obě látky jsou nepolární)

I₂ + H₂Onerozpustný (I₂ je nepolární, H₂O je polární)

Chceme-li rozpustit I₂ ve vodě, musíme k němu přidat KI. Tím vznikne iontová látka K⁺I₃⁻ (trijodid draselný), která je v polární vodě rozpustná.

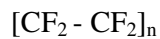


!!! Cukr – kovalentní sloučenina, ale rozpustná ve vodě. Důvod – má OH skupinu (X(O) = 3,5, X(H) = 2,2 \Rightarrow $\Delta X = 1,3$) \Rightarrow OH skupina interaguje s vodou (polární). Naopak v nepolárních rozpouštědlech (benzen) se cukr nerozpouští.

Vysokomolekulární kovalentní sloučeniny

Jsou to tzv. polymery, pravidelně se v nich opakuje určitý motiv, kterému se říká mer (základní jednotka). Spojením velkého počtu merů vznikne polymer.

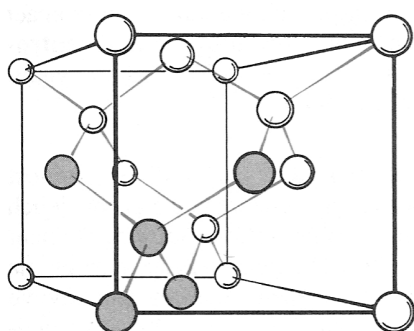
Příklad:



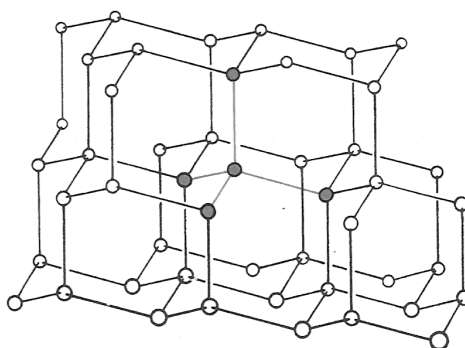
Uspořádání vysokomolekulárních kovalentních sloučenin:

- 1) trojrozměrné – např. diamant
- tvrdé, naprosto nerozpustné, vysoký bod tání a varu (tisíce stupňů), elektrický nevodič

krystalová struktura diamantu

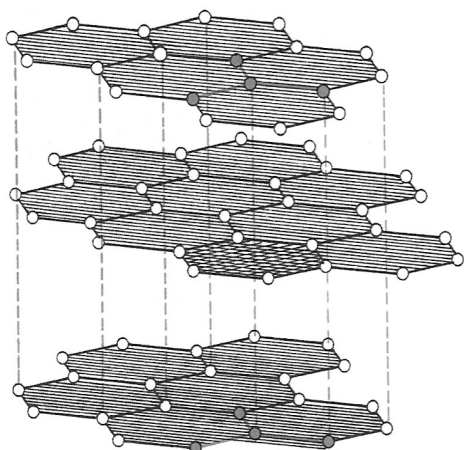


základní buňka



opakování tetraedru v mřížce

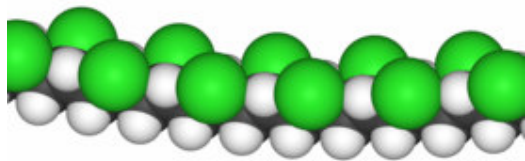
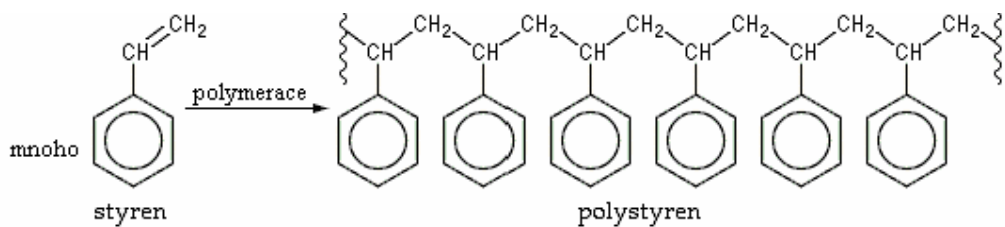
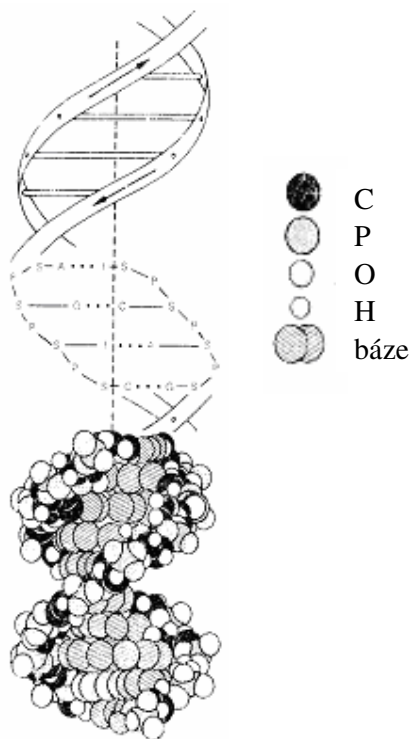
- 2) rovinné – polymerní struktura v rovině – např. grafit, H_3BO_3
- odlupují se nebo otírají po vrstvách, jsou elektricky vodivé, mazlavé, šupinkovité



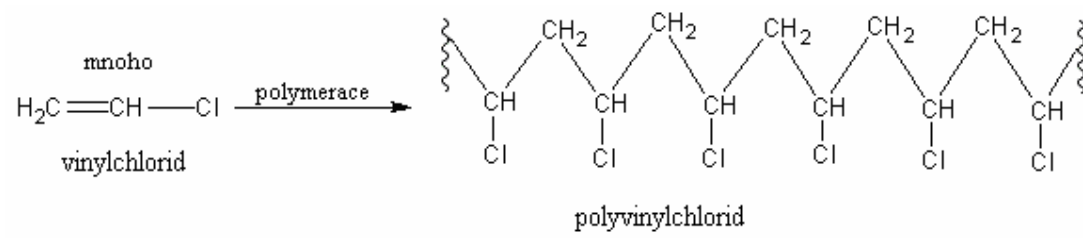
krystalová struktura grafitu

- 3) lineární – např. polystyren, DNA
 - špatná mechanická pevnost, rozpouštějí se (DNA v H₂O) nebo bobtnají

struktura DNA



polyvinylchlorid



Koordinační sloučeniny

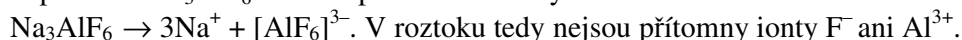
Historie

Koordinační sloučeniny se dříve označovaly jako „komplexní sloučeniny“, „sloučeniny II. řádu“ nebo také „sloučeniny sloučenin“. Pojem komplexní sloučeniny byl zaveden v 19. století. Tomu, že by se mohlo jednat o „sloučeniny sloučenin“, nasvědčovala jejich stechiometrie. Například molekula Na_3AlF_6 (hexafluorohlinitan sodný, kryolit) se zdá být složena ze tří molekul NaF a jedné molekuly AlF_3 . Podobně molekula $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (hexakynoželeznanat draselný, žlutá krevní sůl) se zdá být složena ze čtyř molekul KCN a jedné molekuly $\text{Fe}(\text{CN})_2$:

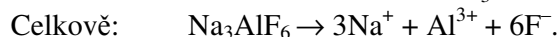
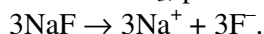
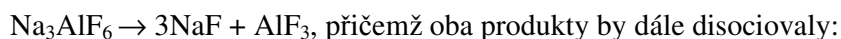
sloučeniny II. řádu	sloučeniny I. řádu, z nichž se zdály být složeny vlevo uvedené sloučeniny II. řádu
Na_3AlF_6	$3\text{NaF} + \text{AlF}_3$
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$4\text{KCN} + \text{Fe}(\text{CN})_2$

Uvedená teorie narazila na následující problém: U sloučenin II. řádu nelze po jejich rozpuštění ve vodě chemicky dokázat přítomnost některých jejich stavebních jednotek. Například ve vodném roztoku Na_3AlF_6 nelze dokázat přítomnost iontů F^- . Na základě těchto zjištění se došlo k závěru, že stavební jednotky takovýchto sloučenin se sdružují do velmi stabilních útvarů, které reagují jako celek a jeví proto nové chemické vlastnosti.

Například při rozpouštění Na_3AlF_6 ve vodě probíhá elektrolytická disociace takto:



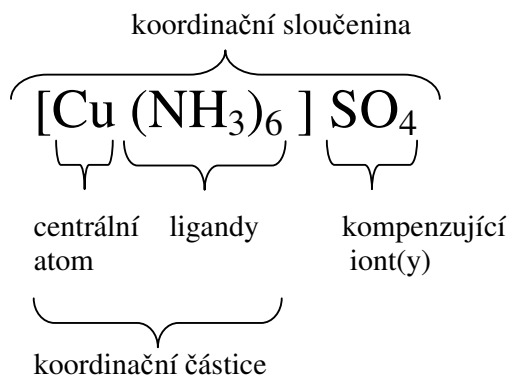
Pokud by platila teorie „sloučenin sloučenin“, musel by při rozpuštění Na_3AlF_6 proběhnout děj:

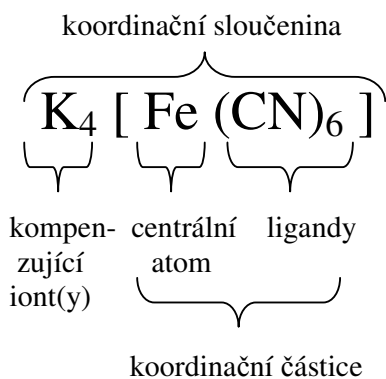


V roztoku by tedy byly přítomny ionty F^- a Al^{3+} , což je v rozporu se skutečností. Z tohoto důvodu byla teorie přepracována a uvedené látky jsou v současné době označovány jako **koordinační sloučeniny**.

Základní představy a pojmy koordinační chemie

Základní pojmy si vysvětlíme na názorných příkladech:

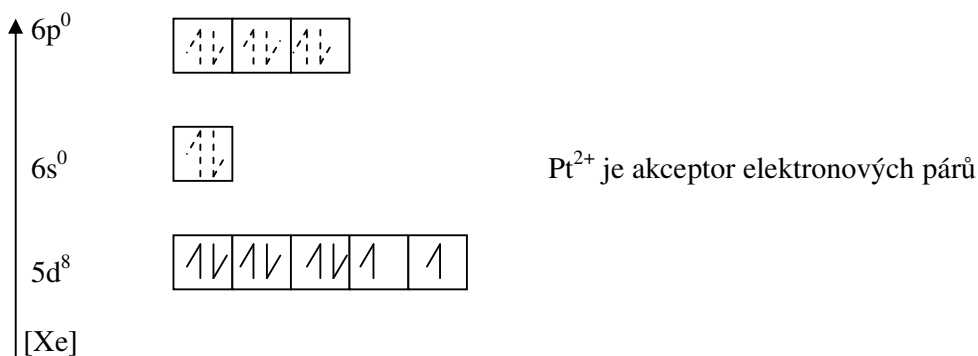




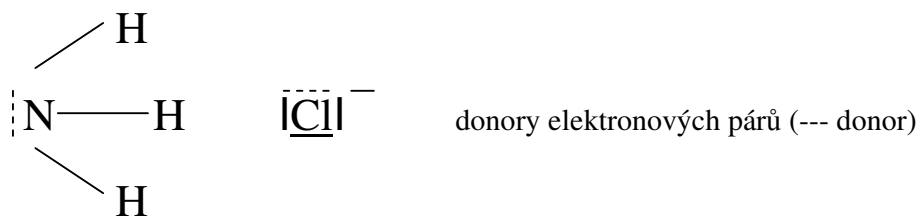
Koordinálně-kovalentní vazba (= donor-akceptorová vazba) a její vznik

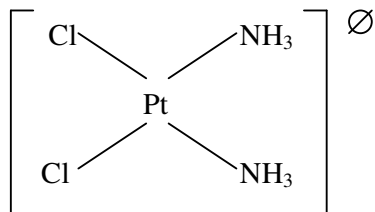
Tato vazba vzniká tak, že jeden atom poskytne celý elektronový pár (= donor – dárce) a druhý atom (= akceptor – příjemce) ho přijme. Akceptorem je centrální atom a donory jsou ligandy. Od vazby kovalentní se tato vazba liší pouze vznikem, jejich vlastnosti jsou stejné.

Př. ${}_{78}\text{Pt}^{2+}$: $[\text{Xe}] 5d^8 6s^0 6p^0$ - volný je jeden orbital s a tři orbitály p. To jsou celkem 4 orbitály schopné přijmout elektronový pár (mohou se vytvořit 4 donor-akceptorové vazby)



Vysvětlivky: čárkované jsou elektronové páry, které Pt^{2+} může přijmout od donoru do dříve volných orbitalů, plnou čarou jsou elektronové páry, které má Pt^{2+} před vytvořením donor-akceptorové vazby





elektronový pár od čtyř ligandů

cis-diamo-dichloroplatnatý komplex (tzv. cisplatina)

Pozn.: cisplatina je jeden z léků proti rakovině

Centrální atom

Centrální atom bývá obvykle atom nebo ion přechodného prvku – má prázdné valenční orbitály (je akceptor = příjemce elektronového páru).

Příklady:

sloučenina	centrální atom
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	nikl
$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$	kobalt
$\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	nikl
$\text{Ca}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	nikl
$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$	kobalt
$(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{CO})_5]$	vanad
$\text{K}[\text{Nb}(\text{CO})_6]$	niob
$\text{Li}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$	molybden
$\text{Na}[\text{Ir}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$	iridium

Ligandy

Mají volný elektronový pár, např. neutrální molekula s volnými elektronovými páry nebo anion (donor = dárce elektronového páru). Může jít také o molekuly s jednotlivými místy obsahujícími nadbytek elektronů. Např. benzen.

Ligandy se na centrální atom vážou koordinačně-kovalentní vazbou.

Příklady:

H_2O , CO , NO , NH_3 , F^- , Cl^- , S^{2-} , OH^- , CN^- , SCN^- , NO_3^-

Koordinační číslo

Koordinační číslo je rovno počtu donorových atomů vázaných na centrální atom. V naprosté většině je koordinační číslo 6 (oktaedrické uspořádání) nebo 4 (tetraedrické nebo čtvercové uspořádání). Koordinační číslo 6 je častější.

Koordinační částice

Přesná definice koordinační částice neexistuje. Přibližně je možno nadefinovat ji takto:

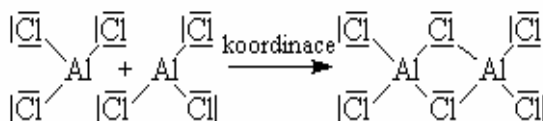
Koordinační částice je útvar, který:

1. se vytvořil koordinací (tj. tvorbou donor-akceptorových vazeb) a
2. mezi jeho centrálním atomem a obklopujícími jej ligandy je více donor-akceptorových vazeb, než činí hodnota oxidačního čísla tohoto atomu.

Např.:

částice	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$[\text{SiF}_6]^{2-}$	$[\text{PF}_6]^-$	SF_6
oxidační číslo centrálního atomu	III	IV	V	VI
počet donor-akceptorových vazeb mezi centrálním atomem a obklopujícími jej ligandy (tzv. koordinační číslo)	6	6	6	6
Jedná se o koordinační částici?	ano	ano	ano	ne

Definice může selhat, jak si ukážeme na příkladě Al_2Cl_6 (chlorid hlinitý dimerní):



Uvedená sloučenina vyhovuje oběma částem naší definice (vzniká koordinací, oxidační číslo Al je III, zatímco koordinační číslo Al je 4, přesto se však nejedná o koordinační sloučeninu).

Typy koordinačních částic:

- koordinační kation – př. $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- koordinační anion – př. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$
- elektroneutrální částice (molekula) – př. $[\text{Ni}^0(\text{CO})_4]$

Kompenzující ionty

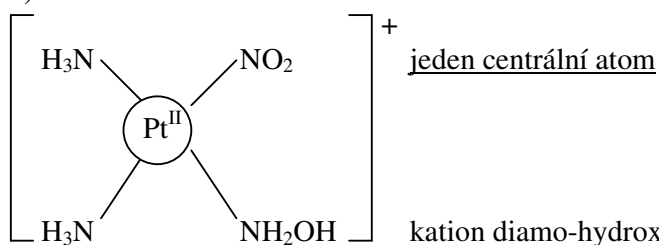
Kompenzující ionty nemusejí být v koordinační sloučenině přítomny, pokud je koordinační sloučenina:

- komplexní elektroneutrální molekula
např. $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$
- složená z komplexního kationtu + komplexního aniontu
např. $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4]^{2+}[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$

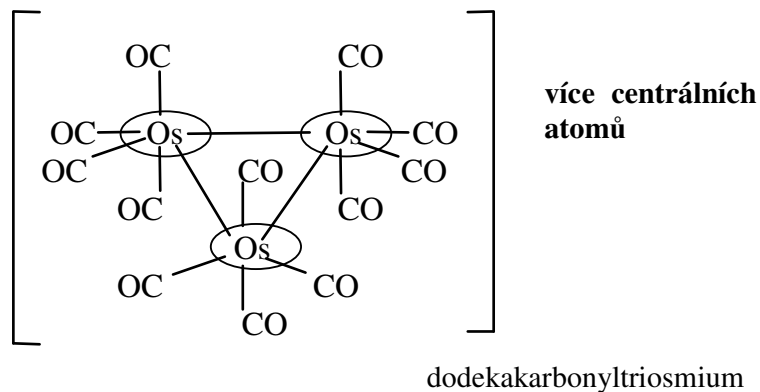
Skladba koordinačních částic

Podle počtu tzv. centrálních atomů:

- částice mononukleární



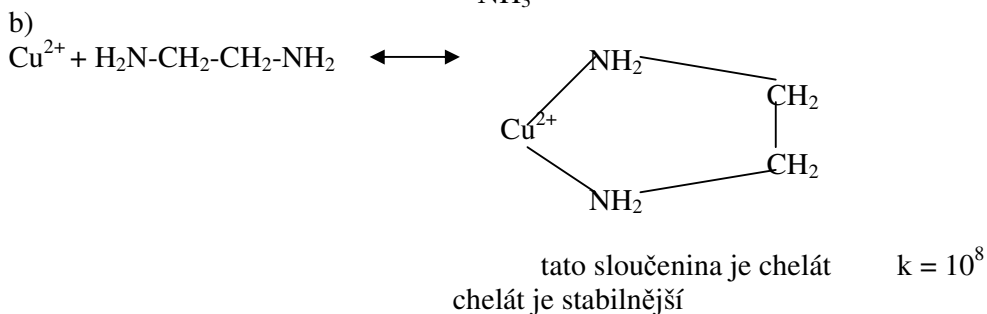
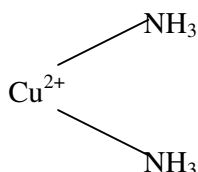
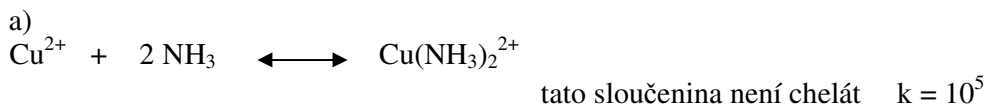
b) částice polynukleární (vícejaderná)



Cheláty (z řeckého chelos = klepeto)

Jsou koordinační částice tvořené centrálním atomem a chelátovým ligandem. Chelátový ligand je takový ligand, který se k centrálnímu atomu váže alespoň dvěma donor-akceptorními vazbami.

Př.



Chelátový efekt

Rozdíl stabilit sloučenin a), b) je zapříčiněn chelátovým efektem.

Pro stabilitu chelátů platí následující pravidla:

- 1) Za analogických podmínek je chelát stabilnější než koordinační částice s jednodonorovými ligandy.
- 2) Nejvýraznější chelátový efekt je u pětičlenného a šestičlenného cyklu.
méně členů – odpuzují se, sterické (= prostorové) zábrany
více členů – první donor se naváže na centrální atom, druhý ho obtížně hledá, protože je daleko

Využití: analytická metoda chelatometrie

Typickým chelátovým ligandem je EDTA (= ethylendiamintetraacetát jehož vzorec je $(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$).

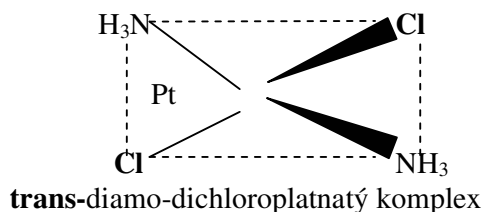
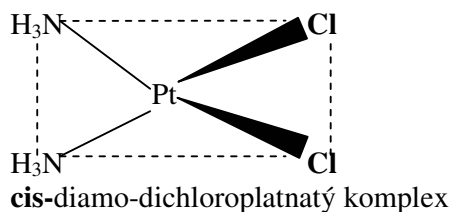
Izomerie koordinačních sloučenin

Izomerie je jev, kdy se sloučeniny o stejných souhrnných vzorcích liší povahou vazeb, jejich pořadím nebo jen prostorovým uspořádáním atomů v molekulách. Takové sloučeniny nazýváme izomery.

Existují tyto typy izomerů:

1) *Geometrická*

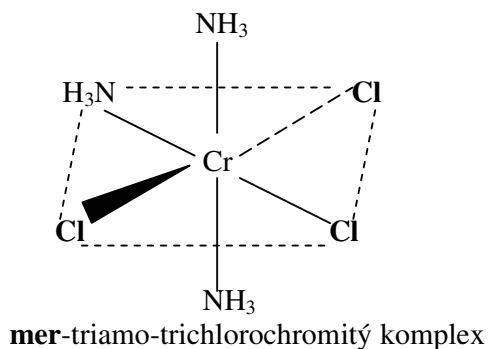
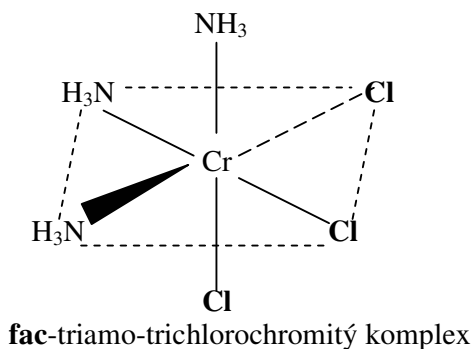
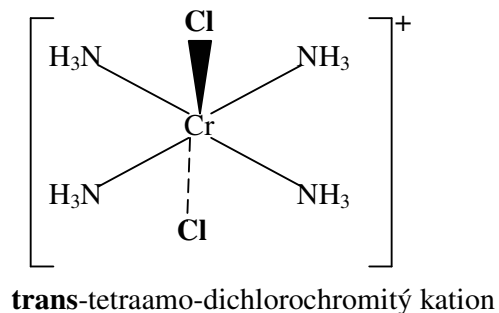
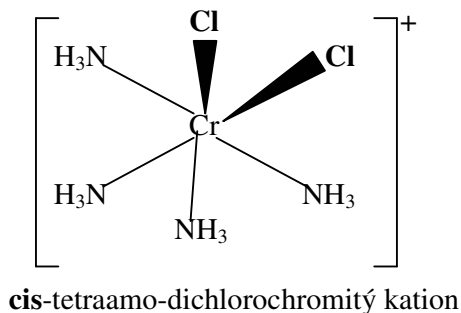
a) čtvercové uspořádání



b) tetraedrické uspořádání

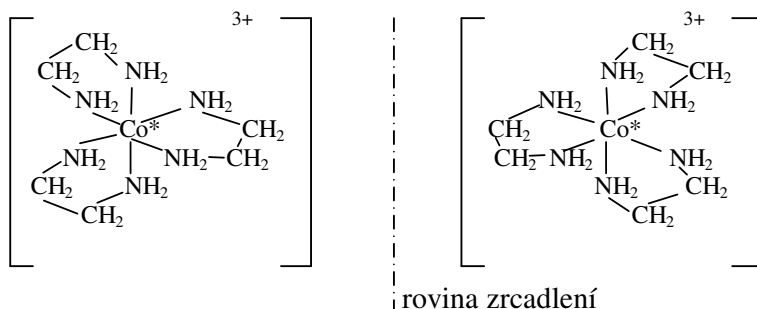
- poloha substituentů se značí písmeny a, b, c, d

c) oktaedrické uspořádání



- 2) *Optická* - u koordinačních sloučenin, které nemají střed ani rovinu symetrie. Nejčastější u oktaedrických koordinačních sloučenin, zejména v přítomnosti vícedonorových ligandů.

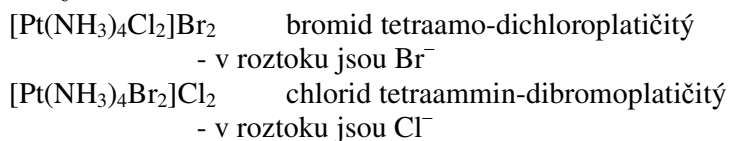
Např.: tris(ethyldiamin)kobaltitý kation



- 3) *Koordinační* - výměna centrálních atomů v komplexním kationtu a komplexním aniontu

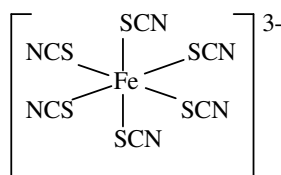


- 4) *Ionizační* – změna rozdělení iontů mezi koordinační částici a kompenzující sféru

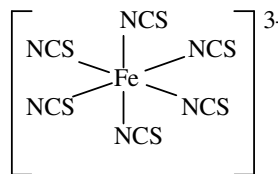


- 5) *Vazebná* – změna způsobu navázání ligandu na centrálnímu atomu

Me – OCN kyanato × Me – NCO isokyanato



hexathiokyanatoželezitanový anion



hexaisothiokyanatoželezitanový anion

Elektronová konfigurace centrálního atomu

- 1) d⁰ a d¹⁰ – platí metoda VSEPR, sloučeniny jsou bezbarvé.

Příklady:

d⁰ – kationty nepřechodných kovů – Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺ a kationty přechodných kovů bez d elektronů – Sc³⁺, Zr⁴⁺

d¹⁰ – Zn²⁺, Ga³⁺, Ge^{IV}, As^V

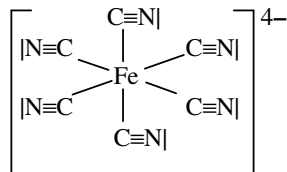
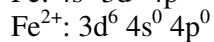
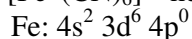
Cd²⁺, In³⁺, Sn⁴⁺, Sb^V

Hg²⁺, Tl³⁺, Pb^{IV}

Cu⁺, Ag⁺, Au⁺

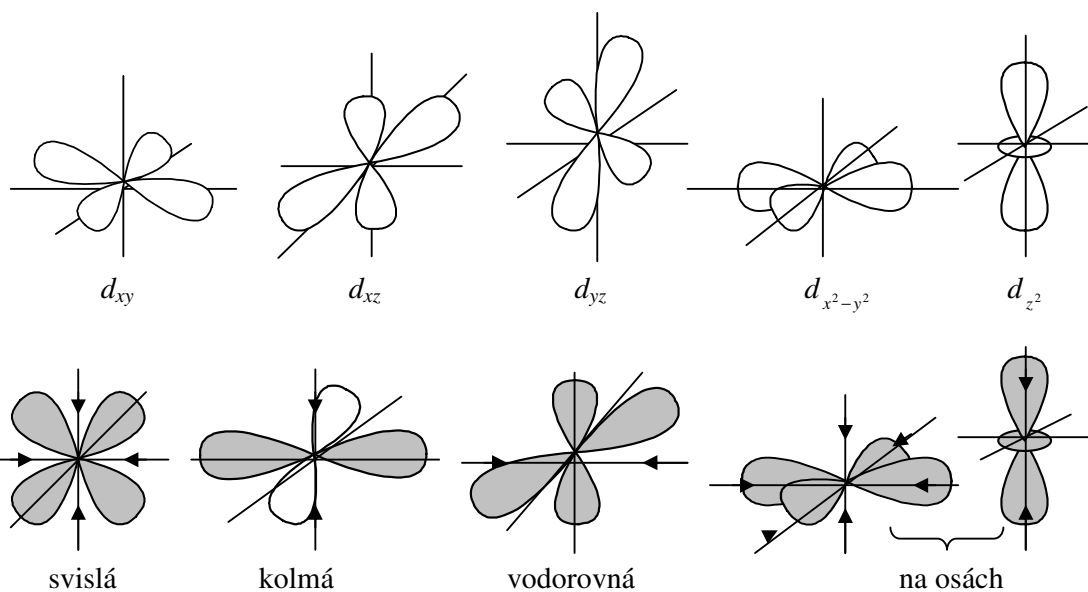
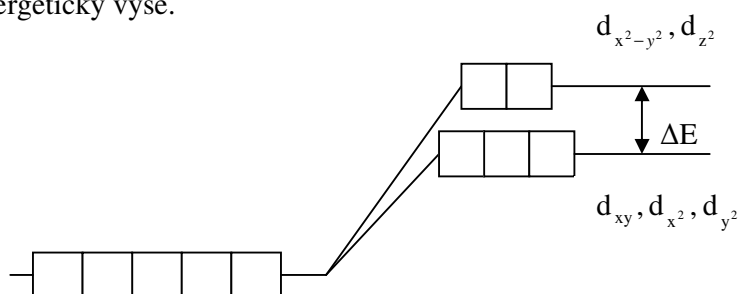
2) d^1 až d^9 – nejčastější typ koordinačních částic: centrální atom je přechodný kov v kladném oxidačním stavu, koordinační číslo je 6 a jeho tvar je oktaedr.

Př. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ hexakynoželeznanový anion

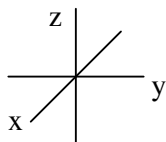


Teorie ligandového pole

Ligandy elektrostaticky ovlivňují valenční sféru centrálního atomu (jsou to dipóly nebo indukované dipóly). Přistupují k centrálnímu atomu ve směru souřadnicových os => zřetelně zvýší energii těch atomových orbitalů centrálního atomu, které mají směr souřadnicových os $3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$, zatímco energie orbitalů orientovaných mezi osy (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) se příliš nezvýší => zruší se pětinasobná degenerace d-orbitalů. Pětice orbitalů 3d se rozpadne na trojici $3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}$ (souhrnně t_{2g}) - energeticky níže a dvojici $3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$ (e_g) – energeticky výše.



Pozn.: názvy os

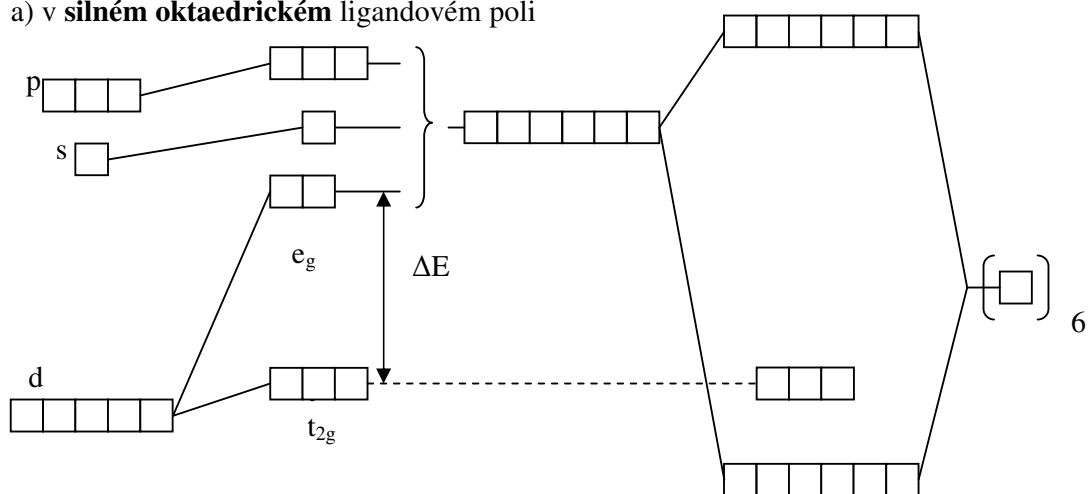


- ΔE velké \Rightarrow vazba je pevná \Rightarrow vzdálenost centrálního atomu a ligandu je malá, ligandové pole je silné
- ΔE malé \Rightarrow vazba je slabá \Rightarrow vzdálenost centrálního atomu a ligandu je velká, ligandové pole je slabé

O velikosti ΔE rozhoduje typ centrálního atomu i typ ligandu. Podle velikosti energetického štěpení ΔE řadíme ligandy do tzv. spektrochemické řady.

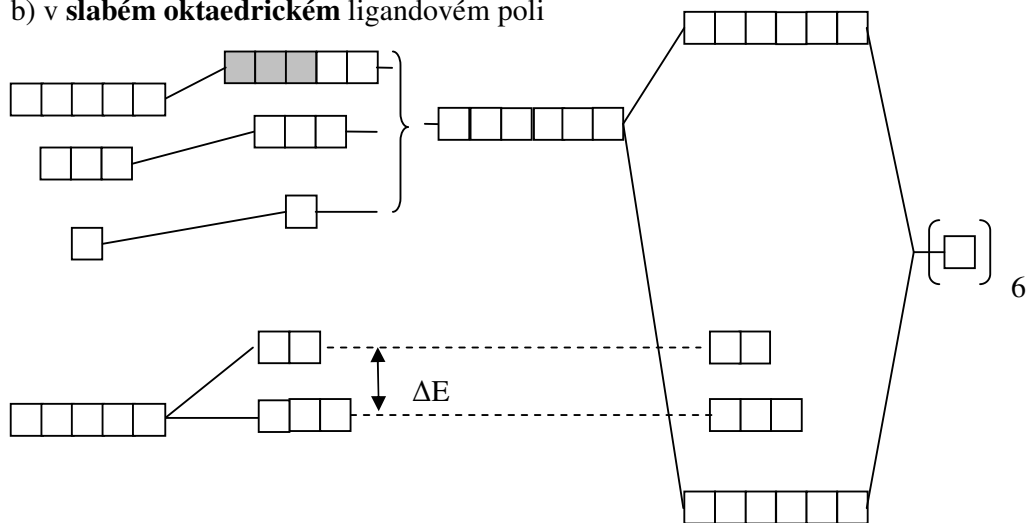
Štěpení d-orbitalů

a) v **silném oktaedrickém** ligandovém poli

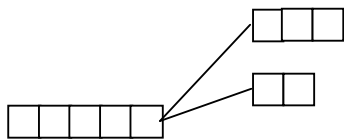


Pozn.: e_g a t_{2g} jsou označení orbitalů vzniklých energetickým štěpením d-orbitalů.

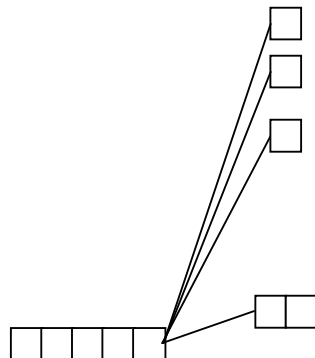
b) v **slabém oktaedrickém** ligandovém poli



c) v **tetraedrickém** ligandovém poli



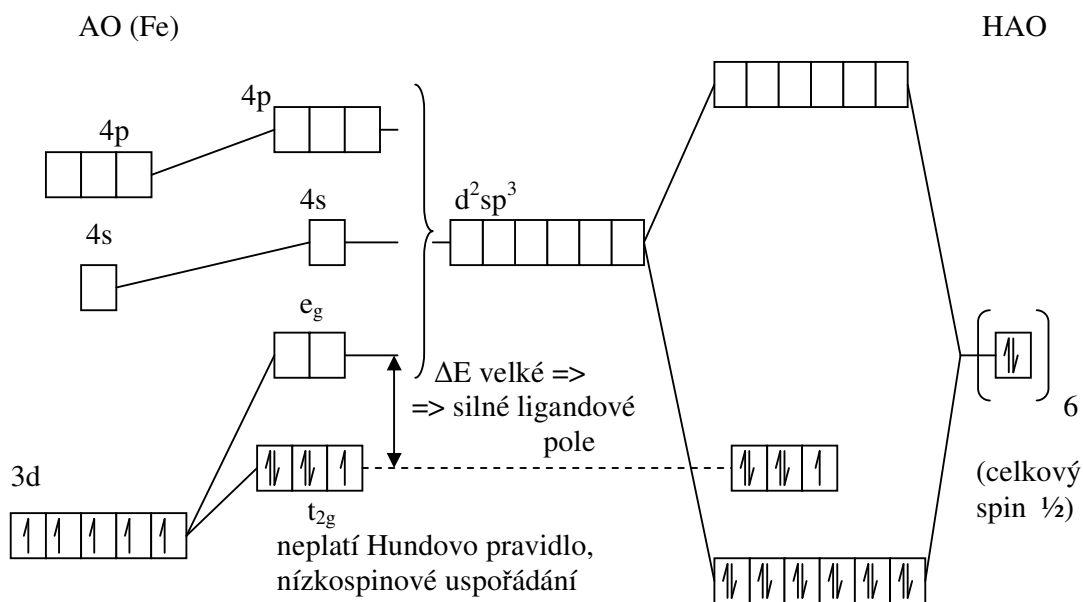
d) ve **čtvercovém** ligandovém poli



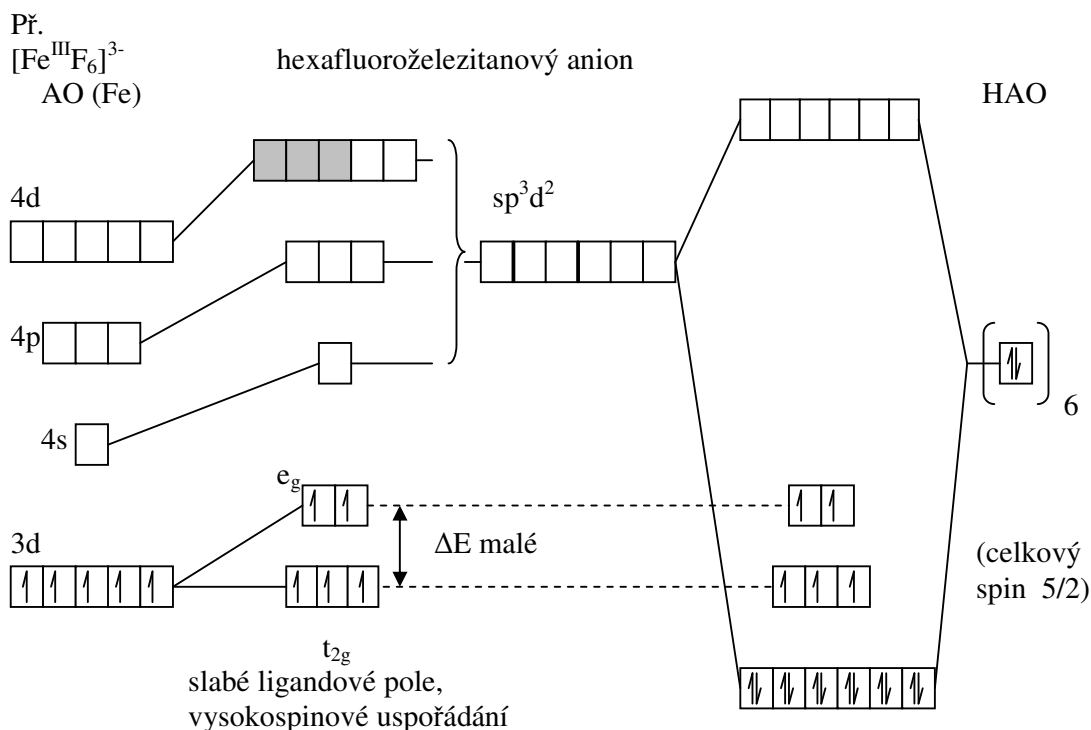
Př.
 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$

hexakynoželezitanový anion

CN^- – silný ligand => silné ligandové pole



$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ chybí jeden elektron do úplně zaplněného t_{2g} => snaží se ho získat a přejít na Fe^{2+} , tj. $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ má silné oxidační vlastnosti



Nízkospinové a vysokospinové uspořádání: Pokud se rozdělením elektronů mezi orbitály t_{2g} a e_g dá dosáhnout dvou uspořádání s odlišným spinem (v absolutní hodnotě vyšším a nižším), pak mluvíme o vysokospinovém a nízkospinovém uspořádání.

Záměnou ligandu (a tím záměnou silného a slabého ligandového pole, uspořádání vysokospinové a nízkospinové) se zcela mohou změnit chemické (např. redoxní vlastnosti sloučenin) i fyzikální (např. zbarvení) vlastnosti. Příklad:

$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$ má přesně napůl zaplněný orbital d, a to jak t_{2g} , tak i e_g => nesnaží se elektron získat ani odštěpit, je stálý, nereaktivní

$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$... silné oxidační činidlo	} ligandové pole ovlivnilo redoxní vlastnosti iontů Fe^{3+}
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{F}_6]^{3-}$ nereaktivní	

Fyzikálně – chemické vlastnosti koordinačních sloučenin

Stabilita koordinačních sloučenin

Stabilita jednoduchých sloučenin se vyjadřuje pomocí změny Gibbsovy energie, provázející vznik sloučeniny z prvků.

Stabilitu koordinačních sloučenin popíšeme pomocí změny Gibbsovy energie, provázející vznik koordinační sloučeniny z centrálních atomů a ligandů.

Stabilitu koordinačních částic vyjadřujeme pomocí tzv. **konstanty komplexity (stability)**. Konstantu stability vyjadřujeme pomocí skutečných koncentrací a značíme ji K. Rozlišujeme analytickou a skutečnou koncentraci!

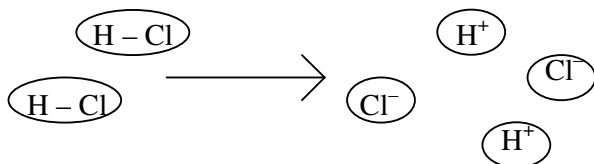
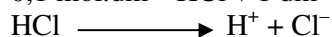
Pozn.

Analytická koncentrace: značí se c a vypočteme ji $c = \frac{n}{V}$, kde n je látkové množství sledované látky a V je objem roztoku.

Skutečná koncentrace: značí se hranatou závorkou $[\]$ kolem vzorce či názvu stanovené látky.

Př.

0,1 mol.dm⁻³ HCl v 1 dm³ vodného roztoku



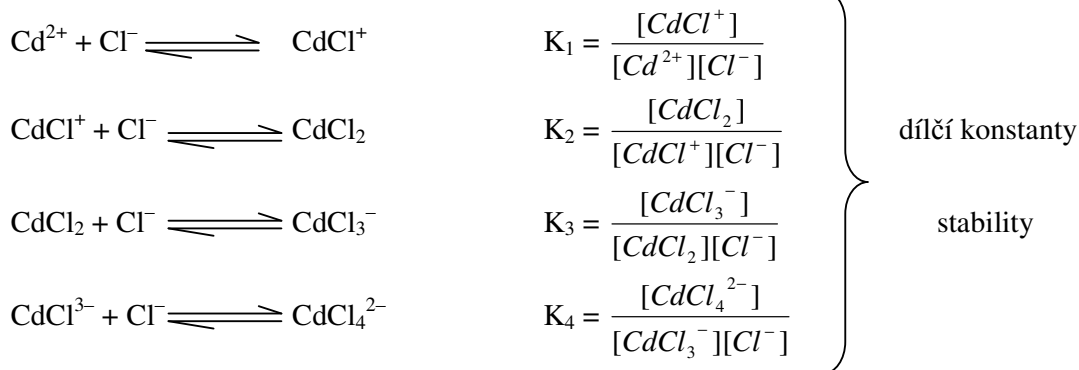
$c(\text{HCl}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, HCl je silná kyselina => všechny molekuly HCl disociují na ionty => $[\text{HCl}] = 0 \text{ mol.dm}^{-3}$, $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$, $[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$

Velká konstanta stability znamená pevnou koordinačně-kovalentní vazbu a naopak.

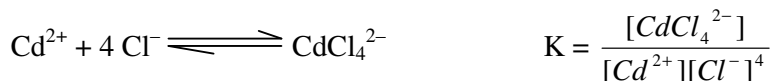
Př.

Určete konstantu stability CdCl_4^{2-} .

Vznik koordinační částice CdCl_4^{2-} :



Celková konstanta stability:



Lze dokázat, že $K = K_1 * K_2 * K_3 * K_4$.

stabilita koordinační částice $\left\{ \begin{array}{l} \textit{termodynamická} \text{ (termodynamicky stabilní je částice s velkou konstantou stability)} \\ \textit{kinetická} \text{ (kineticky stabilní je částice, která se nerozpadne během doby důležité pro daný experiment. Je dána hodnotou aktivační energie pro disociaci)} \end{array} \right.$

Interakce koordinačních sloučenin s elektromagnetickým zářením

(barevnost koordinačních sloučenin)

Energie potřebná na excitaci elektronů mezi rozštěpenými d-orbitaly je poměrně malá => na excitaci postačuje energie viditelného světla => většina koordinačních sloučenin a sloučenin (přechodných) d-prvků jsou barevné látky.

Př.

název	vzorec	barva
modrá skalice	CuSO ₄ .5H ₂ O	světle modrá
manganistan draselný	KMnO ₄	fialová
dichroman draselný	K ₂ Cr ₂ O ₇	oranžovo-červená
chroman draselný	K ₂ CrO ₄	žlutá

Pro koordinační sloučeniny je typický přechod elektronů mezi energeticky rozštěpenými orbitaly d ($t_{2g} \rightarrow e_g$).

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \text{ kde } h \text{ je Planckova konstanta, } c \text{ koncentrace a } \lambda \text{ je vlnová délka.}$$

ΔE (λ , barva) závisí na:

- 1) oxidačním čísle centrálního atomu
- 2) čísle periody v níž je v PSP zařazen centrální atom
- 3) počtu ligandů
- 4) druhu ligandů

add1) Mn ^{VII} Mn ^{IV} Mn ^{II}	fialová černá (burel MnO ₂) bezbarvé	}	Na změně zbarvení roztoku při reakci Mn ^{VII} → Mn ^{II} je založena indikace bodu ekvivalence v tzv. manganometrii (analytická metoda).
---	--	---	--

add2) ZnS CdS HgS	bílý žlutý černý
-------------------------	------------------------

Optické vlastnosti koordinačních sloučenin

Síla ligandového pole (tj. velikost energetického štěpení d-orbitalů) se odrazí také v optických vlastnostech látek (na excitaci do energeticky vzdáleného orbitalu je zapotřebí velká energie, a tedy je absorbováno světlo o krátké vlnové délce – blíže k fialovému konci spektra a obráceně – blíže k červenému konci spektra).

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \text{ kde } h \text{ je Planckova konstanta, } c \text{ koncentrace a } \lambda \text{ je vlnová délka}$$

Podle rostoucí hodnoty ΔE byly ligandy seřazeny do tzv. spektrochemické řady – podle rostoucí síly ligandového pole.

slabé ligandové pole – $I^- < Br^- < CrO_4^- < Cl^- < SCN^- < N_3^- < F^- < S_2O_3^{2-} < CO_3^{2-} < OH^- < NO_3^- < SO_4^{2-} < H_2O < (COO)^{2-} < NCS^- < NO_2^- < NH_2 < \text{ethylendiamin} < H^- < CH_3^- < C_6H_5^- < C_5H_5^- < CO < CN^-$ - silné ligandové pole (vysoká toxicita CO a CN⁻)

Pozn.: Vysoká toxicita CO a CN⁻ spočívá v jejich silném dusivém účinku. Hlavním účinkem CO je přeměna hemoglobinu na karboxyhemoglobin (u CN⁻ je to podobné), takže v plicích nedochází k přenosu kyslíku z vdechovaného vzduchu do krve a dochází k dušení organismu. K hemoglobinu se CO váže 200–300krát silněji než kyslík. Při akutní otravě nastává smrt během několika vteřin.

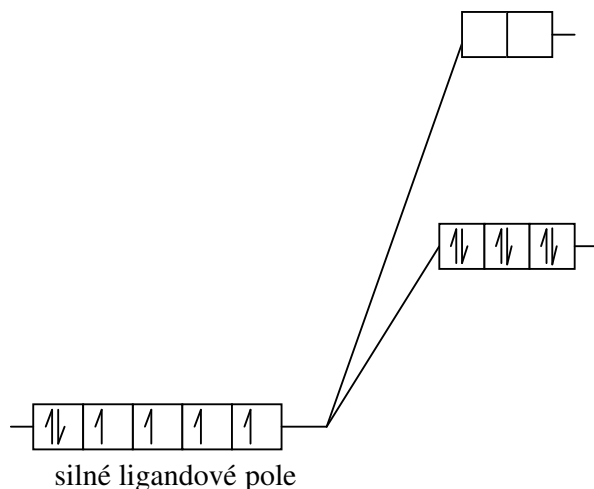
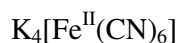
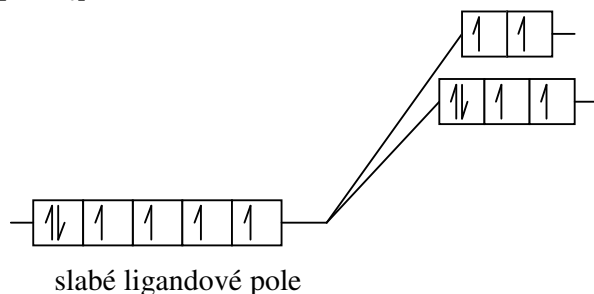
Magnetické vlastnosti koordinačních sloučenin

Paramagnetismus – látka je vtahována do vnějšího magnetického pole, má nespárované elektrony (většina na centrálním atomu → paramagnetické centrum).

Diamagnetismus – látka je vypuzována z vnějšího magnetického pole, elektrony jsou spárované.

Př.

$K_4[Fe^{II}F_6]$	→ 6 val.elektronů ←	$K_4[Fe^{II}(CN)_6]$
vtahována do magnetického pole		vypuzována z magnetického pole
nespárované elektrony => vysokospinové uspořádání		spárované elektrony => nížkospinové uspořádání
malé štěpení orbitalů d		velké štěpení orbitalů d
F^- je vlevo ve spektrochemické řadě		CN^- je vpravo ve spektrochemické řadě

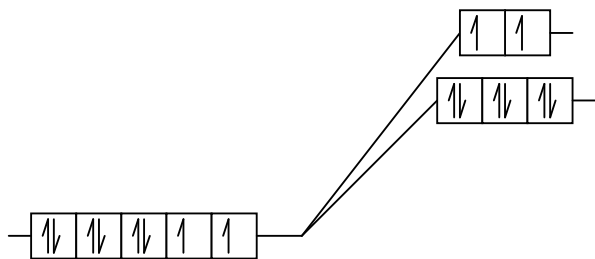


Rozdělení elektronů Fe^{2+} mezi rozštěpené d-orbitaly.

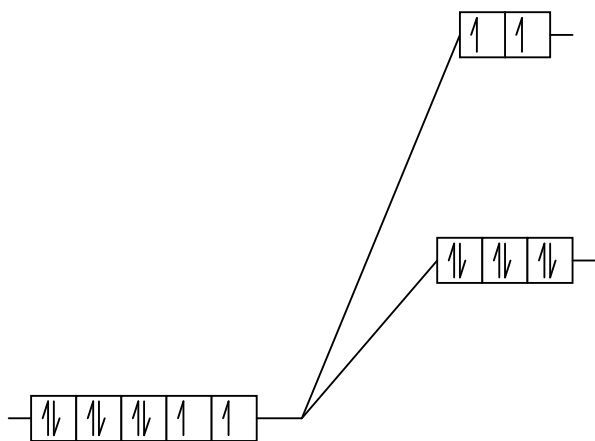
=>Podle magnetických vlastností lze někdy usuzovat na způsob vazby v koordinační části.

Ale:

$K_4[Ni^{II}Cl_6]$ slabé ligandové pole



$[Ni^{II}(CO)_6]Br_2$ silné ligandové pole



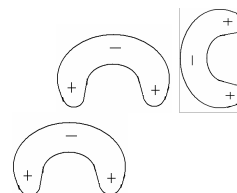
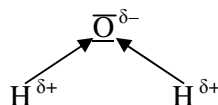
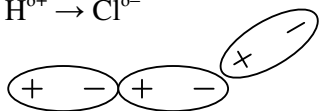
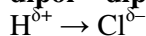
stejný spin => stejné
magnetické pole

Slabé vazebné interakce

Kromě dříve uvedených pevných chemických vazeb existují i slabší vazebné síly, které také ovlivňují vlastnosti látek. Řadíme k nim slabé vazebné interakce a vodíkové můstky.

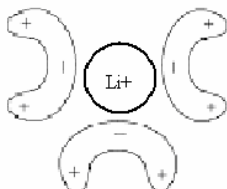
Slabé vazebné interakce dělíme na:

1) dipól – dipól



Tato interakce vzniká u molekul, jejichž kovalentní vazba je polární. Permanentní dipóly představované jednotlivými molekulami se vzájemně silově ovlivňují. Opačně nabitě konce molekul se přitahují, stejně nabitě odpuzují. Molekuly proto při zaujímání vzájemné polohy některé pozice preferují, a to ty, při nichž celková energie souboru molekul poněkud klesá.

2) dipól – ion



obalení iontů molekulami vody = hydratace

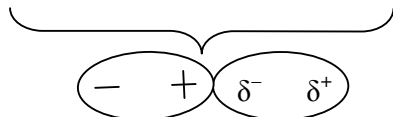
obalení iontů molekulami obecného rozpouštědla (solvátu) = solvatace

3) dipól – indukovaný dipól (Debyův efekt – roste s velikostí permanentního dipólu a s polarizovatelností obou zúčastněných molekul)



polární molekula
(permanentní dipól)

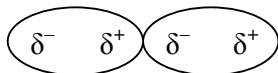
nepolární, ale polarizovatelná molekula
(dodatečný přesun elektronů vlivem molekuly vlevo,
která má stálý = permanentní dipól)



U molekul nebo atomů, které nemají stálý dipól (H_2 , N_2 , Ar, He), mohou vést okamžité nerovnoměrnosti v rozložení elektronů ke vzniku dočasných dipólů, jejichž vzájemné působení má za následek přitahování molekul.

4) Londonovy disperzní síly (Londonův efekt)

Rozložení elektronů v molekulovém orbitalu se neustále velmi rychle mění \Rightarrow krátkodobě se mohou oddělit těžiště poloh kladného a záporného náboje a vznikne dipól. Tento dipól vyvolá vznik indukovaného dipólu v sousední molekule.



Velikost Londonových disperzních sil roste s rostoucí polarizovatelností zúčastněných molekul.

[Odkaz na to, kde je vysvětlena polarizovatelnost molekul](#)

5) Hydrofobní interakce (význam slova „hydrofobní“ lze snadno odvodit: fobie = strach; hydrofobie = strach z vody)

Hydrofobní interakce jsou důležité např. při stabilizaci struktury biomakromolekul a větších biomakromolekulárních celků (struktura biopolymerů, stavba buněčných membrán ...). Vznik hydrofobních interakcí si vysvětlíme na následujícím příkladě molekuly s polárně-nepolární strukturou:



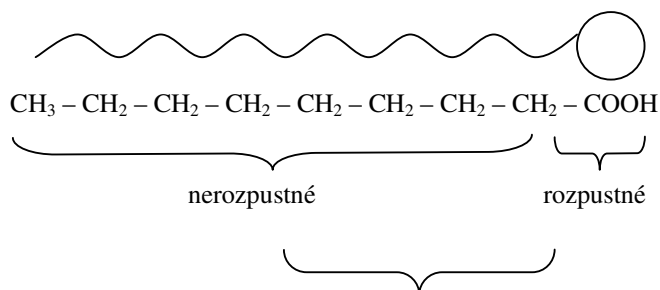
Princip hydrofobních interakcí je založen na pravidle „similia similibus solvuntur“, neboli „podobné se rozpouští v podobném“. [Odkaz na toto pravidlo a tam ho vysvětlit.](#) Hydrofobní interakce způsobí, že nepolární část molekuly se snaží umístit mimo dosah polárních molekul vody. To lze uskutečnit orientací celých molekul a vznikem jejich shluků (povrchové vrstvy, membrány, micely), nebo deformací celých molekul. Vznik jednotlivých útvarů si ukážeme v následujícím výkladu.

Příklad:

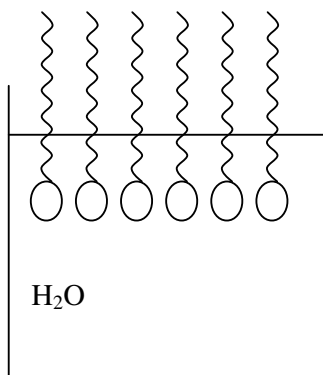
Uhlovodíky – málo polární \Rightarrow ve vodě nerozpustné. Vazba C–H je velmi málo polární a proto jsou uhlovodíky ve vodě (jakožto polárním rozpouštědlem) nerozpustné.

Látky s malými molekulami obsahující polární skupinu $-COOH$, $-NH_2$ apod. jsou ve vodě rozpustné.

Jak je na tom ale z hlediska rozpustnosti látka, jejíž molekuly se skládají z dlouhého uhlovodíkového řetězce (označme jej) a polární skupiny (označme ji)? Mluvíme o látkách s polárně-nepolárním charakterem.

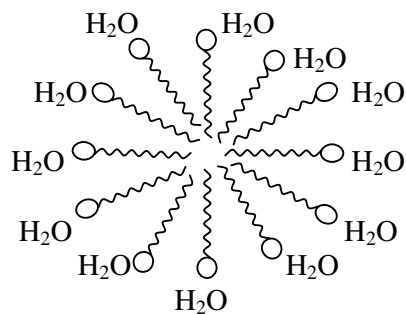


?

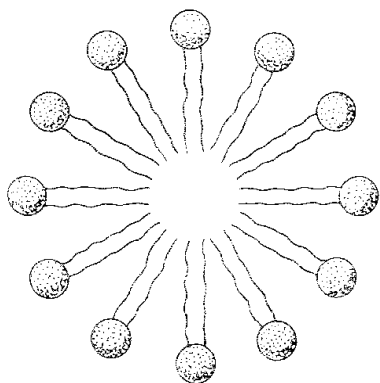


Takovéto polárně-nepolární látky se do vodného roztoku např. zakoncentrovávají na hladině vody (jsou tzv. povrchově aktivní): Polární částí se otáčejí do vody, nepolární ven.

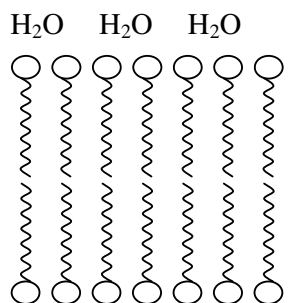
Jiný způsob „úniku“ nepolární části molekuly z vodného prostředí je vznik micely nebo membrány (viz následující obrázky):

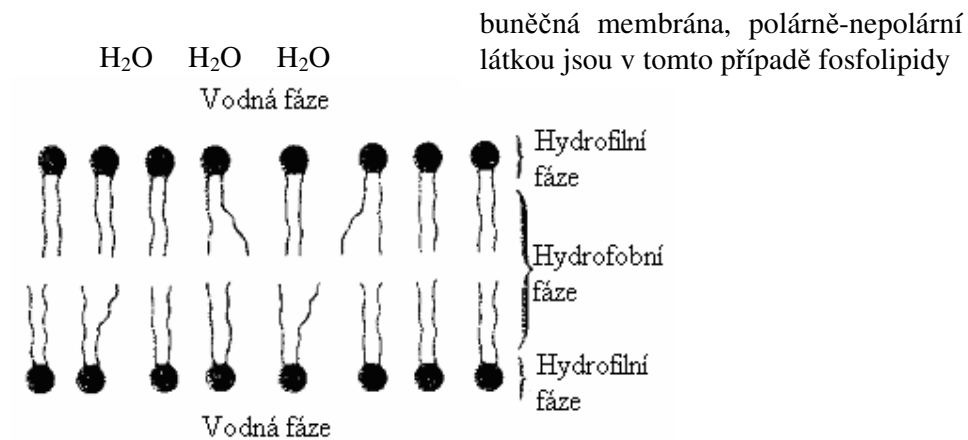


micela; polárně-nepolární látka je v tomto případě např. mýdlo, saponát, tenzid



obr. 15: Schématický průřez micelou. Polární skupiny hlavy jsou nasměrovány do vodného prostředí, zatímco hydrofobní uhlovodíkové řetězce jsou obklopeny dalšími uhlovodíky a izolovány od vody. Micely jsou kulové struktury.





obr. 16: Schema řezu dvouvrstevnou membránou, tvořenou molekulami fosfolipidů. Řetězce nenasycených mastných kyselin jsou pokroucené a to vede k zvětšení prostoru mezi polárními skupinami, což způsobuje zvýšenou pohyblivost.

Hydrofobní interakce hrají důležitou roli i při stabilizaci struktury DNA a globulárních bílkovin.

Vodíková vazba (neboli tzv. vodíkové můstky)

Svou pevností tvoří vodíková vazba zhruba střed mezi vazbou kovalentní a Van der Waalsovými silami.

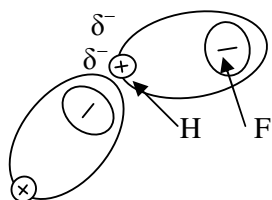
Vzniká u molekul, které obsahují atom vodíku vázaný k silně elektronegativnímu prvku (F, O, N) s volným elektronovým párem.

Podstata vodíkové vazby

Atom vodíku obsahuje jen jeden elektron. Tvoří-li vazbu se silně elektronegativním partnerem, je tento jediný elektron odtažen k vazebnému partnerovi a odhalí se holé jádro atomu vodíku, které nese kladný náboj. Tento kladný náboj se pak chová podobně jako prázdný orbital, může poutat nevázebný elektronový pár jiného atomu a tím vznikne vazba podobná vazbě koordinačně-kovalentní, ale slabší.

Příklad:

H → F



Vodíková vazba je o řád slabší než vazba kovalentní, ale může podstatně ovlivnit některé vlastnosti, např. teplotu tání a teplotu varu kovalentních látek.

Teplota tání i varu souvisejí s pohyblivostí molekul, a tím i s jejich hmotností. Těžší molekuly jsou méně pohyblivé, proto i méně těkavé a proto je jejich teplota varu i teplota tání vyšší než u látek s malými a lehkými molekulami (platí pouze pro látky s kovalentními vazbami). **Tento odstavec propojit na skupenské stavy → Bára**

Vodíkové můstky dávají vznik shlukům molekul, které jsou těžší než jednotlivé molekuly a na jejich oddělení je nutno dodat energii \Rightarrow látky, jejichž molekuly jsou poutány k sobě vodíkovými můstky, mají vyšší teplotu varu i teplotu tání, než by odpovídalo jejich relativní molekulové hmotnosti.

Příklad:

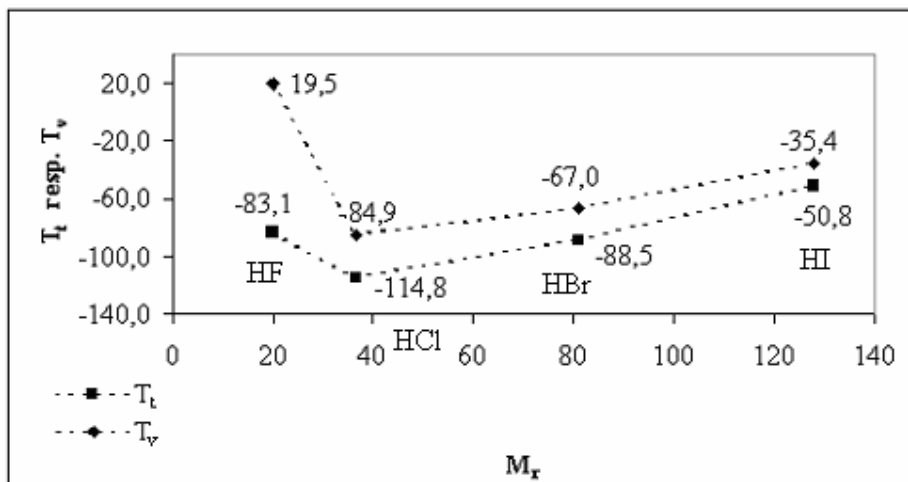
látka	M_r	T_t (°C)	T_v (°C)
HF	20,01	-83,1	19,5
HCl	36,47	-114,8	-84,9
HBr	80,91	-88,5	-67,0
HI	127,91	-50,8	-35,4

M_rrelativní molekulová hmotnost

T_tteplota tání

T_vteplota varu

V uvedené řadě tvoří velmi silné vodíkové můstky HF, což citelně zvyšuje jeho T_t i T_v ve srovnání s látkami následujícími (viz obr. č. 1):



obr. 17

Význam vodíkových můstků pro život na Zemi

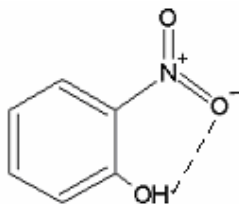
- Umožňují život na planetě Zemi → drží za podmínek panujících na Zemi vodu většinou kapalnou.
- Přispívají k možnosti přenosu genetické informace (umožňují párování bází DNA [odkaz na místo, kde je rozebráno](#)).
- Podmiňují stálost prostorového uspořádání bílkovin a nukleových kyselin.
- Ovlivňují vlastnosti karboxylových kyselin, alkoholů a dalších organických sloučenin.

Kromě **mezimolekulových vodíkových můstků** existují také:

Intramolekulární vodíkové můstky – uvnitř jedné molekuly (nepůsobí změnu T_t ani T_v).

Příklad:

o-nitrofenol



Intraiontové vodíkové můstky

Příklad:

KHF_2 – hydrogendifluorid draselný $\text{K}^+ [\text{FH} \cdots \text{F}]^-$

Poznámka:

Čárkované čáry značí vodíkové můstky.

Vazba v biopolymerech

Bio = související se životem

Poly = mnoho

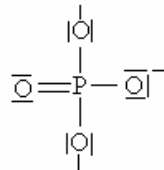
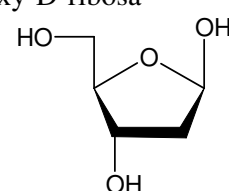
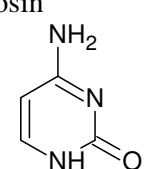
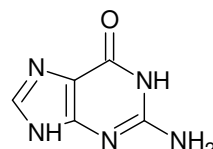
Mer = základní jednotka

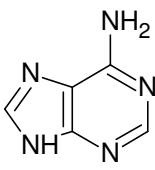
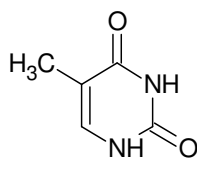
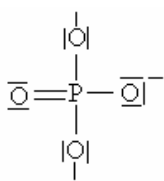
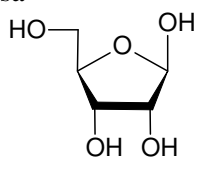
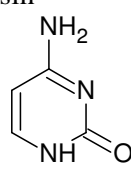
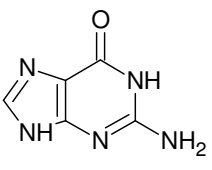
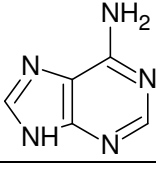
Biopolymery = molekuly tvořené mnohonásobným opakováním základního motivu (meru), tvořené živými organismy a mající pro ně životně důležitý význam.

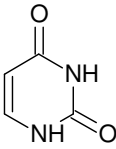
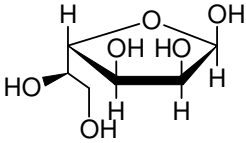
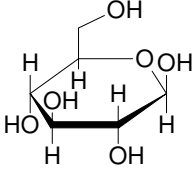
K biopolymerům řadíme:

- bílkoviny, nukleové kyseliny, polysacharidy

Někdy se těmto látkám také říká biomakromolekuly. Struktura těchto látek je složitá a může být popsána na čtyřech různých úrovních. Podle toho mluvíme o struktuře primární, sekundární, terciární a kvartérní.

biopolymer	základní složky
<p>DNA</p> <p><i>Poznámka:</i> Roku 1953 vědci James Watson a Francis Crick objevili strukturu DNA. Za objevení a popsání struktury DNA jim byla roku 1962 udělena Nobelova cena. Tento objev se stal základem molekulární biologie. http://www.scienceworld.cz/ - článek</p>	<p>fosfát</p>  <p>2-deoxy-D-ribose</p>  <p>báze:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. cytosin  <ol style="list-style-type: none"> 2. guanin 

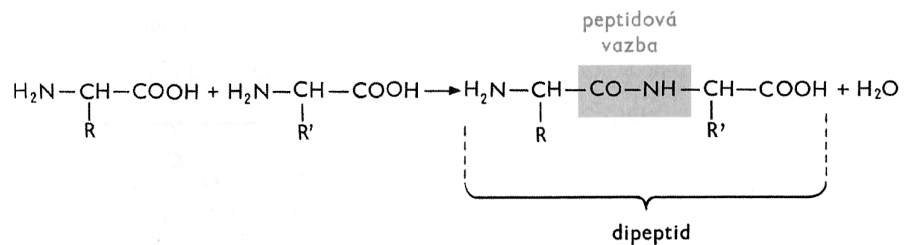
	<p>3. adenin</p>  <p>4. thymin</p> 
biopolymer	základní složky
<p>RNA</p> <p><i>Poznámka:</i> Roku 1989 byla udělena Nobelova cena za objev, který potvrdil, že molekula RNA má katalytické schopnosti. Cenu obdrželi dva američtí biochemici, Thomas Czech (má český původ) a Sidney Altman.</p>	<p>fosfát</p>  <p>D-ribosa</p>  <p>báze:</p> <p>1. cytosin</p>  <p>2. guanin</p>  <p>3. adenin</p> 

	<p>4. uracil</p> 
biopolymer	základní složky
bílkoviny	<p>20 α-aminokyselin obecný vzorec</p> $\begin{array}{c} \text{R} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>(konkrétní názvy a vzorce budou probrány v rámci biochemie)</p>
biopolymer	základní složky
polysacharidy	<p>β-D-fruktofuranosa</p>  <p>β-D-glukopyranosa</p>  <p>a další monosacharidy (budou probrány v rámci organické chemie a biochemie)</p>

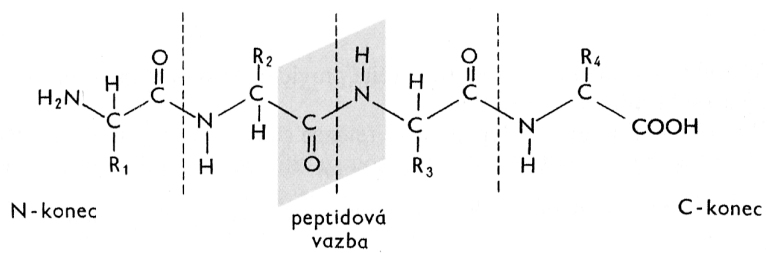
Primární struktura

(= kovalentní struktura)

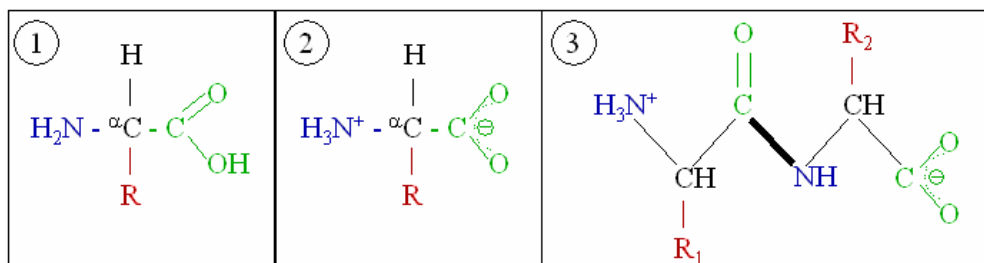
Udává pořadí základních složek (merů) v řetězci (u bílkovin je to pořadí aminokyselin, u nukleových kyselin je to pořadí nukleotidů, u polysacharidů je to pořadí monosacharidů) a další kovalentní vazby, které je spojují. Pořadí základních složek se nazývá sekvence (hovoříme tedy o sekvenci aminokyselin nebo o sekvenci bází).



Obr. 18: Primární struktura dipeptidu.

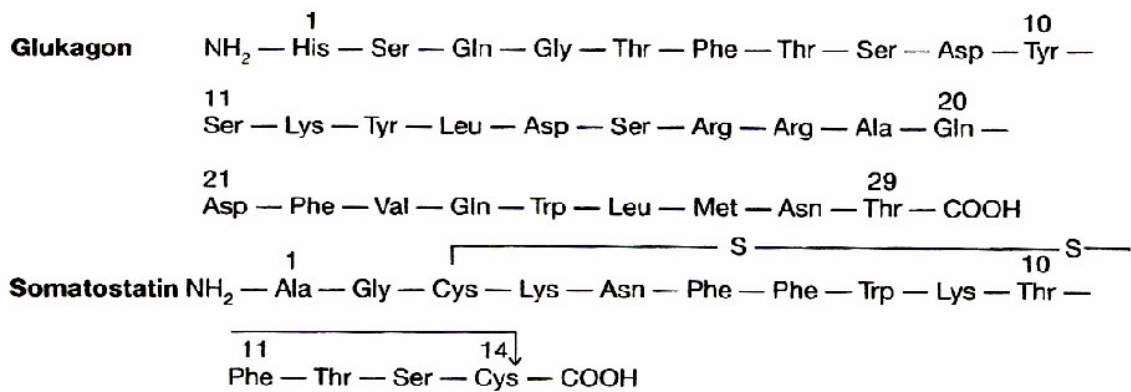


Obr. 19: Primární struktura tetrapeptidu.

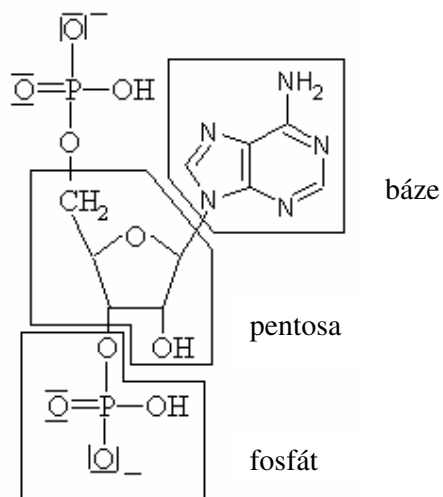


Obr. 20: Formace peptidické vazby

1. aminokyselina; 2. struktura zwitterion; 3. dvě aminokyseliny tvoří peptidickou vazbu.

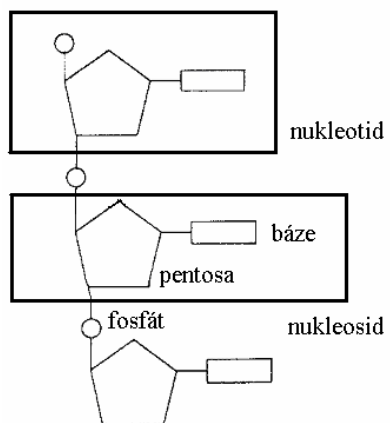


Obr. 21: Sekvence aminokyselin glukagonu a somatostatinu.

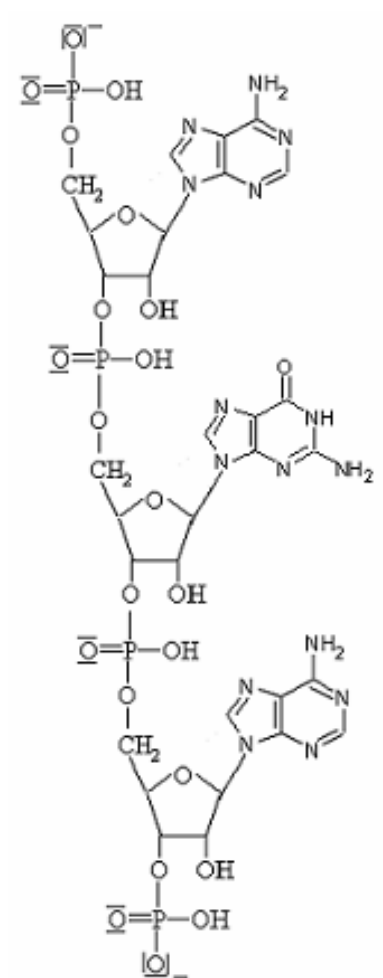


Obr. 22: Struktura nukleové kyseliny.

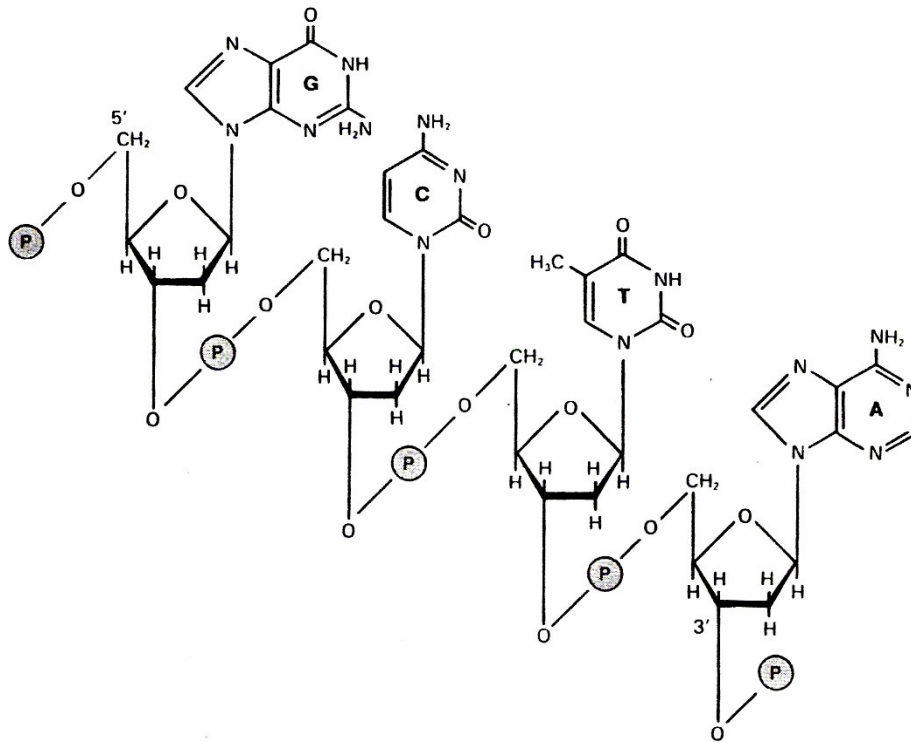
Nukleosid se skládá z pentosy a báze. Nukleosid a fosfát pak tvoří nukleotid.



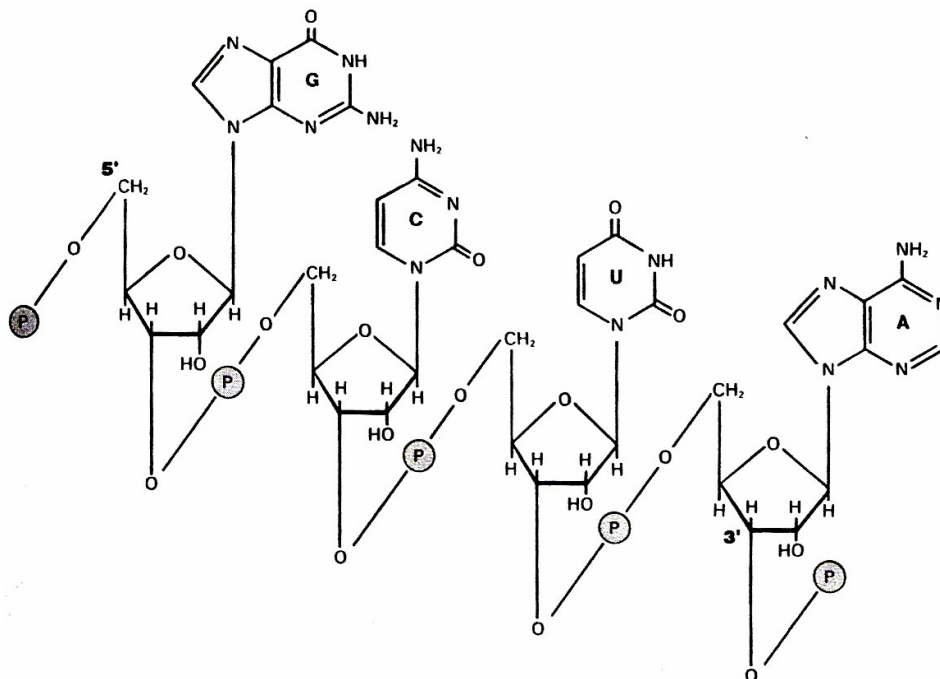
Obr. 23: Zjednodušený zápis struktury nukleové kyseliny.



Obr. 24: Část struktury nukleové kyseliny.

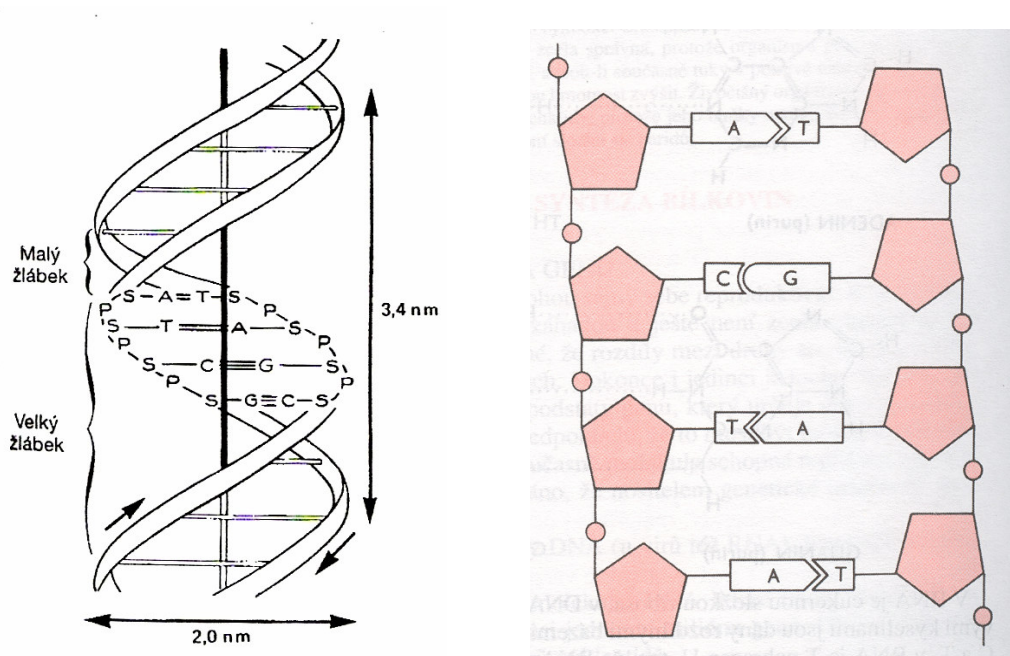


Obr. 25: Úsek řetězce DNA, ve kterém jsou purinové a pyrimidinové base adenin (A), thymin (T), cytosin (C) a guanin (G) napojeny N-glykosidovými vazbami na 2'-deoxyribosové zbytky spojené fosfodiesterovými vazbami v jeden řetězec.



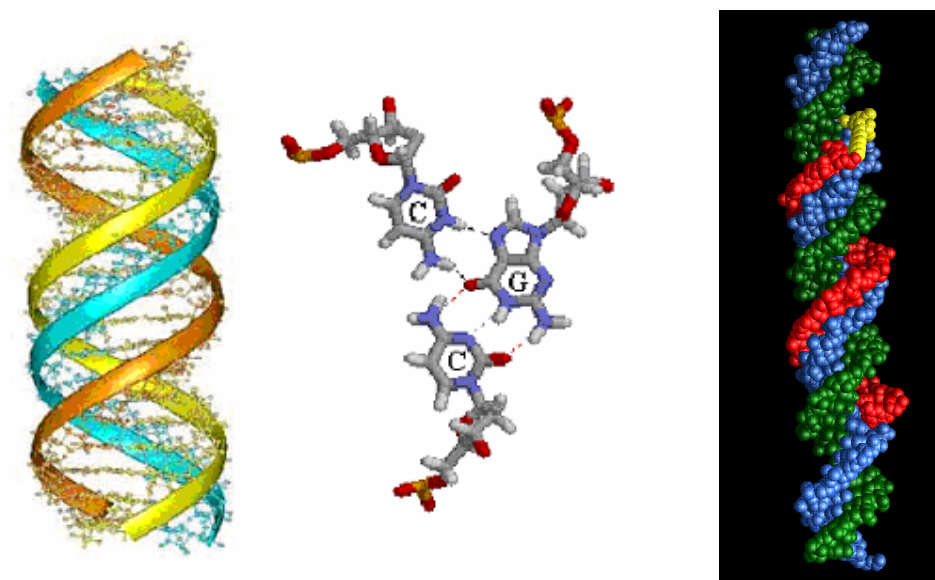
Obr. 26: Úsek molekuly ribonukleové kyseliny (RNA), ve které jsou purinové a pyrimidinové base adenin (A), uracil (U), cytosin (C) a guanin (G) napojeny N-

glykosidovými vazbami na ribosylové zbytky, a ty vzájemně spojeny fosfodiesterovými vazbami v jeden řetězec.

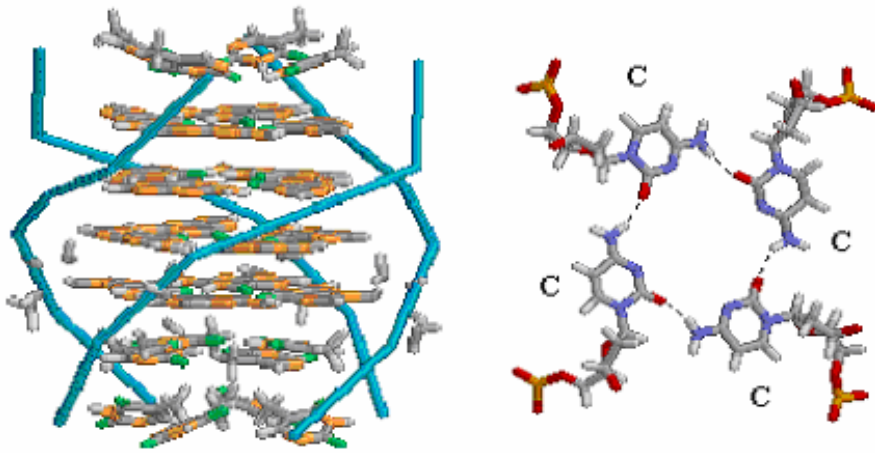


Obr. 27: Struktura molekuly DNA a párování bází v molekule DNA.

Nutno říci, že DNA za vhodných podmínek v organismu tvoří i uspořádání obsahující 3-4 řetězce. Tato uspořádání (tzv. triplexy a kvadruplexy) jsou biologicky velmi důležitá.

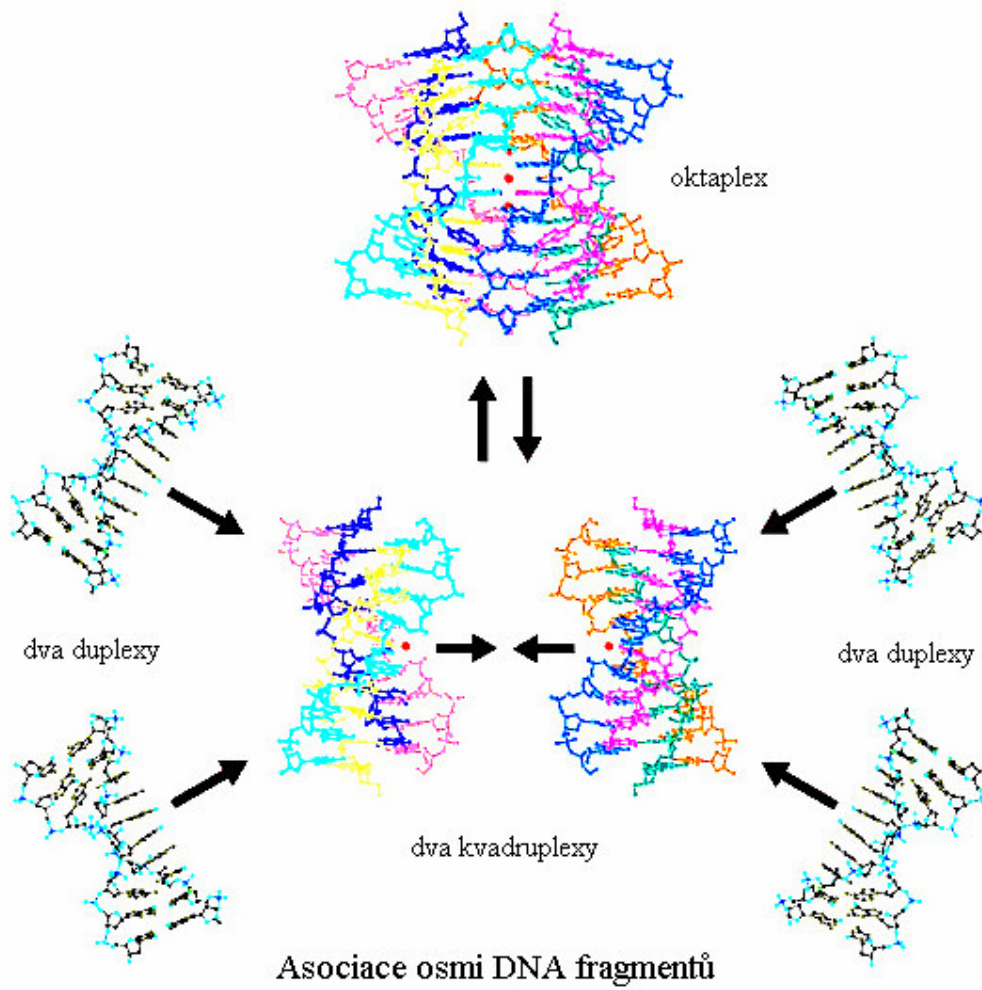


Obr. 28: triplex



Obr. 29: kvadruplex

<http://www.il.mahidol.ac.th/course/dna/chapter/chapter2geneticmaterial.htm>

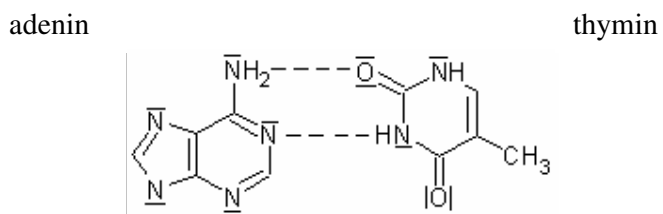
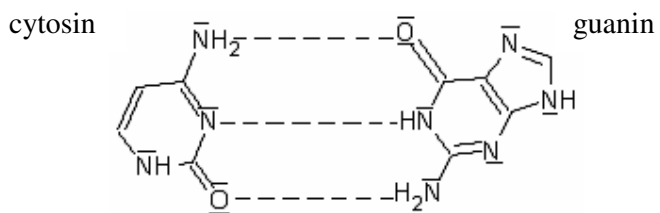


Obr. 30

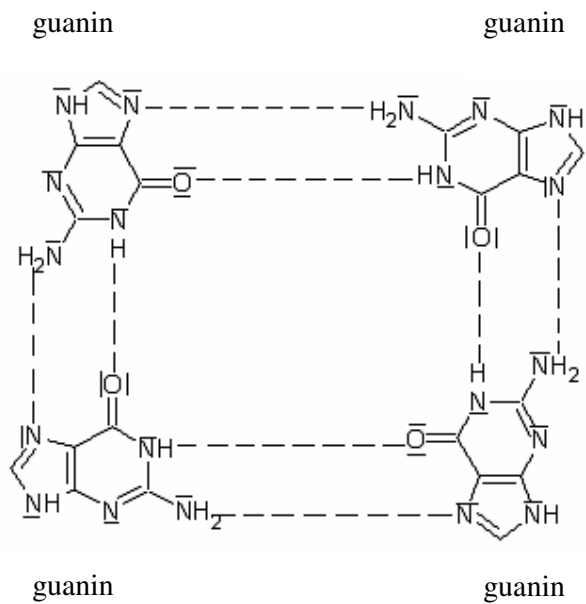
Poznámka:

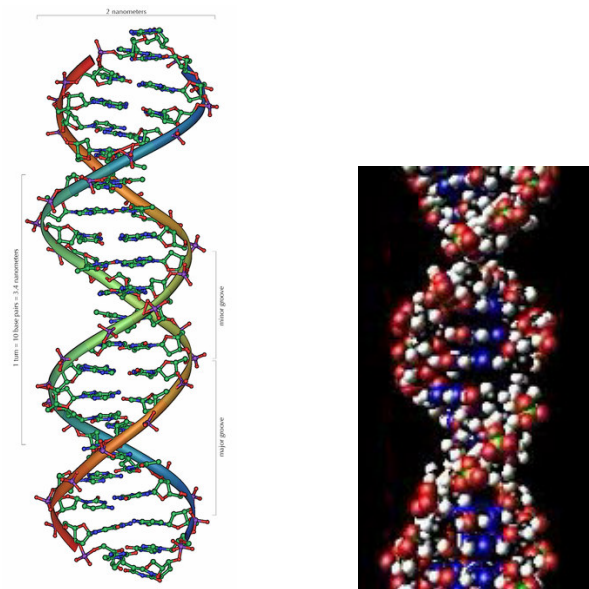
Párování bází

1) Watsonovo-Crickovo (nejobvyklejší)

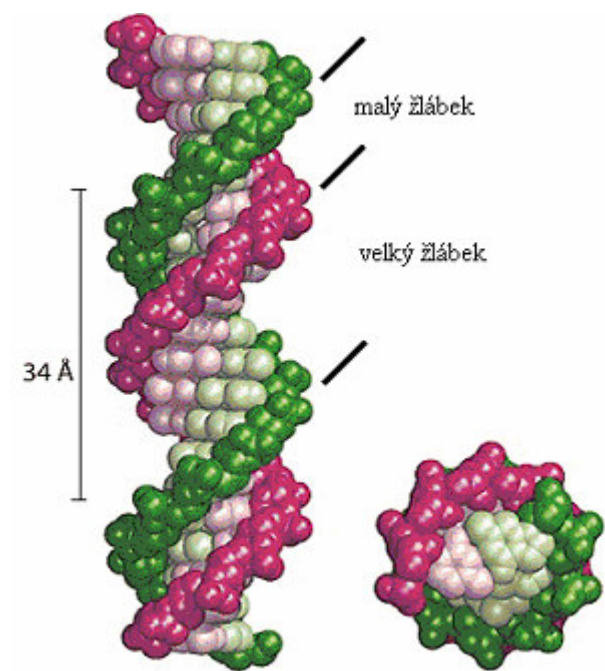


2) Hoogsteenovo (v tzv. kvadruplexech)

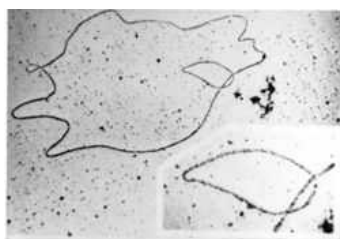




Obr. 31: Obecná struktura a model části DNA molekuly.



Obr. 32: Model části DNA molekuly.



Obr. 33: DNA pod elektronovým mikroskopem.

Poznámka:

DNA byla objevena v 19. století. Za určení a popsání struktury DNA obdrželi Nobelovu cenu v roce 1962 James Watson, Francis Crick a Maurice Wilkins.

<http://dna.navajo.cz/> (cit. 10.7. 2006)



Francis Crick (1916 – 2004) http://en.wikipedia.org/wiki/Francis_Harry_Compton_Crick



James Dewey Watson (1928) http://en.wikipedia.org/wiki/James_D._Watson



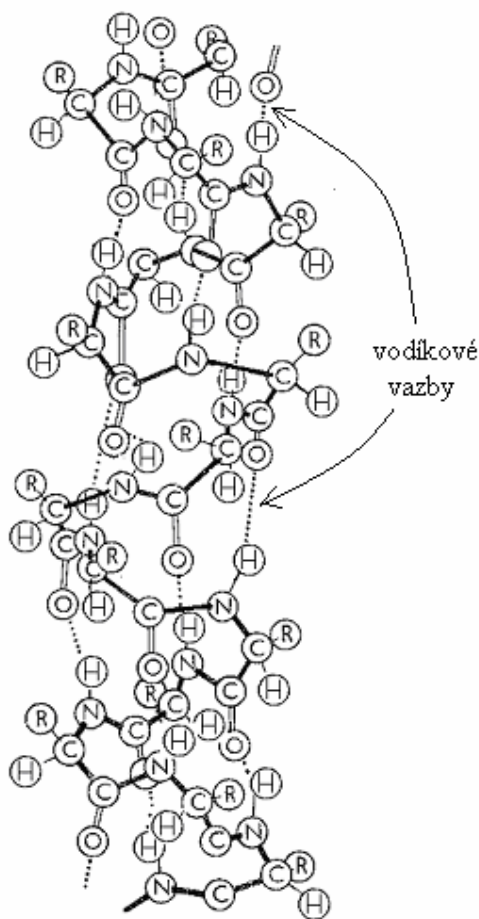
Maurice Hugh Frederick Wilkins (1916 – 2004)

http://en.wikipedia.org/wiki/Maurice_Wilkins

Sekundární struktura

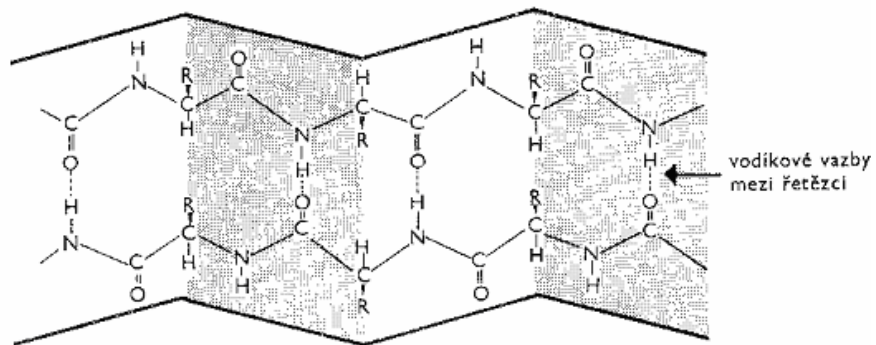
Sekundární strukturu tvoří základní, pravidelně se opakující geometrické rysy řetězců (bílkoviny: α -helix, β -sheet; DNA: pravotočivá, levotočivá). Sekundární strukturu drží pohromadě vodíkové můstky.

Bílkoviny:



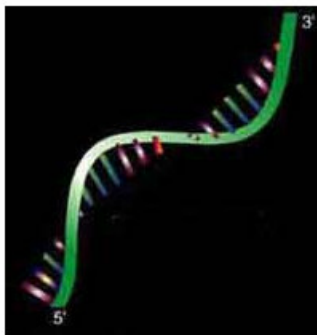
Obr. 34: Pravotočivý α -helix.

Ⓜ je zbytek uhlovodíku.



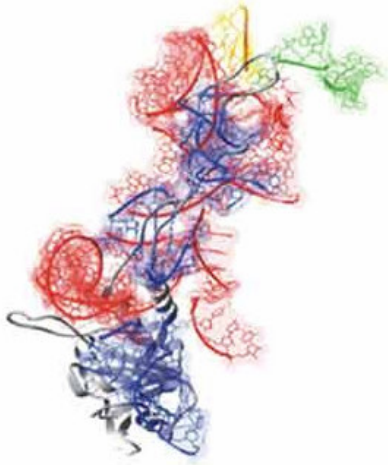
Obr. 35: β -struktura (anglicky β -sheet) – tzv. skládaný list

RNA:



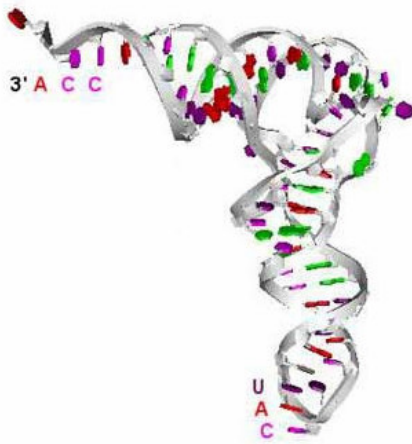
mRNA

Obr. 36



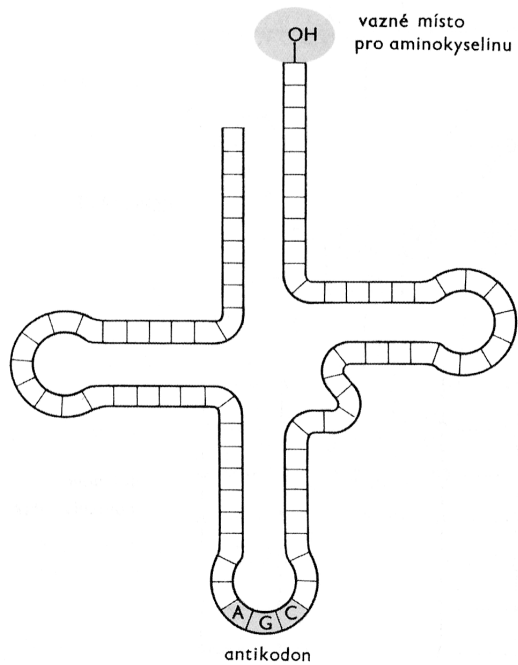
rRNA

Obr. 37

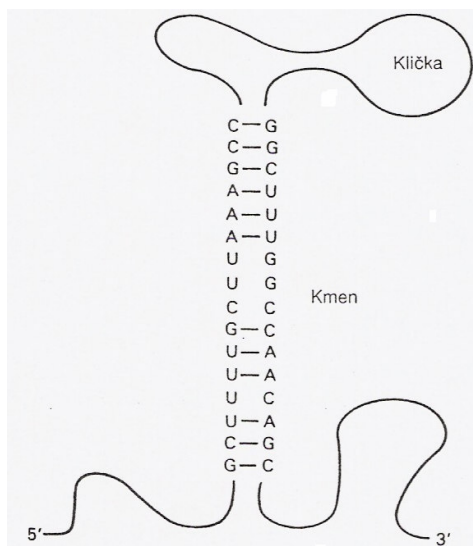


tRNA

Obr. 38



Obr. 39: Struktura přenosové RNA (tRNA).



Obr. 40: Schematické znázornění sekundární struktury jednořetězové molekuly RNA, ve které se vytvořila smyčka neboli „vlásenka“. Struktura je dána intramolekulárním párováním basí.

DNA:



Obr. 41: nadšroubovicové vinutí

<http://cmgm.stanford.edu/biochem201/Slides/DNA%20Topology/091%20R%20and%20L%20Supercoiling.JPG>

Terciární struktura

Terciární struktura je celkové geometrické uspořádání jednoho řetězce .

Bílkoviny:

fibrilární (= vláknité)



globulární (= kulovité)

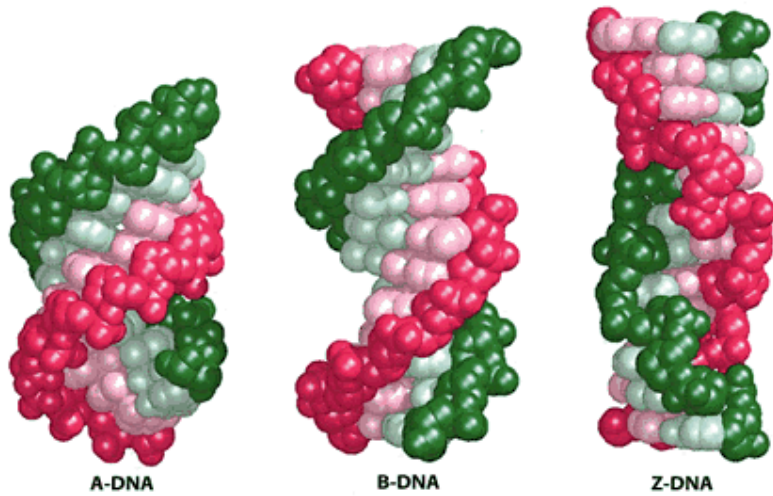


Obr. 42: Schéma prostorového uspořádání peptidového řetězce molekuly bílkoviny nazývané myoglobin. Černé kroužky označují polohu α -uhlíkových atomů, postranní řetězce nejsou zakresleny.

DNA:

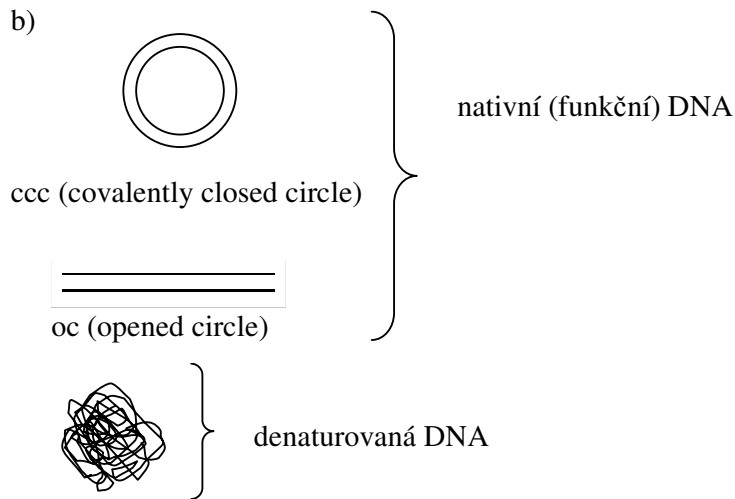
U DNA existuje celá řada struktur, které by bylo možno označit jako terciární. Podle různých hledisek odlišujeme:

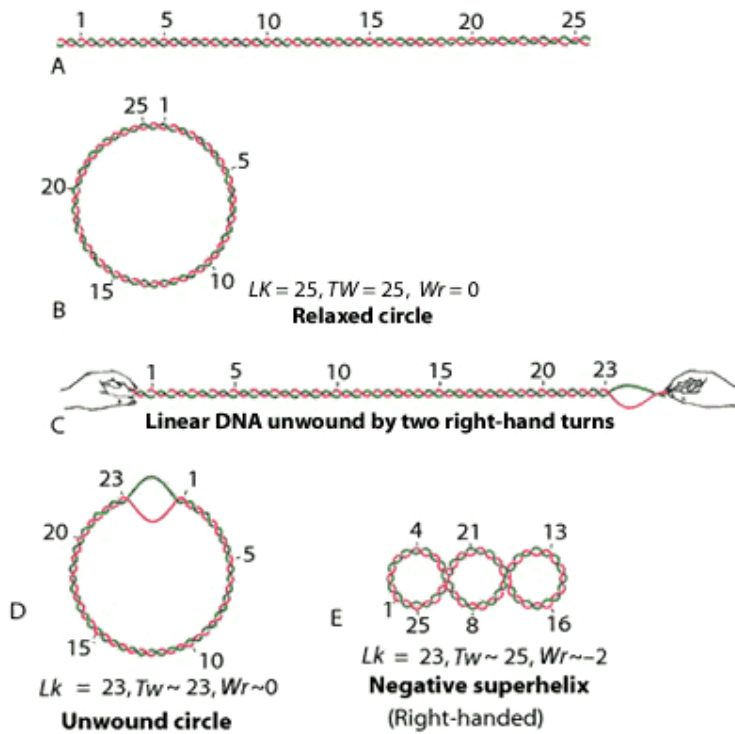
a) konformace DNA:



Obr. 43

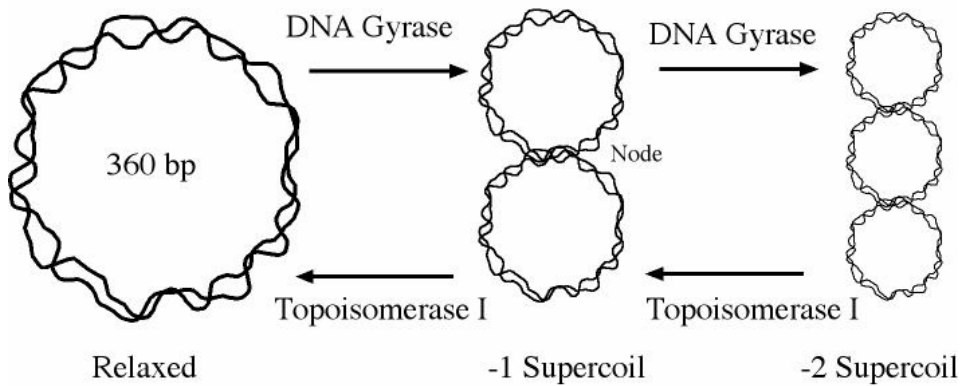
b)





Obr. 44: nadšroubovicové vinutí

DNA Supercoiling



Overwound DNA - positive supercoiling
 Underwound DNA - negative supercoiling

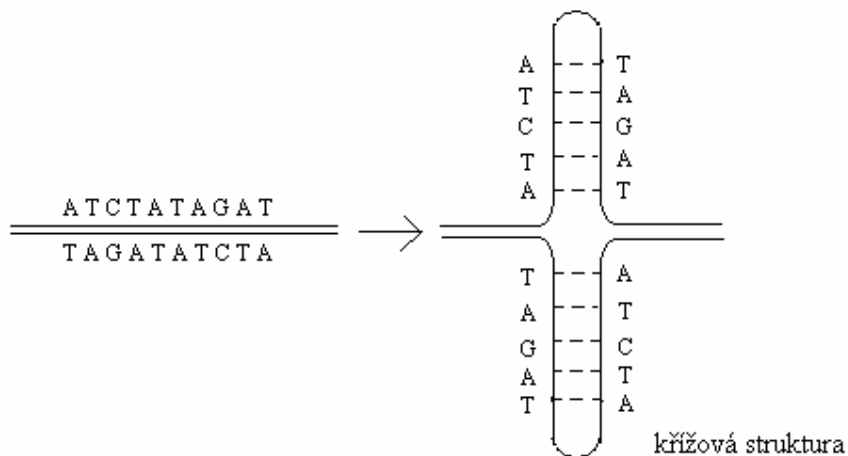
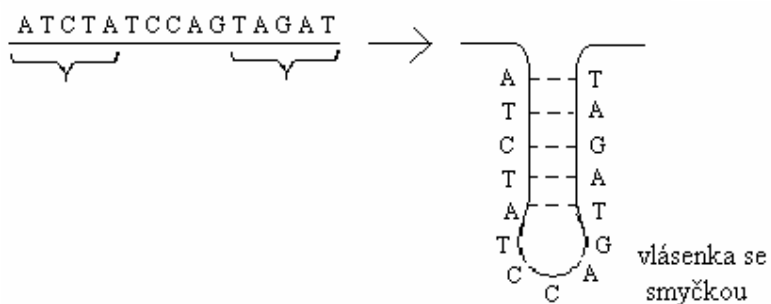
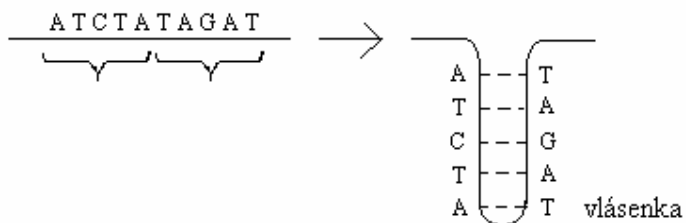
Obr. 45: dvoušroubovice DNA

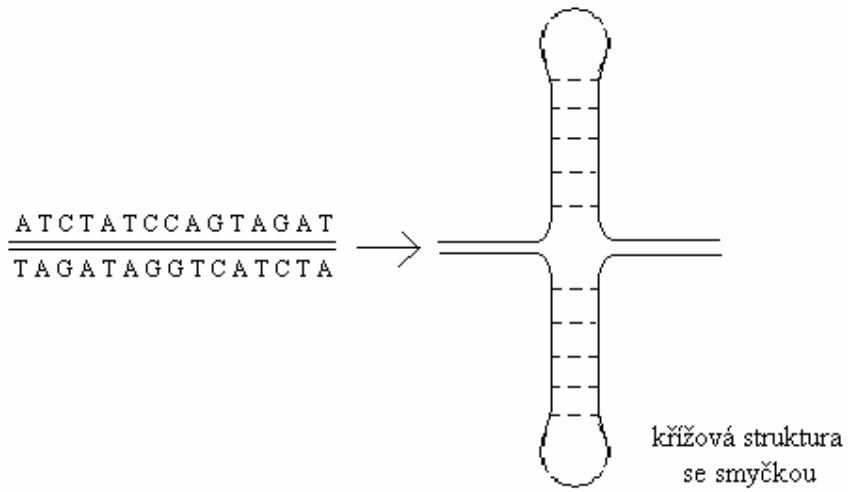
http://www.vetmed.iastate.edu/faculty_staff/users/phillips/Micro402/03-chromosome/supercoil2.html

- c) lokální variace ve struktuře DNA (vznikají u vhodných sekvencí):
 - důležité pro přenos genů

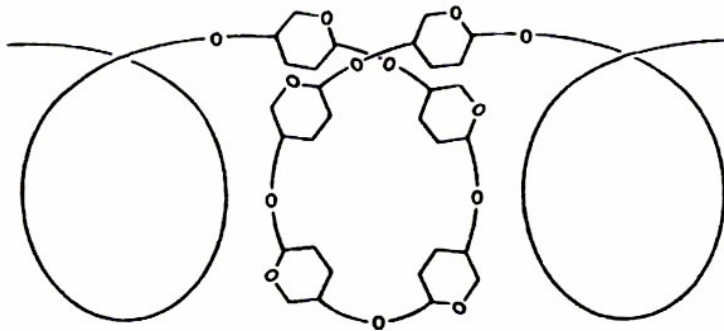
Poznámka:

Podrobnosti až v molekulární biologii.

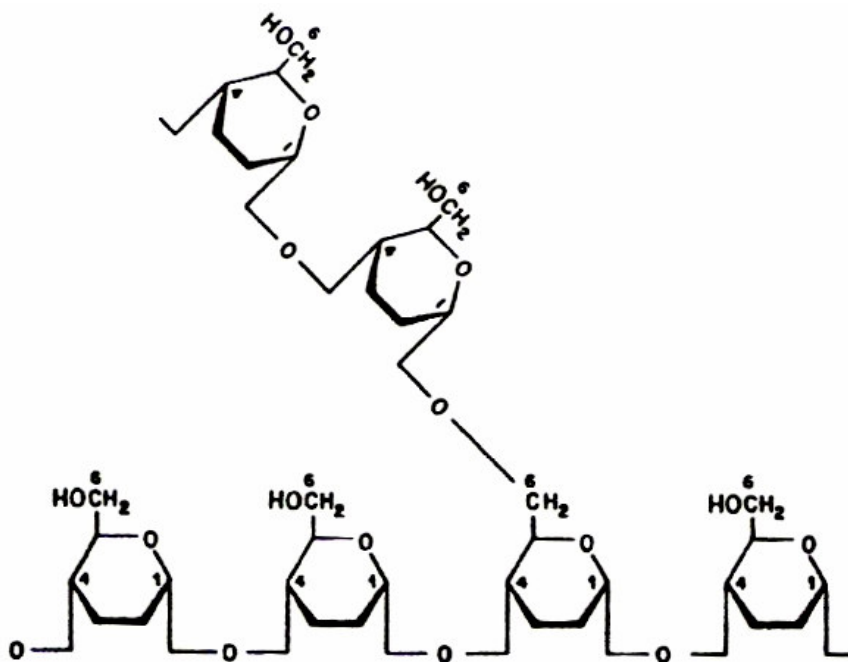




Polysacharidy:



Obr. 46: Struktura škrobu: Amylosa, má závitnicově stočenou strukturu.

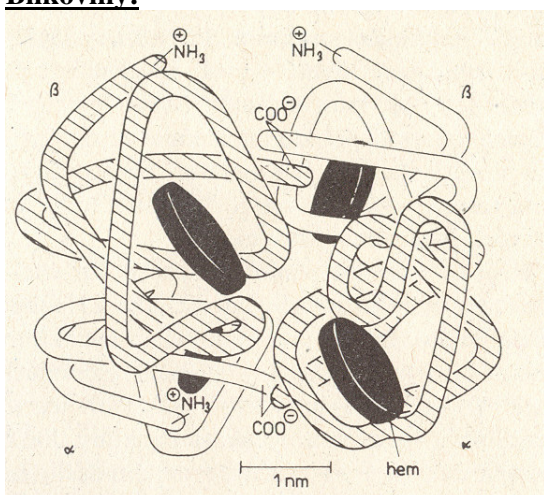


Obr. 47: Struktura škrobu: Amylopektin, který má větvení 1→6.

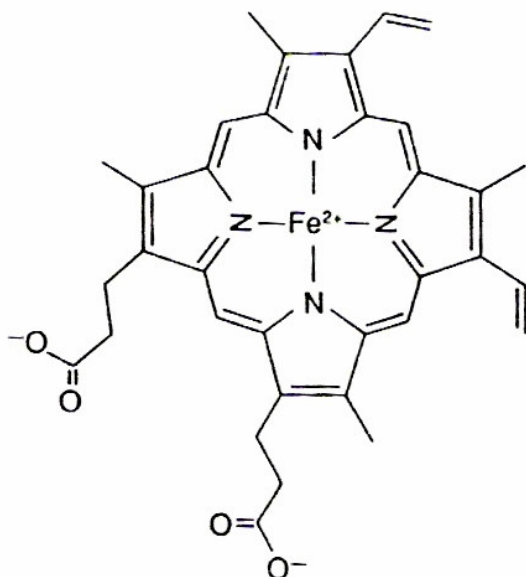
Kvartérní struktura

Spojení několika řetězců s terciární strukturou ve větší celek např. bílkoviny: hemoglobin – je složen ze čtyř podjednotek (Obr.31).

Bílkoviny:



Obr. 48: Příklad vzniku kvartérní struktury. Uspořádání čtyř podjednotek (dvou druhů) u koňského hemoglobinu. Černé disky představují hemové skupiny, které jsou součástí hemoglobinu. Skupiny NH_3^+ a COO^- značí N- a C-konce podjednotek.



Obr. 49: Hem. Pyrrolové cykly a methylenové můstky jsou komplanární a atom železa (Fe^{2+}) je uložen téměř v téže rovině. Páté a šesté koordinační místo železa směřují kolmo nad a pod rovinu hemového kruhu. Pověšimně si substituentů na β -uhlících pyrrolových cyklů, centrálního atomu železa a umístění polární strany hemového kruhu, která směřuje k povrchu molekuly.

Poznámka:

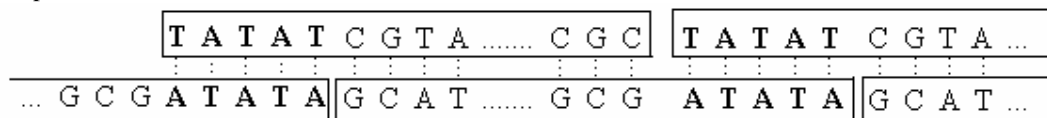
Označené termíny budou probrány v rámci organické chemie a biochemie.

DNA:

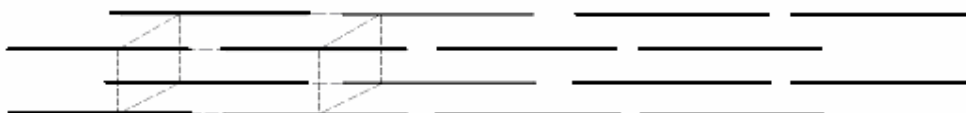
konkatemery

Konkatenace (= propojování konců molekul DNA pomocí H-můstků a tím vznik extrémně dlouhých dvojřetězových uspořádání) je podmíněna takovou sekvencí bází na koncích řetězců DNA, které umožní párování konců jednoho se začátkem druhého řetězce.

Například:



G – wires



Slovo „wire“ v běžné hovorové angličtině znamená „drát“. G – wires je uspořádání podobné konkatemerům, ale řetězce DNA mají sekvenci vhodnou ke vzniku kvadruplexu (obsahují hodně G a C).

Iontová vazba

Iontová vazba je typ chemické vazby, ve které jeden atom získá elektrony na úkor druhého. Vzniká pokud rozdíl elektronegativit vázaných atomů je velký; obvykle se uvažuje, že iontová vazba vzniká při rozdílu elektronegativit $\Delta\chi > 1,7$. Atomy se snaží získat nebo odevzdat jeden nebo více elektronů tak, aby získaly stabilní elektronovou konfiguraci.

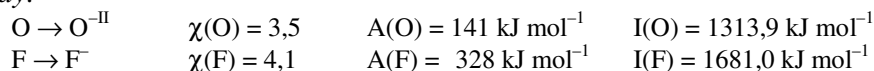
Pojmy:

a) $X + ne^- \rightarrow X^{n-}$ Ion X^{n-} nese záporný náboj a nazývá se anion. Obvykle vzniká u prvků umístěných v tabulce vpravo (typicky halogeny – pro ně je vžitý obecný symbol X).

REDUKCE = děj, kdy částice přijímá elektrony.

Atom přijímající elektron je elektronegativní, má velkou elektronovou afinitu a je to nekov.

Příklady:

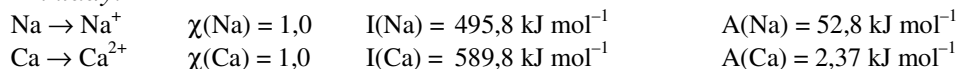


b) $Me \rightarrow Me^{n+} + ne^-$ Ion Me^{n+} nese kladný náboj a nazývá se kation. Obvykle vzniká u kovů (pro ně je vžitě označení Me, odvozené od slova METAL).

OXIDACE = děj, kdy částice odštěpuje elektrony.

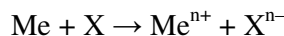
Atom odevzdávající elektrony je elektropozitivní, má nízkou elektronegativitu a nízkou ionizační energii. Bývá to kov.

Příklady:

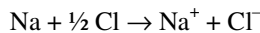
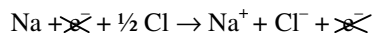
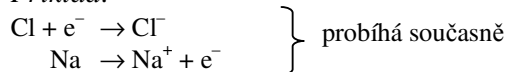


Oxidačně-redukční (redoxní) děj

Elektrony, které přijímá elektronegativní atom za vzniku aniontu, se musejí uvolnit z elektronového obalu jiného, elektropozitivnějšího atomu, který se přitom stane kationtem. Oxidace a redukce proto vždy běží současně a mluvíme o oxidačně-redukčním (redoxním) ději.



Příklad:

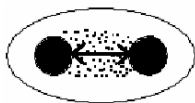


[Odkaz na kapitulu o elektrolytech](#)

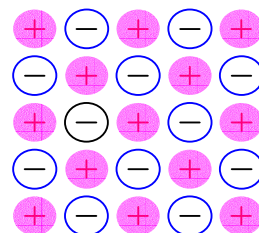
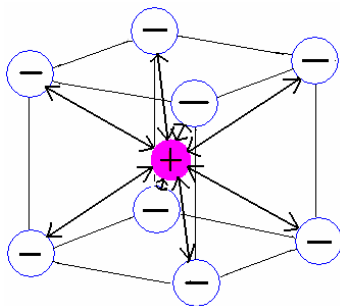
Na rozdíl od vazby kovalentní má iontová vazba elektrostatický (a tedy všesměrový) charakter (tzn. působí na všechny strany stejně). Iontová vazba není směrově specifická, proto ionty mají tendenci se shlukovat do rostoucích iontových krystalů.

koordinační vazba:

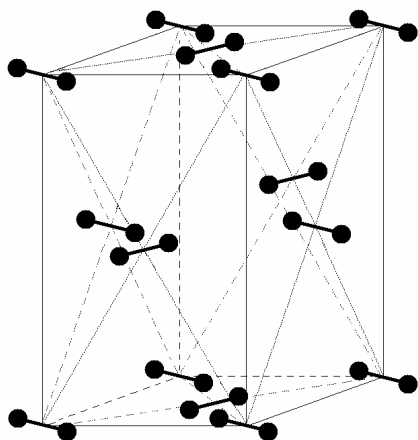
H – H



orbital σ_s



model iontového krystalu



Obr. 50: Krystalová struktura jodu. V molekulách I_2 (znázorněny dvěma kolečký a čarou – spojnicí obou atomů) působí kovalentní vazba, která je směrově specifická (působí pouze mezi danou dvojicí atomů jodu, v místě spojnice atomů).

Mřížková energie

Definice mřížkové energie: **Mřížková energie je energie potřebná na rozrušení krystalové struktury obsahující 1 mol iontové sloučeniny a na oddálení iontů do nekonečna (= energie, která se uvolní při vzniku 1 molu iontového krystalu z iontů).**

Na mřížkové energii je založen princip chladicích směsí. Podobně jako k přeměně pevné látky na kapalinu je zapotřebí tepla také k rozpuštění pevné látky v kapalině (obdobu mřížkové energie, avšak v tomto případě nemusí jít vždy o iontovou sloučeninu a v roztoku od sebe částice rozpuštěné látky nejsou nekonečně vzdálené). Toto teplo odnímá látka svému okolí a roztok se během rozpouštění ochlazuje. Můžeme tak připravovat chladicí směsi a dosáhnout tak nízkých teplot. Čím chladnější kapalinu použijeme k rozpouštění, tím nižších teplot dosáhneme. Ještě nižší teploty dosáhneme (v případě vody) použitím sněhu nebo drceného ledu místo vody. Je také účelné použít tepelně izolující nádoby, např. z plastů, abychom dosažené nízké teploty udrželi co nejdéle. Dobré chladicí směsi tvoří např.: voda a chlorid sodný neboli kuchyňská sůl. Pro další směsi můžeme použít například chlorid

amonný, dusičnan sodný nebo krystalický chlorid draselný. Více se dozvíte v předmětu laboratorní technika a laboratorní cvičení z organické chemie.

Příklady chladících směsí:

led-NaCl (3 : 1, -20 °C).

led-KCl (1 : 1, -30 °C)

led-CaCl₂ (2 : 3, -49 °C)

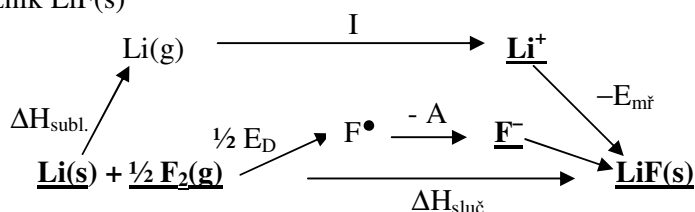
led-NH₄Cl (14 : 1, -15 °C)

Velikost mřížkové energie se určí např. výpočtem pomocí tzv. Born-Haberova cyklu.

Born-Haberův cyklus (platí pro iontové sloučeniny)

Příklad:

Vznik LiF(s)



Poznámka:

(s)...tuhá látka, (g)...plyn

Jiný zápis reakcí:

Poznámka:

Podle definice je $E_{mř} > 0$, $A > 0$

Li(s) ..	→ <u>Li(g)</u>	ΔH_{subl} – sublimační energie	154,9 kJ mol ⁻¹
<u>Li(g)</u>	→ <u>Li⁺</u> + e ⁻	I – ionizační potenciál	519,2 kJ mol ⁻¹
1/2 F ₂	→ <u>F•</u>	1/2 E _D – disociační energie	75,4 kJ mol ⁻¹
<u>F•</u> + e ⁻	→ <u>F⁻</u>	- A – elektronová afinita	339,1 kJ mol ⁻¹
<u>Li⁺</u> + <u>F⁻</u>	→ LiF	- E _{mř} – mřížková energie	1021,7 kJ mol ⁻¹

Li(s) + 1/2 F₂	→ LiF	$\Delta H_{sluč}$ – slučovací entalpie	-611,3 kJ mol ⁻¹

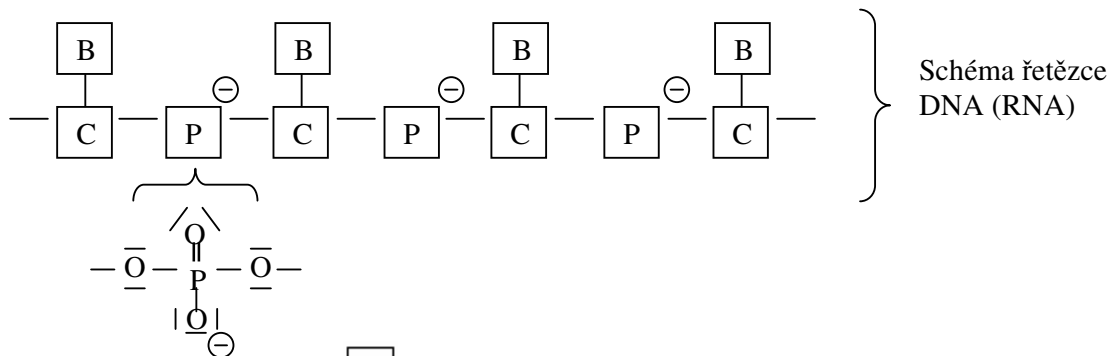
Podle 2.termochemického zákona: $\Delta H_{subl}(Li) + I(Li) + 1/2 E_D(F_2) - A(F_2) - E_{mř}(LiF) = \Delta H_{sluč}$

Ionty s velkým nábojem

Známe: Li⁺, Fe³⁺, F⁻ malý náboj (dle oxidačního čísla nanejvýš do hodnoty 8)

Existuje také něco s mnohem větším nábojem?

Ano:



- Ccukerná složka (ribóza nebo deoxyribóza)
- Bbáze DNA (cytosin, guanin, adenin, thymin)
- Pdisociovaná fosforečná skupina (každá nese náboj \ominus).

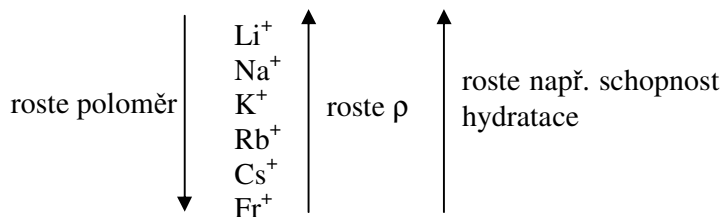
Celý řetězec obsahuje řádově 10^5 P \ominus \Rightarrow celý řetězec je polyanion s nábojem $100\,000 \ominus$.
 Kdyby o chování iontů rozhodoval jen náboj, musel by ten řetězec být velmi prudce reaktivní.
 Ale on není \Rightarrow chování iontů lépe než celkový elektrický náboj popíše jiná veličina, a to tzv. povrchová hustota náboje ρ :

$$\rho = \frac{Q}{S}$$

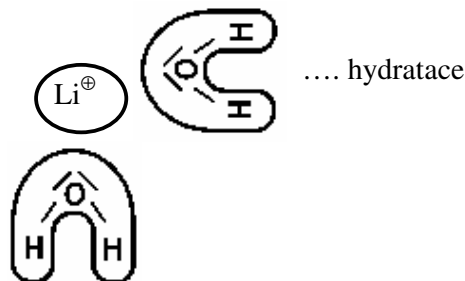
Q – náboj celé částice, S – povrch celé částice

Pro všechny molekuly DNA (dlouhé i krátké) je povrchová hustota náboje přibližně stejná \Rightarrow všechny molekuly DNA mají přibližně stejné elektrické vlastnosti.

Ze vztahu $\rho = \frac{Q}{S}$ plyne, že mezi stejně nabitými ionty (stejně Q) mají největší ρ ionty s nejmenším povrchem (S), tj. nejmenším poloměrem.



Roste-li povrchová hustota \oplus náboje, roste ochota přetahovat částice se zvýšenou hustotou e^{\ominus} (např. s volnými elektronovými páry, záporně nabitě částice)



Důsledky:

Souvislost ρ s hydratací: Li^{\oplus} silně hydratuje (nejsilněji z řady kationtů alkalických kovů).

Příklad:

LiCl v otevřené zásobní láhvi silně poutá vzdušnou vlhkost, až se obsah láhve změní na „rozteklou břečku“
 \Rightarrow láhve s Li^{\oplus} solemi nutno uzavírat a zalepit.

NaCl – hydratuje podstatně méně, ale také (viz chování soli na slanečném pečivu za deštivého počasí).

KCl – hydratace je zanedbatelná \Rightarrow standardní látka pro řadu fyzikálně-chemických měření je KCl, i když je dražší než NaCl \Rightarrow obecně: raději k přesným chemickým měřením používáme K^+ soli

Formální a efektivní (skutečný) náboj

NaF	$\Delta X = 4,1 - 1 = 3,1$	} obě látky jsou podle definice iontové; měly by tedy být tvořeny ionty
NaCl	$\Delta X = 2,8 - 1 = 1,8$	

Poznámka:

Hranice mezi vazbou polárně kovalentní a vazbou iontovou je dána pouze definicí, nejedná se o skutečnou fyzikální hranici. Čistě iontová látka neexistuje, všechny látky jsou pouze více či méně iontové.

definice:

Na^+, F^-

Na^+, Cl^-

$\pm e$

formální náboj

pro obě sloučeniny stejný,

rovný $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

skutečnost:

$\text{Na}^{\delta+} - \text{F}^{\delta-}$ $\text{Na} \rightarrow \text{F}$ $\text{Na} \blacktriangleleft \text{F}$

$\text{Na}^{\delta+} - \text{Cl}^{\delta-}$ $\text{Na} \rightarrow \text{Cl}$ $\text{Na} \blacktriangleleft \text{Cl}$

$|q| < e^-$

efektivní náboj

$q(\text{Na}^+, \text{F}^-) > q(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$

Příklad:

Délka vazby v molekule bromovodíku je 0,141 nm. Experimentálně zjištěná hodnota dipólového momentu HBr je $2,64 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$. Vypočítejte velikost dipólového momentu HBr za předpokladu, že vazba v HBr je čistě iontového charakteru a porovnáním této vypočítané hodnoty s naměřenou hodnotou dipólového momentu HBr vypočítejte iontový podíl ve vazbě H–Br. (Předpokládejte tedy, že existuje lineární vztah mezi dipólovým momentem molekuly a iontovým charakterem vazby).

Dipólový moment $\vec{\mu}$ molekuly HBr se rovná součinu náboje Q a vzdálenosti těžišť nábojů \vec{l} :

$$\vec{\mu} = Q \cdot \vec{l}$$

$$2,64 \cdot 10^{-30} = Q \cdot 0,141 \cdot 10^{-9}$$

Z tohoto vztahu vypočítáme efektivní náboj Q:

$$Q = 1,872 \cdot 10^{-20} \text{ C} \quad \text{efektivní náboj}$$

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad \text{formální náboj}$$

$$\frac{Q}{e} = \frac{1,872 \cdot 10^{-20}}{1,602 \cdot 10^{-19}} = 0,1168 \approx 11,68\%$$

Efektivní náboj v HBr je asi 10x menší než náboj formální.

Stabilní elektronová konfigurace iontů

Obecně:

Elektronová konfigurace iontů bude stabilní tehdy, když valenční orbitály budou:

- úplně zaplněné
- úplně prázdné
- (zaplněné přesně napůl).

Toto lze dosáhnout těmito způsoby:



1. konfigurace vzácných plynů

$0 e^-$	$1s^0$	$1s \boxed{}$	H^+
[He]	$1s^2$	$1s \boxed{\uparrow\downarrow}$	Be^{2+}, Li^+, H^-
[Ne]	$2s^2 2p^6$	$2s \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 2p \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$	$Al^{3+}, Mg^{2+}, Na^+, F^-, O^{2-}, N^{3-}$
[Ar]	$3s^2 3p^6$	$3s \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 3p \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow}$	$Ti^{4+}, Sc^{3+}, Ca^{2+}, K^+, S^{2-}, Cl^-$

$$2+6 = 8$$

⇒ **elektronový oktet**

2. konfigurace pseudovzácných plynů

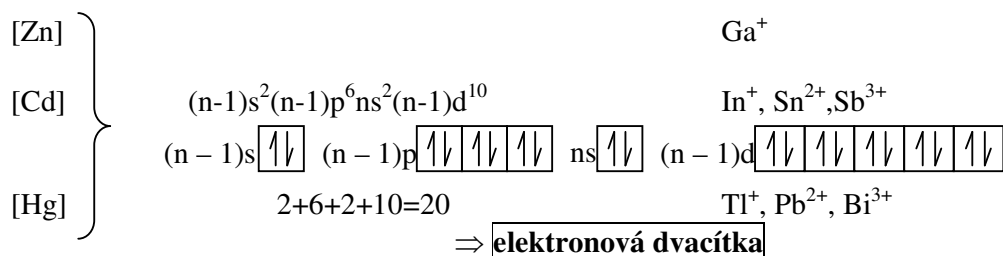
[Ni]	}	$(n-1)s^2 (n-1)p^6 ns^2 (n-1)d^8$	Cu^+, Zn^{2+}, Ga^{3+}
[Pd]			$Ag^+, Cd^{2+}, In^{3+}, Sn^{4+}, Sb^{5+}$
[Pt]			$Au^+, Hg^{2+}, Tl^{3+}, Pb^{4+}, Bi^{5+}$

$$(n-1)s \boxed{\uparrow\downarrow} \quad (n-1)p \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \quad ns \boxed{\uparrow\downarrow} \quad (n-1)d \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$$

$$2+6+2+8=18$$

⇒ **elektronová osmnáctka**

3. konfigurace inertního elektronového páru



Ga⁺

In⁺, Sn²⁺, Sb³⁺

Tl⁺, Pb²⁺, Bi³⁺

4. nepravidelná konfigurace

je stabilní u iontů přechodných a vnitřně přechodných prvků.

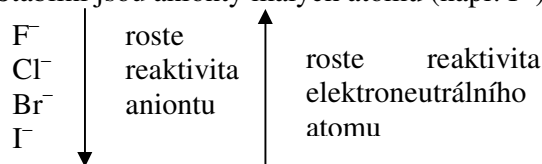
Např. $\left. \begin{array}{l} \text{Fe}^{3+} \quad [\text{V}] \\ \text{Co}^{2+} \quad [\text{Mn}] \\ \text{Eu}^{2+} \quad [\text{Pm}] \end{array} \right\}$ viz teorie ligandového pole [Odkaz na teorii ligandového pole - vysvětlení](#)
/europium, promethium/

Stabilita a reaktivita iontů z hlediska oxidačně-redukčních reakcí

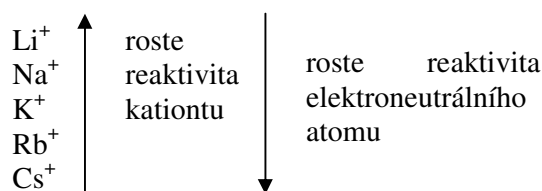
stabilní = nereaktivní

nestabilní = reaktivní

Stabilní jsou ionty s konfigurací uvedenou výše (když mají konfiguraci jinou, jsou reaktivní). Čím více se konfigurace liší od stabilní konfigurace, tím je atom/ion reaktivnější. Stabilní jsou anionty malých atomů (např. F⁻) a kationty velkých atomů (např. Cs⁺).



Anion I⁻ už má příliš mnoho e[⊖] a snadno je ztratí.

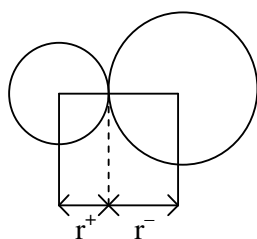


Kation Li⁺ má příliš málo e[⊖] a jsou blízko jádra ⇒ jádro velmi přitahuje e[⊖].

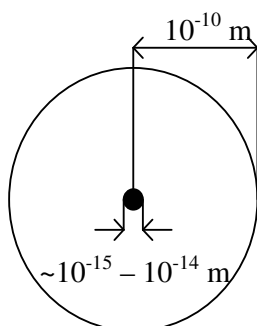
Poloměry jednoatomových iontů

Rozměry jádra nelze měřit od jádra „na kraj“, protože elektronový obal atomu má difúzní charakter, tedy není ostře ohraničen. Místo toho se rozměry atomů určují na základě měření vzdálenosti jader.

Definice:



$r^+ + r^- =$ vzdálenost středů atomů
 měření: NMR (nukleární magnetická rezonance)
 IR (infračervená rotační spektrometrie)



rozměry jádra a obalu jsou řádově:
 jádro: 10^{-15} až 10^{-14} m
 obal: 10^{-10} m (= 1 Å).

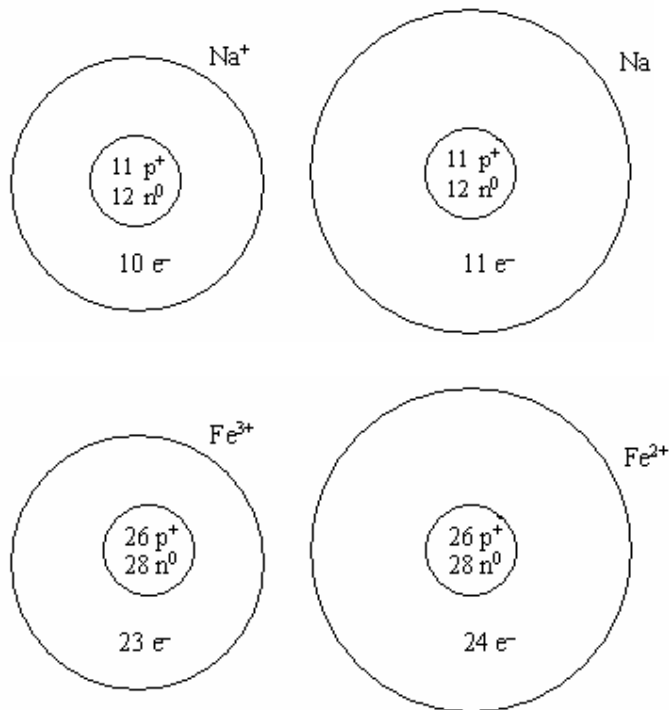
U stejného prvku platí, že s rostoucím počtem elektronů v obalu rostou i rozměry elektronového obalu (a tedy i rozměry celého atomu či iontu). Fe $26p^+$ a $28n^0$

$$r_{\text{kation}} < r_{\text{atom}} < r_{\text{anion}}$$

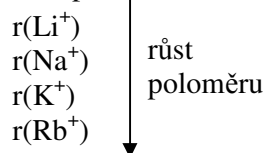
Příklad:

$$r_{\text{Na}^+} < r_{\text{Na}}$$

$$r_{\text{Fe}^{3+}} < r_{\text{Fe}^{2+}}$$



ve skupině:



v periodě:

doplňují se e⁻ do vnitřních orbitalů $(n-1)d$ nebo $(n-2)d$ } s rostoucím Z rostou přitažlivé síly mezi jádrem a obalem

⇒ v tabulce ve směru zleva doprava klesají iontové i atomové poloměry [odkaz kde jsou vysvětleny](#). Tento jev se u lanthanoidů a aktinoidů nazývá lanthanoidová a aktinoidová kontrakce.

lanthanoidy			
	$_{58}\text{Ce}$	$_{65}\text{Tb}$	$_{71}\text{Lu}$
3+	0,103	0,092	0,085
0	0,165	0,159	0,156

aktinoidy			
	$_{90}\text{Th}$	$_{97}\text{Bk}$	$_{103}\text{Lr}$
3+	0,108	0,098	0,094
0	0,180	není určen	není určen

Poznámka:

Rozměry v tabulkách jsou udány v nanometrech.

Důvod:

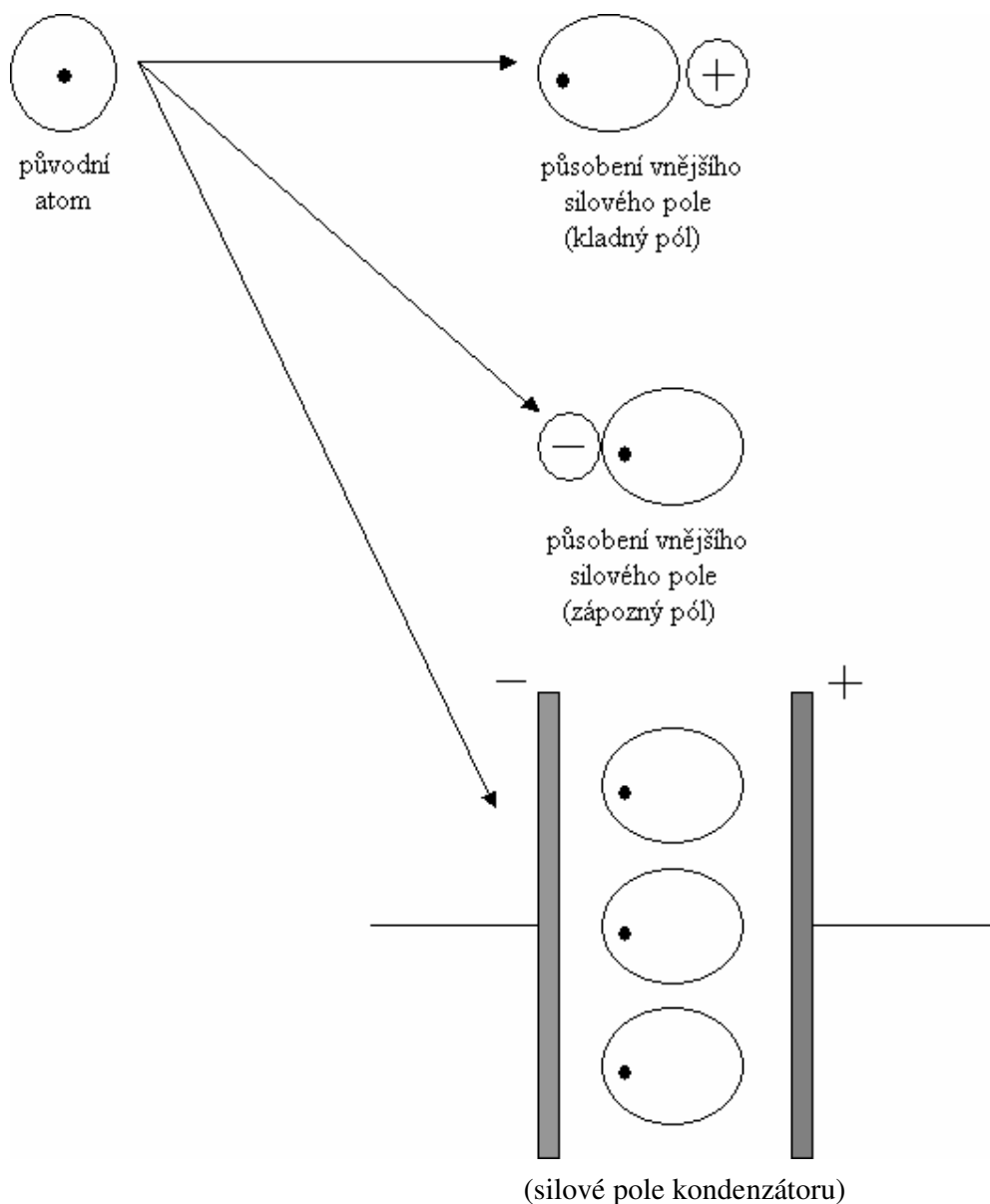
S rostoucím protonovým číslem se u lanthanoidů a aktinoidů se elektrony obsazují do $(n-2)f$ vrstvy, tedy nikoli do vnější vrstvy určující rozměry elektronového obalu, ale dovnitř. Přitom roste kladný náboj jádra a všechny elektrony (tedy i vnější, rozhodující o rozměrech) jsou k jádru silněji poutány. Proto s rostoucím protonovým číslem u lanthanoidů a aktinoidů klesá atomový, resp. iontový poloměr.

Deformace a polarizace iontů a vazeb

POLARIZOVATELNOST (je nutno odlišovat polarizovatelnost iontů od polarizovatelnosti vazeb)

Polarizovatelnost

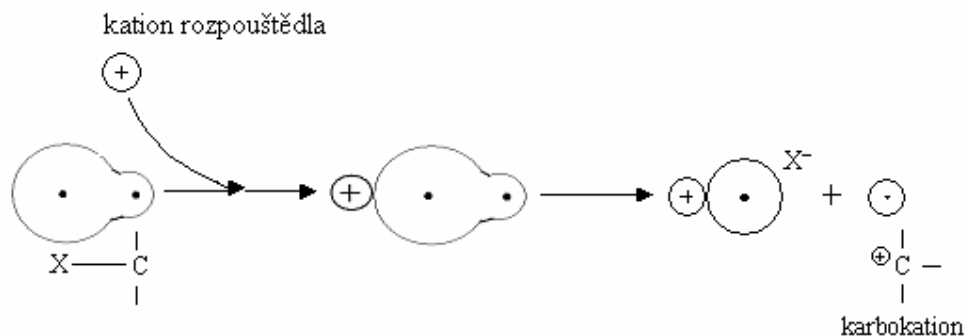
- iontů = schopnost elektronu v iontu se dodatečně přemístit vlivem působení vnějšího silového pole. Tvar iontu se tím deformuje.



- vazby = schopnost vazbného páru σ (nikoli π) posunout se dodatečně ještě blíže k elektronegativnímu partnerovi vlivem vnějšího elektrického pole rozpouštědla nebo reakčního činidla, dojde k deformaci až ke štěpení vazby.

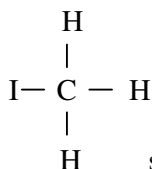
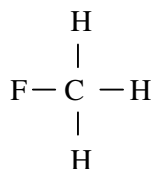
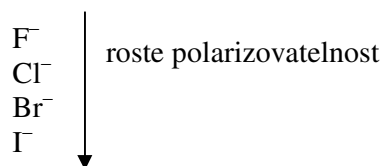
Poznámka:

Polarizovatelnost vazby je důležitá např. při substituci nukleofilní monomolekulární (podrobně bude probrána v rámci organické chemie).



X ... elektronegativní prvek (např. halogen)

Ve skupině roste polarizovatelnost atomu směrem shora dolů (tímto směrem podstatně roste počet e^- v obalu a tedy podstatně klesá síla, kterou jsou valenční e^- přitahovány k jádru) dle Coulombova zákona je $F \sim \frac{1}{r^2}$). Např. u halogenidů.



snadněji se rozštěpí
vazba I - C

snadněji podlehne substituci

Br⁻, I⁻ - snadno podléhají substituci
F⁻ - nereaktivní

Polarizovatelnost je velká u těch atomů, iontů a vazeb, kde jsou valenční elektrony slabě poutány (tj. kde je hodně valenčních elektronů a jsou daleko od jádra). Proto je polarizovatelnost největší u aniontů s velkým poloměrem (Br⁻, I⁻) a u vazeb obsahujících tyto atomy (C-Br, C-I). tyto vazby jsou reaktivní, náchylné k substituci. Naopak vazba C-F je nereaktivní (což je v souladu se stabilní konfigurací elektronového oktetu).

Schopnost iontů polarizovat jiné ionty závisí na pevnosti vazby valenčních elektronů k jádru přesně opačně:

Kation H⁺ je tedy málo polarizovatelný, ale má tedy velkou schopnost polarizovat jiné ionty, kation Ag⁺ je naopak snadno polarizovatelný, ale má malou schopnost polarizovat jiné ionty.

Pearsonova teorie tvrdých a měkkých kyselin a zásad

Látky jsou jako tvrdé a měkké kyseliny a zásady klasifikovány podle polarizovatelnosti.

Tvrdá (kyselina, zásada) = málo polarizovatelná látka.

Měkká (kyselina, zásada) = dobře polarizovatelná látka.

Pearsonova kyselina = kation nebo ta část molekuly, která nese parciální kladný náboj.

Tvrdá kyselina = kation či elektroneutrální molekula malých rozměrů, s malým počtem valenčních elektronů na centrálním atomu, málo polarizovatelná. Např.: H^+ , Li^+ , Al^{3+} , BF_3 .

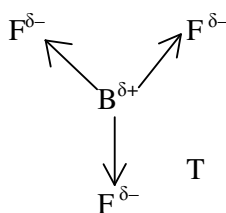
Měkká kyselina = objemnější, snadno polarizovatelná, nízký oxidační stupeň centrálního atomu (aby na něm zbývalo co nejvíce elektronů): Ag^+ , Cu^+ , Br^+ , CH_3Hg^+ .

Příklad:

H^+ , Ag^+ ,
T M

Ttvrdá kyselina

Mměkká kyselina

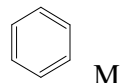


Pearsonova zásada = anion nebo molekula (část molekuly) s velkou elektronovou hustotou.

Příklad:

OH^- , I^- , SO_4^{2-} , F^- , CN^- , SCN^- ,
T M T T M M

INH_3
T



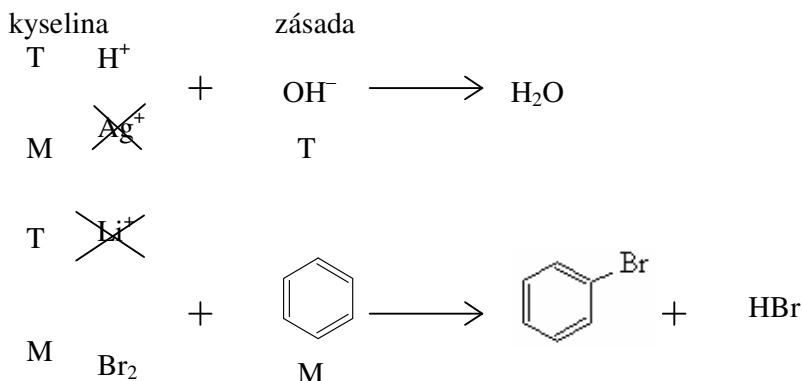
M

Tvrdé = špatně polarizovatelné (málo e^- , e^- jsou blízko jádra)

Měkké = snadno polarizovatelné (hodně e^- , e^- jsou daleko od jádra)

Odhad reaktivity Pearsonových kyselin a zásad:

Obecně platí, že tvrdá kyselina reaguje přednostně s tvrdou zásadou a měkká kyselina reaguje přednostně s měkkou zásadou.



Vlastnosti iontových sloučenin

V pevné fázi jsou k sobě ionty poutány na pevné pozice, jsou k sobě silně vázány \Rightarrow iontové krystaly jsou tvrdé (na rozdíl od krystalů molekulových – led a vrstevnatých – grafit, mastek), mají vysoké teploty tání i varu (odhad řádově stovky $^{\circ}\text{C}$), jsou elektricky nevodivé (ionty se v pevné fázi nemohou pohybovat).

Poznámka:

NaCl: $t_t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_v = 1440\text{ }^{\circ}\text{C}$

KCl: $t_t = 770\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_v = 1470\text{ }^{\circ}\text{C}$

CaCl₂: $t_t = 774\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_v = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$

V kapalně fázi (tavenina, roztok):

tavenina – disociují na ionty např. $\text{NaCl(s)} \xrightarrow{t} \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

Ionty v kapalně fázi se mohou pohybovat z místa na místo \Rightarrow taveniny vedou elektrický proud.


roztok – např. $\text{NaCl(s)} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ aqzkratka pro vodu
solvátový (hydrátový) obal

Disociace na ionty a solvatace oddělených iontů (hydratace v případě vody). Roztoky jsou elektricky vodivé.

Elektrolyty

Sloučeninám, které v roztoku nebo tavenině disociují na ionty (a tedy v roztaveném nebo rozpuštěném stavu vedou elektrický proud) říkáme elektrolyty.

Za teorii elektrolytické disociace byla na počátku 20. století udělena Nobelova cena.

1903	 Svante August Arrhenius (1859–1927) http://en.wikipedia.org/wiki/Arrhenius	teorie elektrolytické disociace (některé látky při rozpouštění disociují na kladné a záporné ionty, přičemž roztoky jsou elektricky vodivé jen tehdy, když obsahují volně pohyblivé ionty) = základ elektrochemie (\rightarrow galvanické články, akumulátory, pokovování, elektrolýza,...)
------	--	--

Poznámka:

Ne každá iontová látka může být uvedena do stavu, kdy vede elektrický proud.

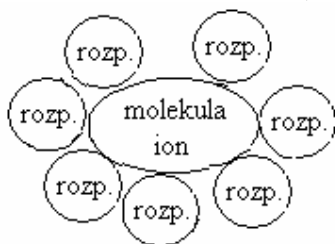
Příklad:

$\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t} \text{CaO} + \text{CO}_2$ Roztavit ho nelze, protože se tepelně rozkládá.

$\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ Připravit jeho roztok nelze, protože je ve vodě jen velmi málo rozpustný \Rightarrow nelze CaCO₃ převést do kapalně fáze

SOLVATAČE

Obalování částic (iontů nebo molekul) molekulami rozpouštědla.



Příklady a názvosloví solvátů:

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	dihydrát chloridu barnatého
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	pentahydrát síranu měďnatého
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	monohydrát síranu měďnatého
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	hemihydrát síranu vápenatého
$\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$	peroxyhydrát dioxoboritanu sodného
$\text{AlCl}_3 \cdot x\text{NH}_3$	amoniakát chloridu hlinitého
$\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$	oktaamoniakát chloridu vápenatého

Celý název solvátů je tvořen třemi slovy. Počet molekul rozpouštědla připadajících na jednu molekulu základní sloučeniny se vyjadřuje jednoduchou číslovkovou předponou a název základní sloučeniny se uvede ve 2. pádě.

HYDRATAČE

Obalování částice (iontů nebo molekul) molekulami vody. Podle povahy částice jsou molekuly vody k částici poutány elektrostatickými silami, donor-akceptorovou vazbou nebo vodíkovou vazbou.

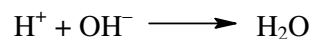
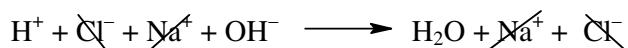
Názvosloví hydrátů:

Obecný vzorec hydrátů je $\text{M}_m\text{A}_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$, kde M představuje vzorec kationtu, A vzorec aniontu. Vyjádření určitého počtu molekul vody se v názvu solí-hydrátů uvádí slovem hydrát a jejich počet se konkretizuje číslovkovou předponou. Název soli je uváděn ve 2. pádě. Ve vzorci se počet molekul vody vyjadřuje arabskou číslicí a obě části vzorce se oddělí tečkou.

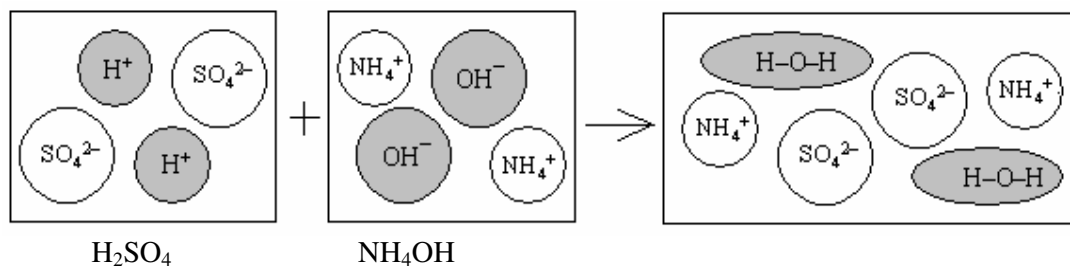
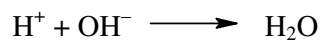
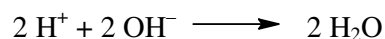
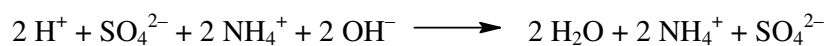
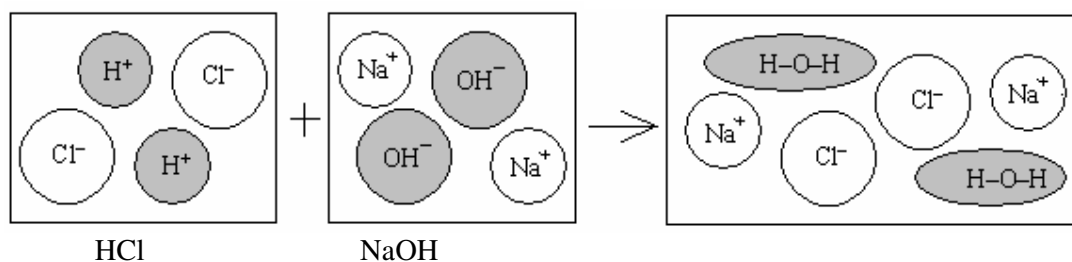
Příklady:

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	hexahydrát dusičnanu kobaltnatého
$\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	pentahydrát chloristanu bismutitého
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	nonahydrát sulfidu sodného

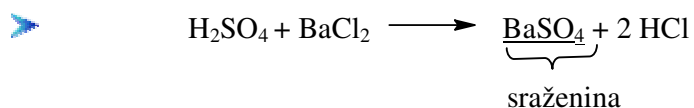
Zápis rovnice iontových sloučenin



Pouze tato reakce je neutralizace. Žádného jiného iontu se neutralizace netýká, po celou dobu zůstávají beze změny přítomny v roztoku.

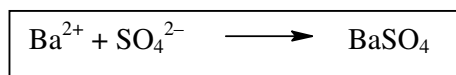
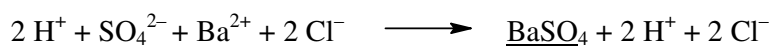


Srážecí reakce

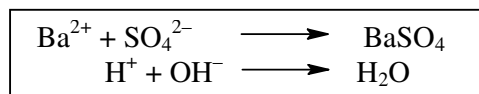
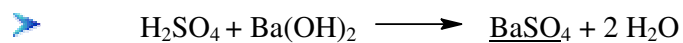
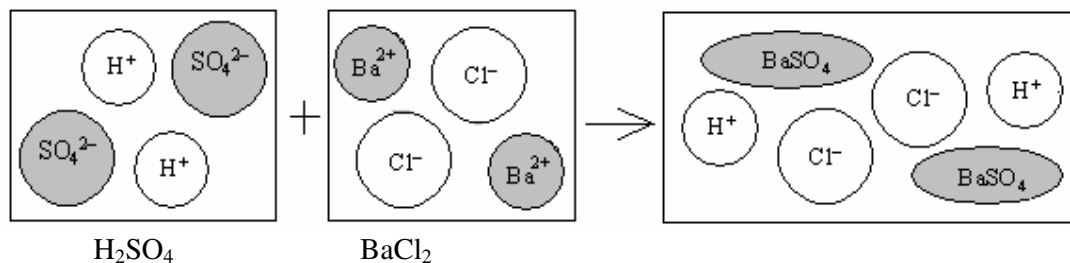


Poznámka:

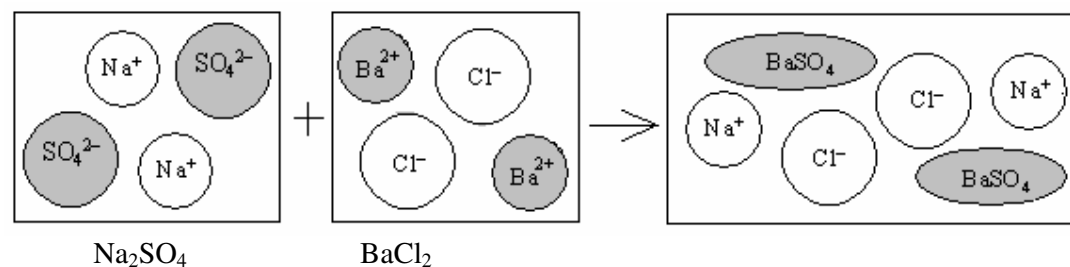
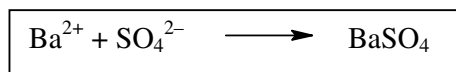
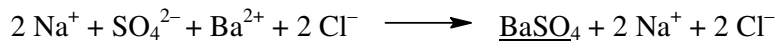
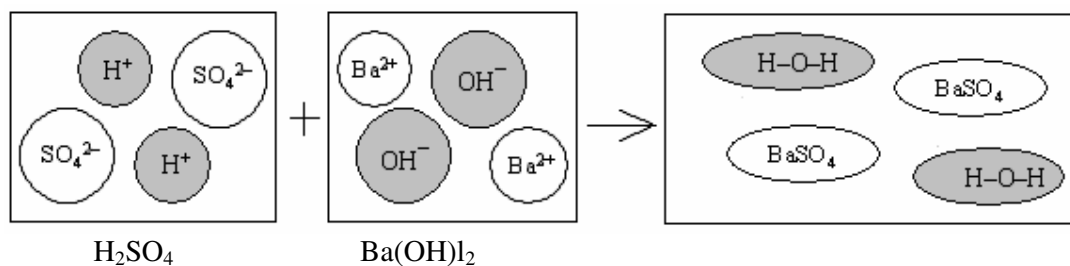
BaSO_4 – používá se při rentgenování žaludku, nerozpustná sraženina \Rightarrow nevstřebává se do těla.

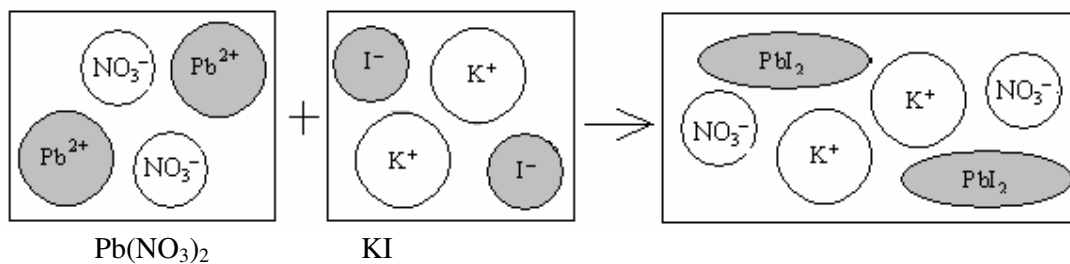
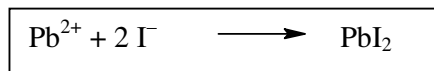
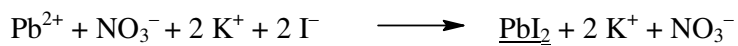
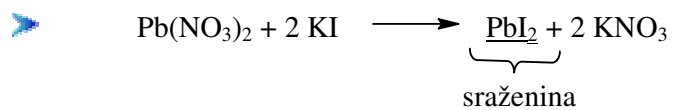


Srážecí reakce je pouze toto. Všechny ostatní ionty po celou dobu zůstaly beze změny v roztoku.



Tato reakce je neutralizace i srážecí reakce.





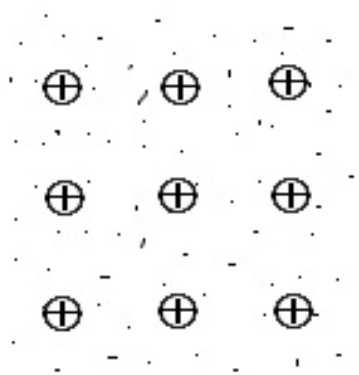
Poznámka:

KNO_3 se používá jako hnojivo (ledek).

Sloučeniny kovů 1. a 2. skupiny jsou snadno rozpustné (až na 3 výjimky).

Kovová vazba

Zjednodušeně chápaná kovová mřížka:



- ⊕ – pravidelně uspořádaná jádra atomů kovů
- ∴ – volně pohyblivé valenční e^- , pro jejich pohyblivost bývají nazývány elektronový plyn

Vlastnosti kovů:

1) **Elektricky vodivé:** nositeli elektrického náboje jsou elektrony (elektrické vodiče 1. druhu), neboť se mohou volně pohybovat. (X u roztoků a tavenin iontových látek jsou nositeli náboje ionty*).

Zvýšení teploty = zvýšení kmitání jader kolem jejich rovnovážných poloh. Čím více jádra kmitají, tím více překážejí elektronům v jejich uspořádaném pohybu, proto s rostoucí teplotou elektrická vodivost kovů klesá. Naopak s klesající teplotou elektrická vodivost kovů roste.

kov	měrný odpor v $\mu\Omega\text{m}$	látka	měrný odpor v Ωm
cín	0,11	polyamid (silon)	10^{10}
hliník	0,25	polystyren	10^{12}
hořčík	0,045	polypropylen	10^{13}
kobalt	0,06	polytetrafluorethylen (teflon)	10^{11}
měď	0,0172	sklo	$10^8 - 10^{11}$
olovo	0,2	slída	10^{12}
platina	0,106	napouštěný papír	10^{10}
rtuť	0,984	porcelán	10^{12}
stříbro	0,0159	plexisklo	10^{10}

* elektrické vodiče 2. druhu

Supravodivost = extrémně dobrá elektrická vodivost kovů při velmi nízkých teplotách.

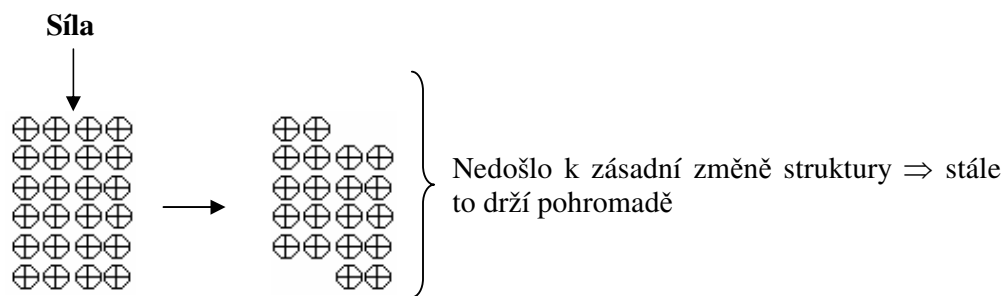
U některých kovů se setkáváme s tím, že snižujeme-li teplotu, jejich elektrický odpor v blízkosti absolutní nuly klesne v určitém okamžiku téměř na neměřitelnou hodnotu a tím mimořádně vzroste elektrická vodivost těchto látek. Tento jev se nazývá supravodivost. Příkladem supravodivé látky je rtuť, jejíž odpor při teplotě 4,12 K náhle klesne řádově milionkrát a vodivost rtuti milionkrát vzroste.

2) Tepelně vodivé:

Obecně: Tepelná energie je projevem kinetické energie částic (čím je látka teplejší, tím se její částice rychleji pohybují). U kovů: elektrony jsou snadno pohyblivé \Rightarrow snadno přenášejí tepelnou energii.

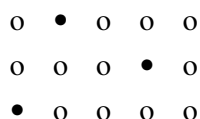
- kujné, tažné

Pokud působíme na kov mechanickou silou, dojde k přemístění atomů kovů z místa na místo, ale vazebné interakce se prakticky nezmění. Je to jako by se překutálely kuličky



3) Kovy snadno tvoří slitiny. Slitiny se od sloučenin liší tím, že v nich může být libovolný poměr složek (resp. kontinuálně proměnný).

a) substituční (pokud se poloměry atomů obou složek příliš neliší, jen cca do 15 %)



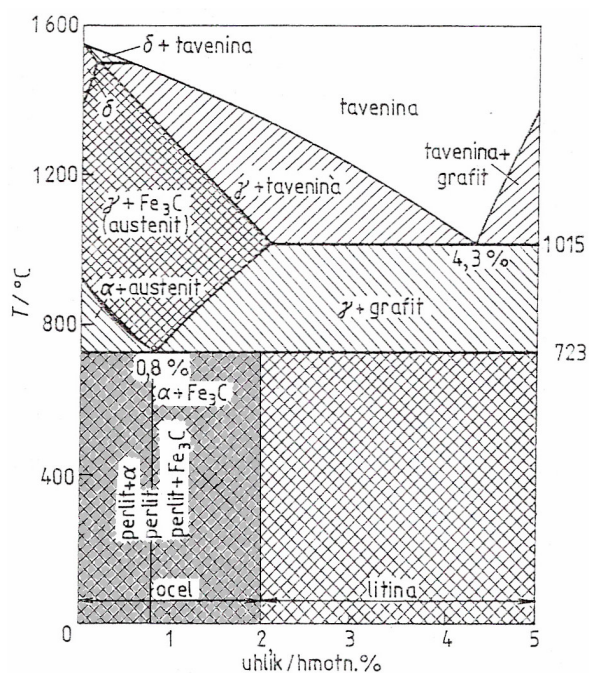
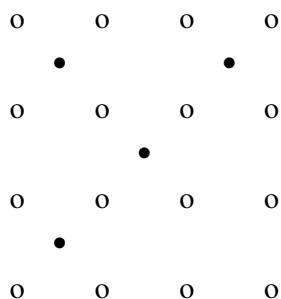
Čisté zlato je měkké, a proto se slévá s jinými kovy. Dosáhne se tím nejen větší tvrdosti, ale také nižší ceny. Obsah zlata ve slitinách se udává v karátech. Jeden karát odpovídá 1/24 hmotnostních dílů kovu. Čisté zlato má 24 karátů. V případě drahých kamenů vyjadřuje karát hmotnost, nikoli čistotu a je definován jako 200 mg. Termín pochází z názvu malých jednotných semínek svatojánského chleba, která byla ve starověku používána k vážení drahých kovů a kamenů.

Au-Ag Atomy se zastupují na stejných místech, nemění se krystalová mřížka.

b) intersticiální
inter = mezi
sticium = pozice

Fe + C

C do 2,14% – ocel



obr. 51: Fázový diagram systému železo-uhlík pro nízké koncentrace uhlíku.

Odlišuj:

4) **Intersticiální sloučeniny** – podobná struktura jako intersticiální slitiny, ale poměr složek je přesně daný:

Př.: Mo₂N, W₂N, Fe₄N – nitridy
TiB₂ – borid titanu
B₄C, Fe₃C – karbidy

Jsou vysokotající, tvrdé, elektricky vodivé, kovového vzhledu.

5) **Intermetalické sloučeniny** – sloučeniny dvou nebo více kovů, které mají definované stechiometrické složení (celá čísla, ale i velká): Cu₃₁Sn₈, Ag₁₃Sb₃, Cu₅Zn₈. Oxidační čísla nemá smysl určovat.

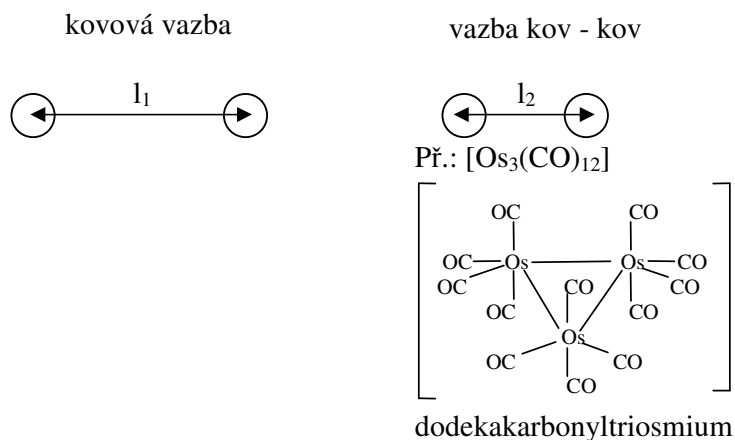
Dvojice kovů spolu můžou tvořit více intermetalických sloučenin. Typické pro amalgamy (sloučeniny Hg + kov).

Odlišuj : vazba KOV-KOV × KOVOVÁ VAZBA

6) Vazba kov-kov

Vazba kov-kov je pevnější a kratší než kovová vazba (atomy jsou k sobě blíže). Je směrově specificky orientovaná mezi dvojicí atomů (na rozdíl od vazby kovové, která je všesměrová). Vyskytuje se u některých koordinačních sloučenin.

Př.:

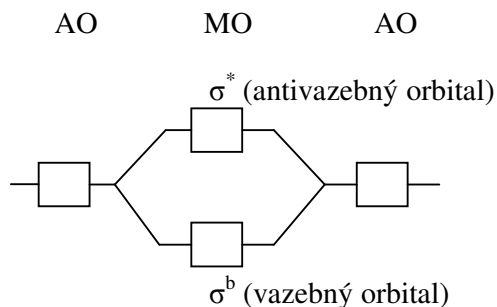


$$l_1 > l_2$$

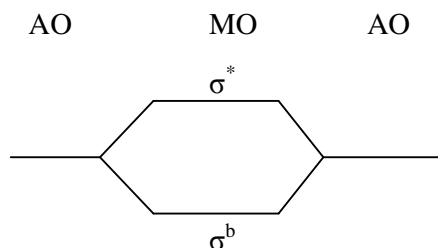
odněkud převzít konkrétní délky vazeb – nemůžu je nikde najít

Pásový model

Myšlenka pásového modelu vychází z diagramů MO. Připomeňme si diagram MO dvouatomových molekul (pro zjednodušení uvažujme jen valenční vrstvu, a to pro atomy s 1 až 2 valenčními elektrony:

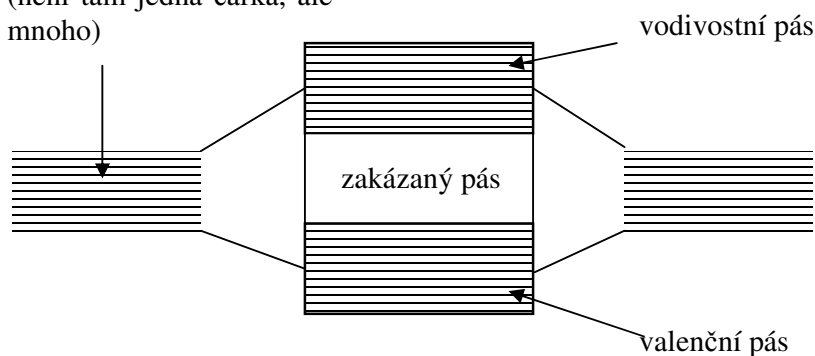


Zjednodušeně se v knihách někdy nesází rámečky, ale znázorní se jen příslušná energetická hladina vodorovnou čarou.

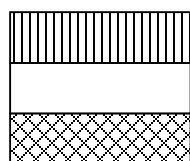


krystal

mnoho AO, protože spolu interagují všechny atomy v celém krystalu \Rightarrow pás (není tam jedna čárka, ale mnoho)



Běžný záznam pásového modelu (neznázorňují se AO):

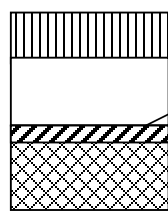


vodivostní pás

zakázaný pás

valenční pás – mohou v něm být nanejvýš 4 valenční elektrony. Pokud jsou ve valenčním páru 1–3 valenční elektrony, jedná se o kov (vodič). Pokud jsou ve valenčním páru 4 valenční elektrony, jedná se o polovodič (Ge, Si).

1) KOVY



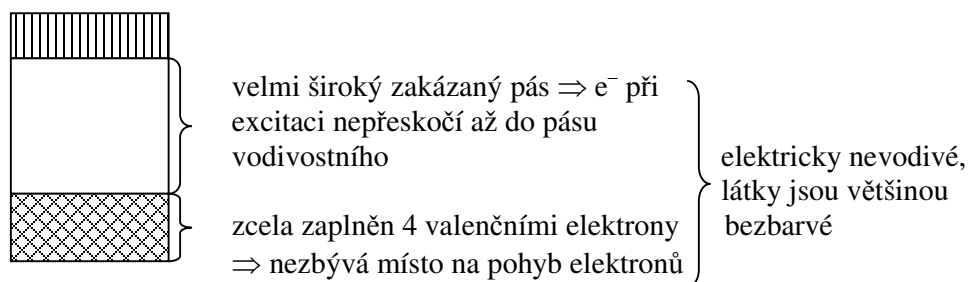
neobsazeno \Rightarrow volný pohyb excitovaných e^- ve valenčním pásu \Rightarrow elektricky vodivé

obsazeno (1-3 valenční elektrony)

Při 5-7 valenčních elektronech se jedná o nekovy, často vznikají dvouatomové molekuly, většinou plynů (O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2).

8 valenčních elektronů \Rightarrow vzácné plyny. Pro látky s 5-8 valenčními elektrony se pásový model nepoužívá.

2) IZOLÁTORY

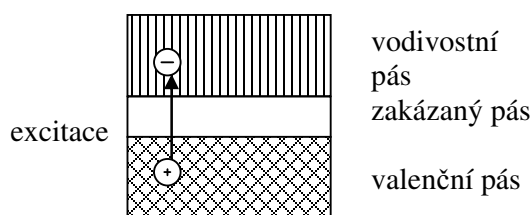


Poznámka:

Netýká se koordinačních sloučenin v nichž má centrální atom 1-9 elektronů v nejvyšším obsazeném d-orbitalu $d^1 - d^9$; viz teorie ligandového pole, většinou jsou barevné.

3) POLOVODIČE

a) **vlastní polovodiče:** Ge, Si (prvky 14. skupiny – 4 valenční elektrony)



Valenční pás je zcela zaplněn, zakázaný pás je úzký \Rightarrow elektrony mohou po zahřátí polovodiče přeskočit do vodivostního pásu, kde se mohou volně pohybovat. Elektrická vodivost polovodičů proto **s rostoucí teplotou vzrůstá**.

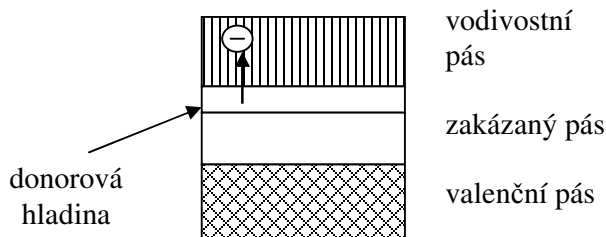
b) **nevlastní (příměšové) polovodiče:**

Proud je veden:

- 1) kladnými děrami ve valenčním pásu (méně vodivé)
 \Rightarrow hlavní nosiče elektrického proudu jsou elektrony (typ p)
- 2) e^- ve vodivostním pásu (typ n)

1) typ n

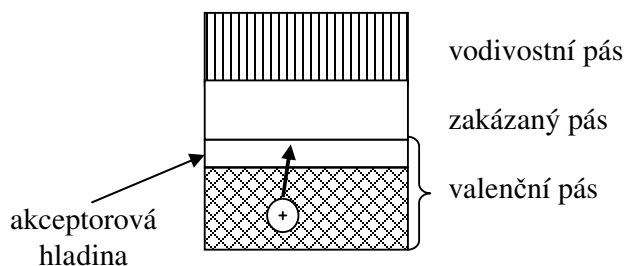
Vodivost zprostředkována převážně elektrony, jejichž donorem je příměs ze 15. skupiny (As, Sb). Atomy příměsi mají 5 valenčních elektronů \Rightarrow 5-tý elektron se volně pohybuje krystalem.



Hlavními nositeli elektrického proudu jsou příměšové elektrony ve vodivostním pásu.

2) typ p

Příměs je ze 13. skupiny (např. Al)



Elektrický proud vedou kladné díry ve valenčním pásu.

Vlastnosti polovodičů

1) **Elektrická vodivost** silně závisí na teplotě:

při nízké teplotě – velmi málo vodivé,

při vysoké teplotě – vodivé podstatně více (u kovů je to obráceně).

Příčina: Při vyšší teplotě se snadněji překoná zakázaný pás \Rightarrow více nosičů elektrického náboje.

2) **Fotoelektrická vodivost** = projev tzv. vnitřního fotoelektrického jevu: polovodič pohlcuje fotony přicházející zvenčí a využívá je pro excitaci elektronů do vodivostního pásu \Rightarrow s rostoucí intenzitou osvětlení polovodiče jeho elektrická vodivost roste.

Skupenské stavy látek

Obecně lze říci, že nikdy nic není tak jednoduché, aby to nemohlo být složitější. A obráceně. Zdá-li se něco příliš složité, určitě se to dá popsat nebo vysvětlit nějakým jednoduchým modelem. Chování látek podléhá velmi mnoha zákonitostem z nichž ne všechny umíme matematicky popsat, a o existenci některých z těchto zákonitostí ani nevíme. Přesto však některé základní principy chování látek jsou velmi podobné, společné velkým skupinám látek. Podle těchto společných vlastností pak vytváříme tzv. modely, představy o „ideálním“ chování látek. Tak mluvíme o ideálním plynu, ideálním roztoku, ideálním krystalu apod. Spolu s modelem musíme vždy zvážit, kdy se chování látky blíží chování modelu a jestli tedy za daných podmínek můžeme chování látky předpovídat na základě znalostí vlastností modelu.

Známe tři skupenské stavy látek:

- plyny
- kapaliny
- pevné látky

Plyny a kapaliny souhrnně označujeme jako tekutiny.

Plyny

Ideální plyn

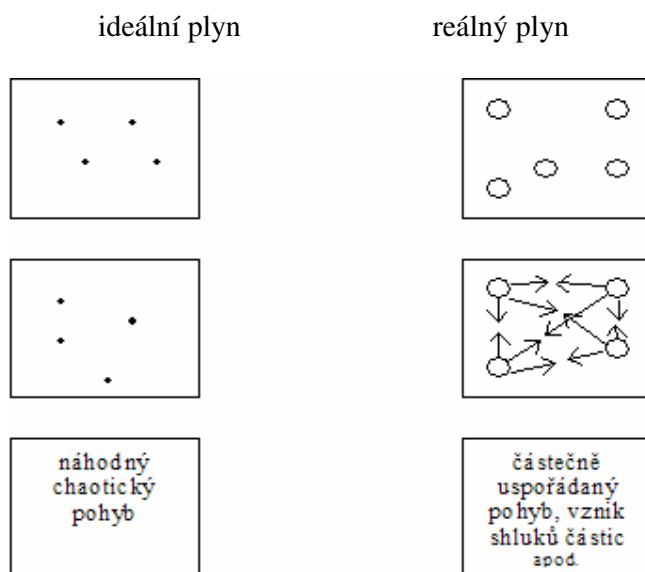
Ideální plyn v přírodě neexistuje, je to pouze model. Za určitých podmínek se však chování reálných plynů blíží vlastnostem plynu ideálního. Reálné plyny chovají jako ideální plyn při nízkém tlaku a vysoké teplotě. Ideální plyn je definován těmito předpoklady:

- molekuly mají určitou hmotnost, avšak jejich vlastní objem je nulový
- mezimolekulové interakční síly neexistují
- molekuly se pohybují chaoticky, nezávisle na sobě
- ideální plyn nelze zkapalnit

Typickou vlastností plynů je, že jejich molekuly jsou daleko od sebe, rychle se pohybují a vzájemně se jen málo ovlivňují. Z toho plyne, že plyn po umístění do jakékoli uzavřené nádoby během pár okamžiků rovnoměrně vyplní její objem.

Reálný plyn můžeme popsat pomocí rovnic platných pro plyn ideální tím lépe, čím více se jeho chování blíží definici ideálního plynu, tj. tehdy když:

- vlastní objem molekul lze oproti celkovému objemu soustavy zanedbat, např. He (g) je podobnější ideálnímu plynu více než např. C₂H₆ (g)
- vzhledem ke vzdálenostem mezi molekulami a jejich velké kinetické energii lze zanedbat mezimolekulové interakční síly, např. H₂S (g) se chová více jako ideální plyn než H₂O (g) – u H₂O se více uplatňují přitažlivé síly (vodíkové můstky)



Obr. 52: Srovnání vlastností ideálního a reálného plynu.

Z chování plynů byly vypořádány dílčí zákony, které popisují chování ideálního plynu, např.:

- **zákon Boyleův-Mariotteův** (1660): součin tlaku plynu p a jeho objemu V je pro dané množství plynu při konstantní teplotě konstantní
 $[n, T] \Rightarrow p V = \text{konst.}$
- **zákon Gay-Lussacův** (1802) vystihuje lineární závislost objemu na teplotě za konstantního tlaku
 $[n, p] \Rightarrow \frac{V}{T} = \text{konst.}$
- **zákon Charlesův** (1787) vystihuje lineární závislost tlaku plynu na teplotě při konstantním objemu
 $[n, V] \Rightarrow \frac{p}{T} = \text{konst.}$
- **zákon Avogadroův** (1811): stejné objemy ideálních plynů obsahují za stejné teploty a stejného tlaku stejný počet molekul

Uvedené zákony vystihují dílčí vztahy proměnných p , V , T (vždy jedna musí být konstantní). Hodnoty konstant jsou pro různá množství plynu různá. Z Avogadrova zákona vyplývá, že molární objem všech ideálních plynů je za dané teploty a tlaku stejný. Za normálních podmínek ($T = 273,15 \text{ K}$, $p = 101,325 \text{ kPa}$) je molární objem ideálního plynu $V_m = 22,41 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Molární objem V_m je definován vztahem:

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (\text{viz též molární veličiny})$$

Chování ideálního plynu je popsáno tzv. **stavovou rovnicí**:

$$p V = n R T, \text{ kde}$$

ptlak (Pa)

Vobjem (m^3)

nlátkové množství plynu (mol)

R.....molární plynová konstanta ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
 T.....termodynamická teplota T (K)

Dnes v době informační exploze je vhodné naučit se pouze stavovou rovnici, ze které se dají odvodit dílčí zákony o chování plynu (Boylův-Mariotteův, Gay-Lussacův, Charlesův).

Ze stavové rovnice lze odvodit vztah mezi hustotou a molární hmotností plynů:

Základní vztahy:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad n = \frac{m}{M} \quad p V = n R T$$

ρ hustota (kg m^{-3})

mhmotnost (kg)

Vobjem (m^3)

nlátkové množství (mol)

M.....molární hmotnost (kg mol^{-1})

ptlak (Pa)

R.....molární plynová konstanta ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

T.....termodynamická teplota (K) $T (\text{K}) = 273,15 + t (^\circ\text{C})$

Odvozené vztahy:

základní vztahy	odvozený vztah
$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{\rho}$	$p \frac{m}{\rho} = \frac{m}{M} R T$
$n = \frac{m}{M}$	$p M = \rho R T$
$p V = n R T$	$\rho = \frac{p M}{R T}$
$n = \frac{m}{M}$	$p V = \frac{m}{M} R T$
$p V = n R T$	$p M = \frac{m}{V} R T$

Směsi ideálních plynů

Ve směsi více ideálních plynů se molekuly navzájem neovlivňují, tzn. že *každý plyn se chová tak, jako by byl ve společném prostoru o objemu V sám*. Pro každý plyn lze napsat stavovou rovnici ve tvaru:

$$p_i V = n_i R T, \text{ kde}$$

p_iparciální tlak i-tého plynu, tj. tlak, který měl i-tý plyn, kdyby byl ve společném prostoru o objemu V sám

V.....objem nádoby obsahující uvažovanou směs ideálních plynů

n_ilátkové množství i-tého plynu

R.....molární plynová konstanta

T.....termodynamická teplota

Celkový tlak p směsi ideálních plynů je roven součtu parciálních tlaků všech složek směsi. Tento vztah je znám jako **Daltonův zákon aditivity parciálních tlaků** (1801):

$$p = \sum_i p_i$$

Dáme-li do poměru parciální tlak $\frac{p_i}{p}$ a celkový stav soustavy vyjádřený pomocí stavové

rovnice $p_i = n_i \frac{R T}{V}$, dostáváme vztah:

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i \frac{R T}{V}}{n \frac{R T}{V}} = \frac{n_i}{n} = x_i$$

x_i molární zlomek i-té složky směsi

Tuto rovnici lze přepsat do tvaru

$$p_i = p x_i$$

Parciální tlak i-tého plynu je tedy úměrný molárnímu zlomku tohoto plynu a konstantou úměrnosti je celkový tlak.

Stejně jako parciální tlak lze zavést i parciální objem. Je to objem, jaký by zaujímala i-tá plynná složka, kdyby byla stlačena na celkový tlak p soustavy.

$$p V_i = n_i R T, \text{ kde}$$

p tlak

V_i parciální objem i-tého plynu

R molární plynová konstanta

T termodynamická teplota

Pro parciální objem platí obdobný vztah jako pro parciální tlak:

$$V_i = V x_i$$

Pro celkový objem směsi ideálních plynů platí **Amagatův zákon**:

$$V = \sum_i V_i$$

Reálný plyn

Zákony pro ideální plyn (kdysi přibližně odpozorované a nyní pro zjednodušení používané) nepopisují reálné chování plynů dostatečně přesně. Nejmenší odchylky reálného chování od ideálního nastávají, pokud reálný plyn má malé molekuly neschopné tvorby vodíkových můstků a má nízký tlak a vysokou teplotu. V ostatních případech se vyskytují odchylky v chování reálných plynů od ideálního plynu. Vlastnosti reálných plynů jsou:

- vlastní objem molekul je větší než nula
- molekuly spolu interagují
- reálný plyn je možno zkapalnit
- při expanzi do vakua se mění jeho teplota (zda dojde k zahřátí či ochlazení, závisí na teplotě plynu na počátku expanze a na jeho tzv. inverzní teplotě – více bude probráno v rámci fyzikální chemie)

Pro popis chování reálných plynů nepostačuje stavová rovnice ideálního plynu. Používají se složitější vztahy, z nichž nejznámější je **van der Waalsova rovnice**:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = R T, \text{ kde}$$

a, b... tabelované koeficienty; **a** charakterizuje mezimolekulové interakce, **b** má význam vlastního objemu molekul

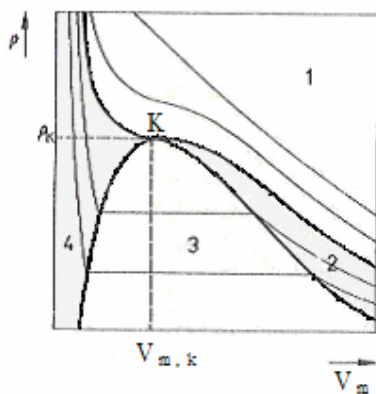
V_m molární objem

R..... molární plynová konstanta

T..... termodynamická teplota

Zkapalňování plynů a kritický stav

Zkapalňování plynů se týká pouze plynů reálných. Provádíme-li při dostatečně nízké teplotě (Obr. 2, oblast 2) stlačování neboli kompresi plynů, dojde při určitém tlaku k vytvoření kapalné fáze. Při další kompresi za konstantního tlaku (Obr. 2, oblast 3) se postupně zkapalňují další podíly plynu, až plynná fáze úplně vymizí. Další snižování objemu vzniklé kapalné fáze je možné jen za cenu vysokých tlaků (Obr. 2, oblast 4). Nad tzv. **kritickou teplotou** (Obr. 2, oblast 1) plyn není možno zkapalnit sebevětším tlakem.



Obr. 53: Zkapalňování plynů: 1 – oblast nad kritickou teplotou (plyn nelze pouhým stlačením zkapalnit), 2 – oblast pod kritickou teplotou (plyn lze zkapalnit pouhým stlačením, 3 – oblast koexistence kapaliny a páry, 4 – oblast kapaliny. Tenké čáry jsou izotermy. Tlusté čáry jsou hranice oblastí 1 – 4.

K.....kritický bod

p.....tlak

p_kkritický tlak – tlak potřebný při kritické teplotě ke zkapalnění plynu

V_mmolární objem

$V_{m,k}$ kritický molární objem – objem, který zaujímá jeden mol látky při kritické teplotě a kritickém tlaku

Ne vždy bylo známo, že k tomu, aby bylo možno plyn zkapalnit, je nutno jej ochladit na teplotu nižší než je teplota kritická. Navíc některé plyny mají kritickou teplotu velmi nízkou (např. N_2 : $-146,9$ °C; CO: $-140,1$ °C; Ne: $-228,75$ °C; H_2 : $-239,91$ °C apod.). Tak nízké teploty nebylo možno dříve dosáhnout a proto neexistoval žádný způsob, jak uvedené

plyny zkapalnit. Proto bývaly označovány jako **permanentní** (= věčné, stálé, neměnné) **plyny**.

Kapaliny

Charakteristickou vlastností kapalin je, že jejich molekuly jsou poměrně stěsnané při zachování volné pohyblivosti. To způsobuje, že objem kapalin je velmi málo závislý na tlaku, ale tvar kapaliny se přizpůsobuje tvaru nádoby.

Tenze páry

Z povrchu kapalin i pevných látek se vždy (při libovolné teplotě i tlaku) uvolňují ve větším či menším množství molekuly, které přecházejí do plynné fáze. Parciální tlak této plynné fáze v prostoru nad povrchem kondenzované fáze (kapaliny nebo pevné látky) nazýváme **tenze páry**.

Rovnováha mezi kondenzovanou fází a její párou je dynamická.

V daném časovém intervalu zkondenzuje z páry stejné množství molekul, jaké se z kapaliny vypaří nebo z pevné látky vysublimuje.

Se vzrůstající teplotou tenze páry roste. Při určité teplotě dosáhne tenze páry vnějšího tlaku a v případě rovnováhy kapalina – plyn začne kapalina vřít. Teplota, při níž dosáhne tenze par nad kapalinou vnějšího tlaku, se nazývá **teplota varu**.

Fyzikálně chemická definice teploty varu tedy je:

Teplota varu je teplota, při níž dosáhne tenze par nad kapalinou vnějšího tlaku.

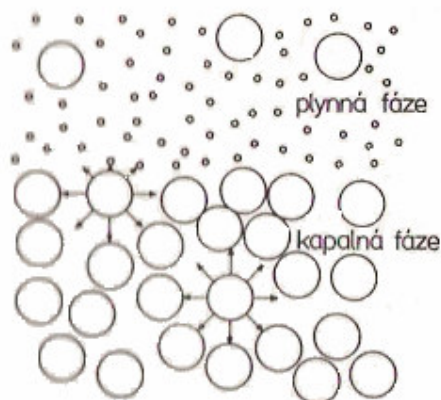
Je nutné připomenout definici fyzikální a odlišovat je od sebe:

Teplota varu je teplota, při níž se kapalina odpařuje z celého objemu.

Povrchové napětí kapalin

Kapaliny se chovají tak, jako by jejich povrch byl pokryt tenkou pružnou vrstvou, jež se snaží stáhnout povrch kapaliny, aby měl co nejmenší velikost. V povrchu kapaliny je tedy napětí, tzv. povrchové napětí.

Ideálním tvarem kapalné látky je koule, proto se kapaliny snaží nabýt při daném objemu takový tvar, aby měl co nejmenší povrch. Ke zvětšení povrchu kapaliny je potřeba energii dodat.



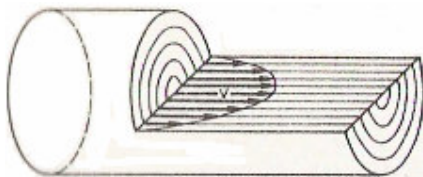
Obr. 54: Schématické znázornění sil působících na molekulu uvnitř kapaliny a na jejím povrchu.

Viskozita kapalin

Viskozita je důsledkem smykových napětí v reálné kapalině. Můžeme ji vysvětlit jako:

- míru neochoty tekutiny téci - např. med má větší neochotu téci než voda (odborně říkáme, že má větší viskozitu)
- míru odporu, který tekutina klade pohybujícím se tělesům – utkáme-li ve vodě, je náš pohyb pomalejší a namáhavější, než kdybychom utkali ve vzduchu (z toho plyne, že viskozita vody je větší než viskozita vzduchu)

Viskozita kapalin s rostoucí teplotou klesá, u plynů naopak roste.



Obr. 55: Rozložení rychlosti vrstviček kapaliny proudící trubicí.

Pevné látky

V pevném skupenství jsou atomy, ionty a molekuly rozmístěny tak, že vytvářejí pravidelnou tzv. **krystalovou mřížku**, v níž jsou jejich vzájemné přitažlivé a odpudivé síly vyrovnány. Podrobněji bude toto téma probráno v kapitole Krystalová struktura.

Zahříváme-li pevnou látku, vzrůstá intenzita pohybu částic v krystalické struktuře. Při dostatečném zahřátí se naruší krystalická struktura, což se projeví změnou skupenství z pevného na kapalně. Tento děj se nazývá **tání**. Během tání se teplota soustavy nemění. Teplota, při které je za daného vnějšího tlaku pevná látka a její kapalná fáze v rovnováze, se nazývá **teplota tání**.

Stejně jako u kapalin je nad pevnými látkami tenze páry. Při teplotě, při níž tenze páry nad takovou látkou dosáhne vnějšího tlaku, dojde k hromadné přeměně pevné látky na plynnou fázi. Tento děj se nazývá **sublimace**.

Fázové rovnováhy

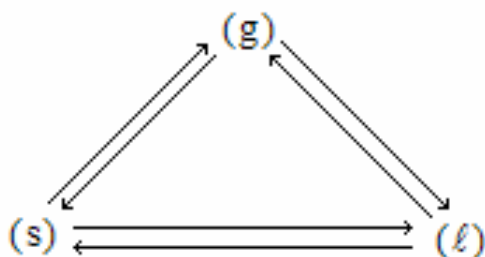
Jestliže systém tvořený dvěma nebo více fázemi je ve stavu termodynamické rovnováhy, říkáme, že v systému je ustavena **fázová rovnováha**.

Děj, při kterém přechází (mění se) určité množství látky z jedné fáze do druhé, nazýváme **fázový přechod**. Fázové přechody dělíme na *nevratné* a *vratné*.

Pro *nevratné fázové přechody* je typické, že malá změna podmínek nezmění směr děje. Nevratným fázovým přechodem je např. tání ledu ve vodě o teplotě 40°C při tlaku 101,325 kPa. V tomto případě malá změna teploty nebo tlaku nepovede k tomu, že voda začne opět tuhnout.

Při *vratném fázovém přechodu* sebemenší snížení teploty nebo tlaku povede k tomu, že tání bude vystřídáno tuhnutím. Příkladem je tání ledu při teplotě 0°C a tlaku 101,325 kPa.

Typické fázové přechody v jednosložkových soustavách jsou:



názvy fázového přechodu	název děje
kapalina → plyn	var
plyn → kapalina	kondenzace
pevná látka → kapalina	tání
kapalina → pevná látka	tuhnutí
pevná látka → plyn	sublimace
plyn → pevná látka	desublimace

Uvedené fázové přeměny jsou tzv. přeměny **1. druhu** (změny skupenství). Kromě toho existují i fázové přeměny **2. druhu** (jiné než skupenské). Mezi fázové přeměny 2. druhu patří např.:

- změna alotropické modifikace, např.
 $S(\alpha) \rightleftharpoons S(\beta)$
 $S_n(\text{bílý}) \rightleftharpoons S_n(\text{šedý})$
- změna počtu atomů v molekule prvku, např.
 $O_2 \rightleftharpoons O_3 \rightleftharpoons O_4$ (objeven 1924, jde o červenou krystalickou látku)
- změna feromagnetických vlastností, např. u Fe

Všechny uvedené typy fázových přechodů 1. druhu existují i u vícesložkových soustav, mohou však při nich nastávat i další děje: rozpouštění plynu v kapalině, rozpouštění pevné látky v kapalině, extrakce, adsorpce, chemická reakce a další.

Bod varu

Bodem varu se u čisté látky nazývá dvojice vzájemně závislých hodnot: teplota varu a tlak varu. Teplota varu je teplota, kterou má kapalina o daném složení ve fázové rovnováze se svou parou při zvoleném tlaku p . Tlak varu je tlak, při kterém je kapalina o daném složení v rovnováze se svou parou při zvolené teplotě varu. U směsi je bod varu určen teplotou varu, tlakem varu a složením kapalné fáze.

Normální bod varu je určen normální teplotou varu, normálním tlakem ($p = 101,325 \text{ kPa}$) a složením kapaliny. Normální teplota varu je teplota, kterou má kapalina o daném složení ve fázové rovnováze se svou parou při normálním tlaku.

Bod tání a bod tuhnutí

Bod tání je určen teplotou a tlakem tání a složením pevné látky. Teplota tání je teplota, kterou má pevná fáze o daném složení ve fázové rovnováze se svou kapalinou při zvoleném tlaku p . Tlak tání je tlak, který má pevná fáze o daném složení ve fázové rovnováze se svou kapalinou při zvolené teplotě tání.

Normální bod tání je určen normální teplotou tání, normálním tlakem ($p = 101,325 \text{ kPa}$) a složením pevné fáze. Normální teplota tání je teplota, kterou má pevná fáze o daném složení ve fázové rovnováze se svou kapalinou při normálním tlaku.

Bod tuhnutí je určen teplotou, tlakem tuhnutí a složením kapaliny. U čisté látky je bod tuhnutí totožný s bodem tání. Teplota tuhnutí je teplota, kterou má kapalina o daném složení ve fázové rovnováze se svou pevnou fází při zvoleném tlaku p . Tlak tuhnutí je tlak, který má kapaliny o daném složení ve fázové rovnováze se svou pevnou fází při zvolené teplotě.

Trojný bod

Trojný bod je kombinace tlaku a teploty, při níž jsou v rovnováze 3 fáze téže látky (nemusí se nutně jednat o 3 skupenství, může jít např. i o 2 fáze pevné a 1 kapalnou apod.).

Pojem trojný bod se používá jen u čistých látek. Systém v trojném bodě nemá žádný stupeň volnosti (viz dále).

V jednosložkové soustavě mohou vedle sebe existovat nanejvýš 3 fáze, jak plyne z Gibbsova fázového zákona (viz dále).

Gibbsův fázový zákon

Gibbsův fázový zákon charakterizuje fázové rovnováhy v heterogenních soustavách. Je znám ve tvaru:

$$v + f = s + 2, \text{ kde}$$

v počet stupňů volnosti = počet intenzivních stavových veličin, které můžeme nezávisle ne sobě měnit, aniž by se tím změnil počet fází v soustavě

s počet složek = minimální počet čistých látek, jimiž lze danou soustavu realizovat

f počet fází (fáze je část soustavy, která je v celém svém objemu jednotná nejen po stránce chemického složení, ale i po stránce fyzikálního stavu, na tvaru a velikosti částic nezáleží. Každá fyzikálně nebo chemicky odlišná, homogenní a mechanicky oddělitelná část soustavy představuje samostatnou fázi.)

Podle počtu stupňů volnosti označujeme soustavy jako invariantní ($v = 0$), univariantní ($v = 1$), bivariantní ($v = 2$), trivariantní ($v = 3$), atd.

Příklad:

Bylo smícháno 1 mol plynného amoniaku, 1 mol plynného chlorovodíku a 4 mol pevného chloridu amonného. Kolik stupňů volnosti má vzniklá soustava?

Řešení: $v + f = s + 2$

Dosazujeme: $f = 2$ počet fází – jedna fáze pevná a jedna plynná

$s = 1$ počet složek soustavy – amoniak a chlorovodík v poměru 1:1 lze připravit z chloridu amonného, jedinou složkou soustavy je tedy chlorid amonný

Dosazením do Gibbsova zákona:

$$v + f = s + 2$$

$$v + 2 = 1 + 2$$

$$v = 1 \Rightarrow \text{soustava má 1 stupeň volnosti}$$

Příklad:

Bylo smícháno 1 mol plynného amoniaku, 2 mol plynného chlorovodíku a 4 mol pevného chloridu amonného. Kolik stupňů volnosti má vzniklá soustava?

Řešení: $v + f = s + 2$

Dosazujeme: $f = 2$ počet fází – jedna fáze pevná a jedna plynná

$s = 2$ počet složek soustavy – amoniak a chlorovodík v poměru 1:2 nelze připravit pouze rozkladem amoniaku, proto má soustava 2 složky

Dosazením do Gibbsova zákona:

$$v + f = s + 2$$

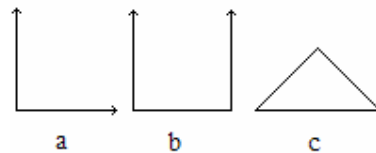
$$v + 2 = 2 + 2$$

$$v = 2 \Rightarrow \text{soustava má 2 stupně volnosti}$$

Fázové diagramy

Pod pojmem fázový diagram rozumíme graf, z něhož lze určit, v jaké fázi nebo fázích se systém nachází za dané teploty, tlaku a celkového složení systému.

Existují různé typy fázových diagramů. V zásadě je nutno odlišovat mezi fázovým diagramem pro soustavu jednosložkovou, dvousložkovou a třísložkovou. Pro složitější soustavy nastávají problémy se znázorněním ve dvourozměrném prostoru (papír, obrazovka počítače).



Obr. 56: Typy fázových diagramů: a – pro jednosložkovou soustavu, b – pro dvousložkovou soustavu, c – pro třísložkovou soustavu.

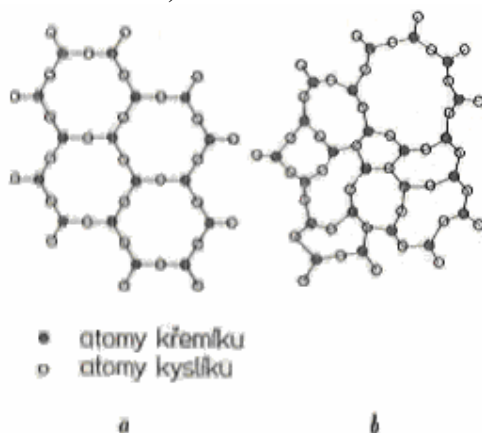
Krystalová struktura

Ve skupenství pevném jsou molekuly či atomy fixovány na pevné polohy (kolem kterých atomy, ionty, resp. atomové či iontové skupiny kmitají). Z toho vyplývají takové vlastnosti pevných látek jako stálost tvaru a objemu, mechanická pevnost a velká hustota.

Mohou nastat dva případy:

- Uspořádání molekul nebo atomů je pravidelné. V tomto případě jde o **krystalické látky**. Vznikají při pomalém ochlazení kapalné fáze.
- Pevné látky bez pravidelné struktury nazýváme **amorfní látky**. Jejich struktura se podobá struktuře kapalin, v kterých ustal tepelný pohyb molekul. Proto se amorfní látky někdy považují za podchlazené kapaliny s velmi vysokou viskozitou. Vznikají při rychlém ochlazení kapalné fáze pod teplotu skelného přechodu.

Příkladem látky, která může existovat jako krystal nebo jako látka amorfní, je uhlík (krystalická látka – diamant, grafit, amorfní látka – saze) nebo SiO_2 (krystalická látka – křemen, amorfní látka – sklo).



Obr. 57: Znázornění struktury: a – křemen, b – křemenné sklo. Vazby v obou případech jsou stejného charakteru, v křemenu jsou všechny stejně dlouhé (a tedy i stejně pevné), ve skle se délkou vazby liší (a tím i svou pevností).

Přechod mezi pevnými a kapalnými látkami tvoří tzv. **tekuté (kapalné) krystaly**. Jsou to látky mající charakter (např. viskozitu) kapaliny, ale jeví dvojlom a je prokázána určitá vnitřní struktura.

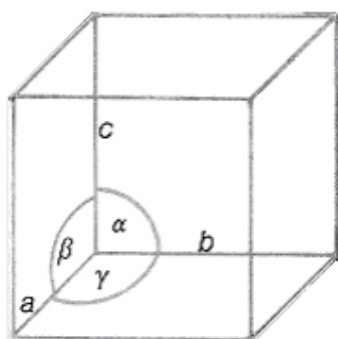
- Tekuté krystaly tvoří nejčastěji sloučeniny s výrazně nesymetrickými molekulami. Molekuly tyčinkovitého tvaru se seskupují paralelně do vrstev tvořících dobře definované roviny. Roviny po sobě dobře kloužou, což se projevuje tokem. Jde o uspořádání **smektické**. Příkladem je diethylester azoxybenzoové kyseliny.
- Nemají-li tyčinkovité molekuly boční interakce, nevytvářejí vrstvy, ale orientace molekul zůstává zachována; tvoří větší svazky, které se mohou podélně pohybovat. V tomto případě jde o uspořádání **nematické**. Příkladem je p-azoxyanisol, p-azoxyfenetol nebo dibenzalbenzidin.
- c)

Krystalografie

Představa o vnitřní stavbě pevných látek vznikla na základě studia krystalů. **Krystal** je přirozeně vzniklé těleso, vyznačující se pravidelným geometrickým tvarem a rovinnými plochami. Uspořádáním vnějších krystalových ploch se zabývá **krystalografie**.

V krystalografii používáme zjednodušujících nákresů. V **krystalické mřížce** znázorňujeme jednotlivé atomy, ionty nebo molekuly bez ohledu na jejich velikost jako body, přičemž místa, kde leží jejich středy, přesněji těžiště iontů nebo jiných částic, se nazývají **uzly**. Způsob uspořádání těchto uzlů (částic) v krystalu se nazývá **krystalická struktura**. Důležitá je skutečnost, že v každé krystalické struktuře můžeme určit rovnoběžnostěn, v němž je takové uspořádání částic, jaké se pravidelně opakuje v celém krystalu. Takovýto rovnoběžnostěn se nazývá **základní (elementární) buňka**. Ze základních buněk je pak vybudován celý krystal, podobně jako je vybudováno zdivo z cihel.

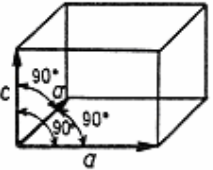
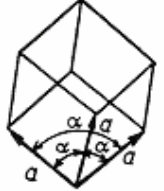
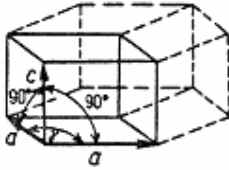
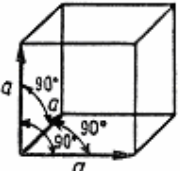
Krystalografie charakterizuje plochy krystalů a jimi proložené roviny pomocí tří os a úseků a , b a c , které na nich roviny vytínají. Délky stran a , b , c a úhly α , β , γ , které tyto hrany spolu svírají, nazýváme **mřížkové parametry**.



Obr. 58: Mřížkové parametry základní buňky.

Podle symetrie můžeme krystaly rozdělit do sedmi **krystalových soustav**:

krystalová soustava	krystalová mřížka elementární buňka	mřížkové parametry elementární buňky	příklady
trojklonná (triklinická)		$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
jednoklonná (monoklinická)		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_3AlF_6 , S (β)
kosočtverečná (rombická)		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	CaCO_3 (aragonit), S (α), KNO_3 , K_2SO_4

čtverečná (tetragonální)		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	CuFeS ₂ (chalkopyrit), SnO ₂ , TiO ₂
klencová (trigonální, romboedrická)		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	CaCO ₃ (kalcit), křemen, magnezit
šesterečná (hexagonální)		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	grafit, ZnS (wurtzit), Zn, Cd, Mg
krychlová (kubická)		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaCl, diamant, ZnS (sfalerit), CaF ₂

Různý tvar krystalů je dán tím, že jejich vnější přirozené plochy jsou proloženy plochami nebo jeho vrcholy těchto elementárních krystalů.

Polymorfie je jev, kdy sloučenina může existovat v různých krystalických modifikacích (soustavách). Příkladem polymorfie je CaCO₃ (aragonit, kalcit) a ZnS (sfalerit, wurtzit).

Alotropie je jev, kdy prvek může existovat v různých krystalických modifikacích (soustavách). Příkladem alotropie je S (α, β).

Izomorfie - ionty, atomy nebo molekuly některých látek, které tvoří krystaly stejného typu, se mohou ve svých krystalech zastupovat. Vznikají přitom tzv. **směsné krystaly**.

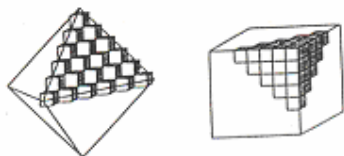
Podmínky vzniku směsných krystalů

- 1) stejný typ krystalové mřížky a soustavy pro obě látky, např. krystalová soustava
- 2) stejný charakter vazby, např. iontová
- 3) blízké objemy zastupujících se částic

Krystalové mřížky

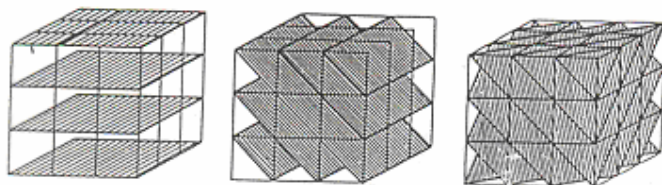
Atomy nebo molekuly jsou v krystalu uspořádány pravidelně, tzn. mají geometrický tvar.

Elementární (základní) buňka je seskupení částic tvořících základní a jednoduchou stavební jednotku krystalu.



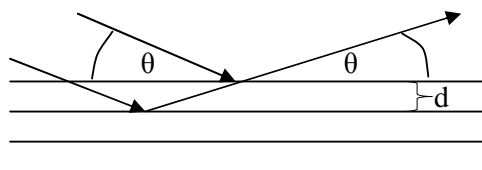
Obr. 59: Složení osmistěnu a krychle z elementárních krychliček

Mezirovinná vzdálenost může záviset na orientaci rovin.



Obr. 60: Orientace rovin

Pro výpočet vzdálenosti krystalických rovin platí Braggova rovnice: Dopadá-li svazek rovnoběžných paprsků rentgenového záření na krystalovou rovinu, nastává po jejich odrazu od krystalové roviny interferenční maximum tehdy, je-li:



$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

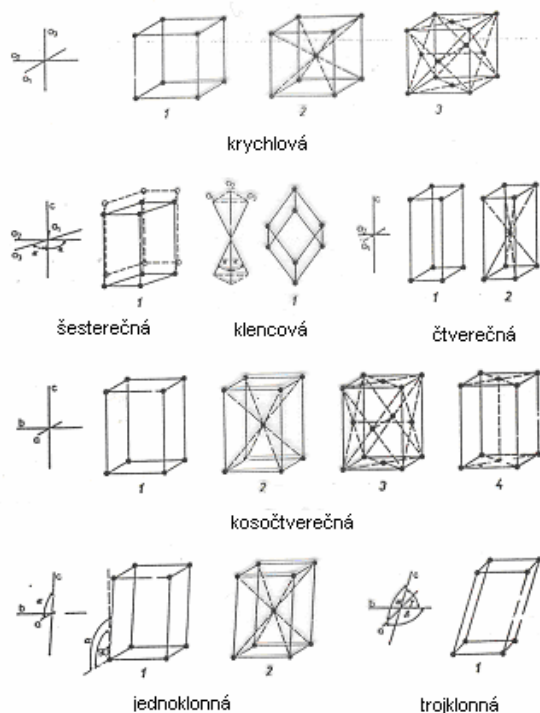
d.....mřížková konstanta, tj. vzdálenost krystalových rovin (m)

θúhel, který svírají dopadající paprsky s krystalovou plochou, na niž dopadají ($^{\circ}$)

n.....řád maxima (přirozené číslo)

λvlnová délka rentgenového záření (m)

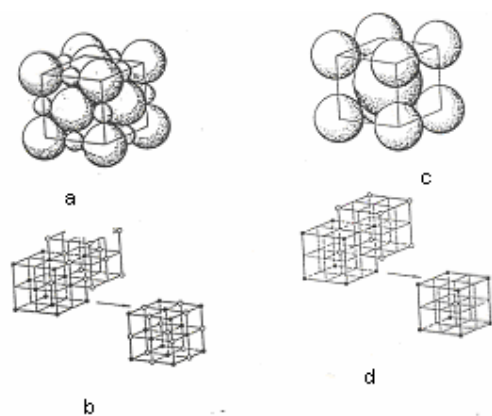
Bravais (1848) ukázal, že je čtrnáct základních mřížek, ke kterým lze přiřadit kteroukoli z prostorových mřížek.



Obr. 61: Osní kříže krystalografické soustavy a Braivaisovy mřížky. Mřížka 1 – jednoduchá, 2 - tělesně centrovaná, 3 – plošně centrovaná, 4 – bazálně centrovaná

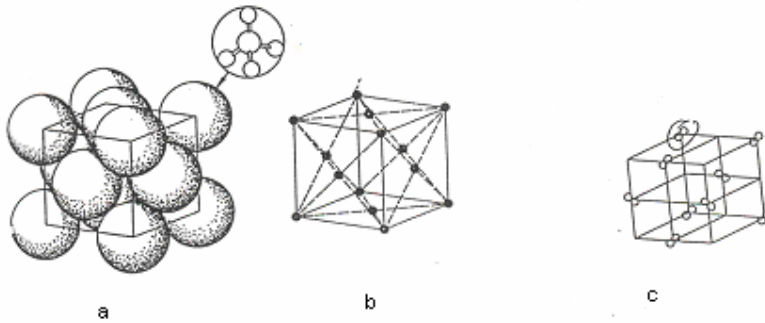
Typy krystalů

- a) iontové krystaly – v klíčových bodech elementární buňky jsou ionty. Působí v nich elektrostatické síly a díky nim drží pohromadě. Příkladem iontového krystalu je NaCl – v klíčových bodech se nachází Na^+ a Cl^- .



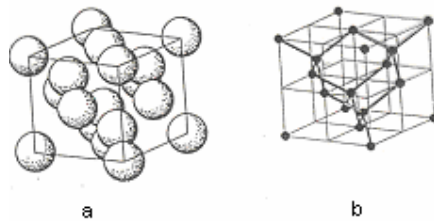
Obr. 62: krystalová struktura NaCl a CsCl; a – model struktury NaCl, b – schéma vzniku krystalové mřížky u NaCl, c – model struktury CsCl, d – schéma vzniku krystalové mřížky u CsCl

- b) molekulové krystaly – v klíčových bodech buňky jsou celé molekuly. Působí v nich vodíkové můstky a slabé vazebné interakce. Příkladem molekulového krystalu je voda.



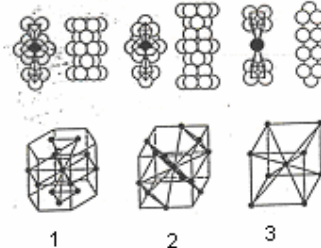
Obr. 63: krystalická struktura methanu a – model struktury, b- krystalová mřížka; c- krystalová struktura jodu

- c) atomové krystaly – v klíčových bodech buňky jsou atomy.
- lokalizované vazby – př. diamant – kovalentní vazba C — C, koordinační číslo uhlíku je 4



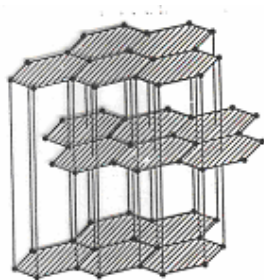
Obr. 64: krystalická struktura diamantu: a – model struktury, b – kuličkový model orientovaný do krychlové mřížky

- delokalizované vazby – př. kovy – kovová vazba



Obr. 65: krystalické struktury kovů: a – model struktury, b – krystalové mřížky; 1 – šestičtá, 2 – krychlová plošně centrovaná, 3 – krychlová tělesně centrovaná

- d) vrstevnaté krystaly – ve vrstvách jsou vazby velmi pevné, ale mezi jednotlivými vrstvami je vazba velmi slabá. Příkladem vrstevnatých krystalů je grafit a kyseliny boritá.



Obr. 66: Krystalová mřížka grafitu. Šrafováním jsou vyznačeny vrstvy atomů vázaných kovalentními vazbami.

Krystalové mřížky kovů

Krystalové mřížky kovů tvoří atomy s delokalizovanými vazbami. Atomy jsou stejné, mají tvar koule a snaží se uspořádat co nejtěsněji k sobě. Nejtěsnější uspořádání je hexagonální, vrstvy se skládají nad sebe. Jsou tři možnosti uspořádání:

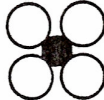
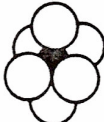
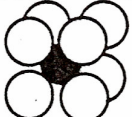
elementární buňka	vyplnění prostoru
hexagonální	75 %
krychlová plošně centrovaná	75%
krychlová tělesně centrovaná	68%

Krystalové mřížky iontových krystalů

V klíčovém bodech elementární buňky jsou jednotlivé ionty, zastoupení iontů v mřížce musí odpovídat zastoupení iontů ve stechiometrickém vzorci sloučeniny. Vázané ionty mají navzájem různé poloměry, kationty jsou často menší než anionty, proto při znázorňování krystalové struktury kationty umístíme do mezer mezi dotýkající se anionty.

O typu elementární buňky rozhodne poměr $\frac{r_+}{r_-}$.

poměr poloměrů kationtu a aniontu	způsob koordinace	koordinační číslo	znázornění
$\leq 0,155$	lineární	2	
0,155 – 0,255	trojúhelníkový	3	
0,255 – 0,414	tetraedrický	4	

0,414 – 0,732	čtvercový	4	
	oktaedrický	6	
0,732 – 1,000	krychlový	8	

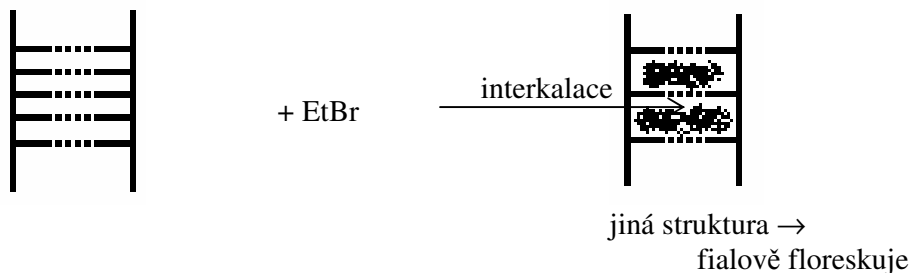
Krystalické mřížky kovalentních látek

- molekulové krystaly
O obsazení elementární buňky nerozhodují rozměry atomu, ale tvar molekul. V krystalické mřížce tak mohou vzniknout dutiny (např. u hlinitokřemičitanů), tzv. zeďická voda. V klíčových bodech elementární buňky jsou těžiště molekul. Molekuly jsou pohromadě drženy vodíkovými můstky nebo slabými vazebnými interakcemi. Molekulové krystaly mají nízkou teplotu tání a těkavost.
- atomové krystaly
Klíčové body elementární buňky jsou obsazen atomy mezi nimi jsou kovalentní vazby. Tato krystaly jsou obrovské makromolekuly s lokalizovanými vazbami konkrétně umístěné mezi atomy. Atomové krystaly jsou elektricky vodivé, extrémně tvrdé, mají vysoké teploty tání (řádově 1000⁰C), jsou nerozpustné ve vodě.
- vrstevnaté krystaly
Ve vrstvách krystalů jsou atomy drženy kovalentními vazbami, mezi vrstvami působí van der Waalovy síly.. Vrstevnaté krystaly jsou podél vrstev štípatelné a otírají se
- klatkráty
Klatkráty vznikají tím, že v dutině krystalu je zachycena cizí molekula nebo atom, mají stechiometrické složení.

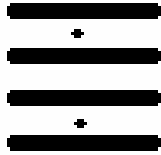


- interhalátové (vmezežené) sloučeniny
Interhalátové sloučeniny mohou existovat i v roztoku. Příklady interkalace jsou:
 - komplex DNA-ethydienbromid používaný k detekci DNA v molekulární biologii

páry bází (A=T nebo C=G)



- grafit + atomy alkalických kovů (K, Rb, Cs)
C₈M červená, C₂₄M modrá, C₆₄Na fialová



• atomy alkalických kovů

Krystalová voda

- koordinovaná voda - je umístěna v klíčových bodech buňky, příkladem je $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$
- iontová voda – příkladem je voda v $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- mřížková voda – molekula vody je přímo v klíčovém bodě elementární buňky, příkladem je led
- zeolitická voda – voda se vyskytuje v prostorách nebo dutinách buňky, příkladem jsou hlinitokřemičitany

Základy termodynamiky

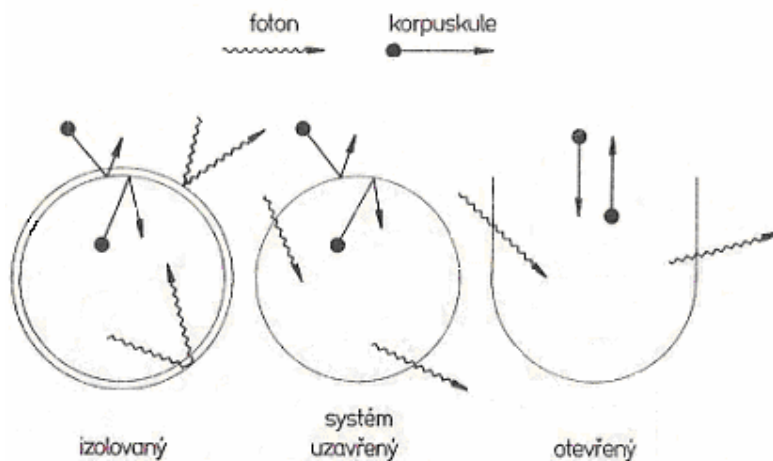
Termodynamika

Energetickou stránkou soustav a změnami v těchto soustavách, vyvolanými změnou vnějších podmínek, se zabývá obsáhlá fyzikální disciplína – **termodynamika**. Z široké oblasti obecné termodynamiky se chemická termodynamika zajímá zejména o chemické děje. Všímá si hlavně energetické bilance dějů, jejich uskutečnitelností a rovnováh, které se v průběhu dějů ustaví. Chemickou termodynamiku proto můžeme probrat ve dvou kapitolách – energetickou bilanci a uskutečnitelnost chemických dějů společně se základy obecné termodynamiky a chemické rovnováhy.

Základní pojmy termodynamiky

Termodynamická soustava (systém) je ta část prostoru, kterou sledujeme. Zbytek prostoru nazýváme **okolí**. Systém může být:

- *izolovaný* - není v něm látková ani energetická výměna s okolím, např. obsah uzavřené Dewarovy nádoby (tzv. termoska)
- *uzavřený* - není v něm látková, ale je energetická výměna s okolím, např. obsah uzavřené konzervy (lze ji zahřát, ale nelze změnit složení obsahu)
- *otevřený* - je v něm látková i energetická výměna s okolím, např. živé organismy



Obr. 67: Typy systémů

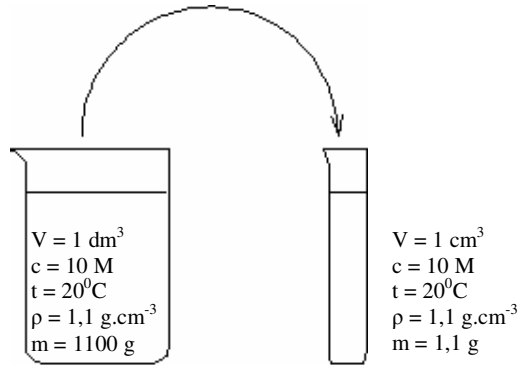
Část systému, která má stejné fyzikální vlastnosti v celém svém objemu, se nazývá **fáze**. Stejně fyzikální vlastnosti nemusí být totožné se skupenstvím, např. uhlík v pevném skupenství známe ve třech fázích – saze, tuha, diamant.

Systém může specifikovat i podle počtu fází na:

- *homogenní* – je tvořen jednou fází

- *heterogenní* – je tvořen několika homogenními fázemi, na jejichž rozhraní se vlastnosti mění

Stav soustavy je určen souhrnem jeho intenzivních vlastností, které jsou vyjádřeny **stavovými termodynamickými veličinami**. Jejich hodnoty charakterizují vždy určitý **stav soustavy**. Mezi stavové veličiny patří např. teplota, tlak, objem, vnitřní energie, hmotnost, koncentrace.



Stavové veličiny rozdělujeme na:

- *intenzivní* – jejich hodnota nezávisí na velikosti soustavy, př. koncentrace, teplota, hustota
- *extenzivní* – závisí na velikosti soustavy, př. objem, hmotnost

Při přechodu systému z jednoho stavu do druhého se hodnoty stavových veličin změní vždy stejně bez zřetele na cestu tohoto děje. Přechod systému z jednoho stavu do druhého se nazývá **termodynamický děj** a může být:

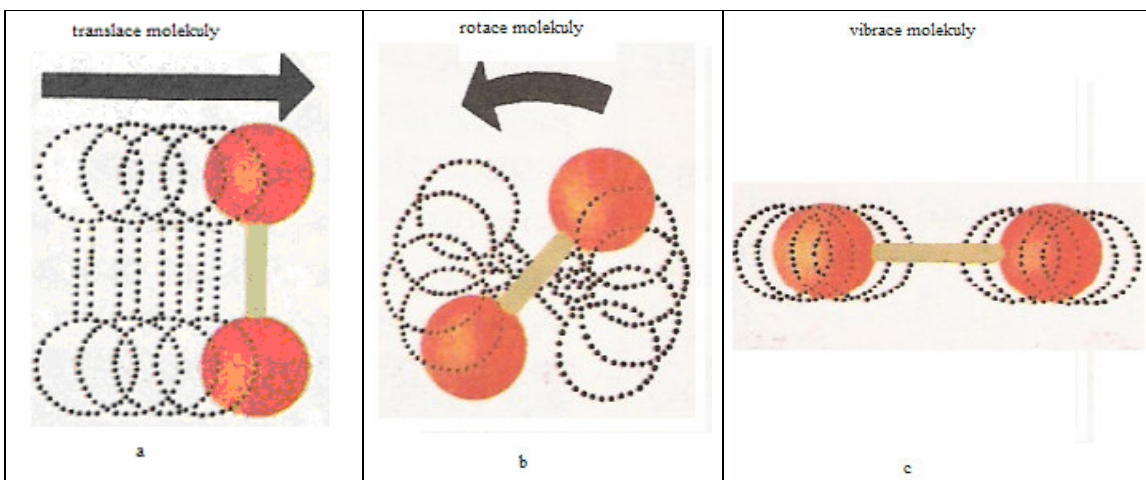
- *vratný (reverzibilní)* – lze ho kdykoli zastavit a soustavu stejnou cestou vrátit do původního stavu
- *nevratný (ireverzibilní)* – všechny ostatní děje, v přírodě probíhající samovolně

Je-li působení systému na okolí stejné jako působení okolí na systém, je soustava v **termodynamické rovnováze**.

Stavové veličiny, jejichž velikost nelze ani vypočítat ani změřit, ale lze snadno určit jejich změnu, nazýváme **stavové funkce**. Stavovou funkcí je například vnitřní energie:

$$U = E_{\text{trans}} + E_{\text{el}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}}$$

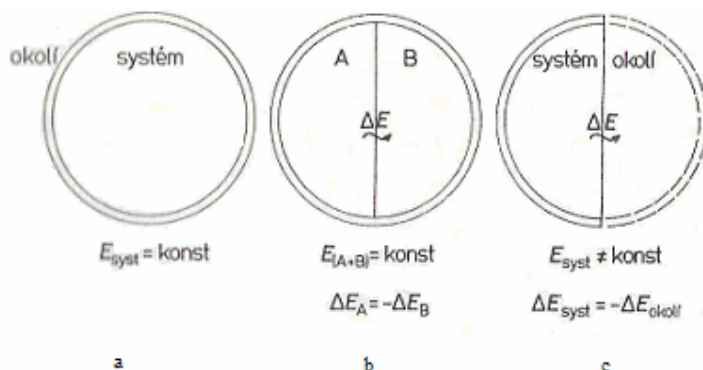
Uvnitřní energie
 E_{trans}translační energie molekul
 E_{el} energie elektronů (excitace)
 E_{rot} rotační energie molekul
 E_{vib} vibrační energie molekul



Obr. 68: Energie molekul: a – translační energie (je určena pohybem, neboli translací molekul v prostoru), b – rotační energie, c – vibrační energie (atomy v molekule se periodicky přibližují nebo vzdalují, jinými slovy kmitají nebo vibrují, jako by byly spojeny pružinou).

První věta termodynamická

První věta termodynamická je zákon zachování energie, aplikovaný na termodynamické děje.



Obr. 69: a - probíhá-li v izolované soustavě děj spojený s výměnou energie, celková energie soustavy se nemění; b – je-li izolovaná soustava tvořena dvěma dílčími soustavami A a B, je při každém ději přírůstek energie jedné dílčí soustavy roven úbytku energie druhé dílčí soustavy; c – prohlásíme-li jednu z dílčích soustav za termodynamickou soustavu a druhou za součást jeho okolí, jde o soustavu uzavřenou, změna energie soustavy je až na znaménko stejná jako změna energie okolí.

Vyčleníme-li z celkové energie soustavy jeho celkovou energii kinetickou a potencionální, zbude tzv. **vnitřní energie** soustavy U . Při přechodu ze stavu 1 do stavu 2 se změní vnitřní energie soustavy o $\Delta U = U_2 - U_1$.

Energie se mezi soustavami může vyměňovat ve formě **tepla** nebo **práce**. Práci systémem přijatou budeme označovat W , její hlavní jednotkou je joule J^1 . Teplo, které soustava přijala, označíme Q .

K výměně energie ve formě tepla dochází tehdy, existuje-li mezi soustavou a okolím teplotní rozdíl.

¹ $J = m^2 \text{ kg s}^{-2}$

Matematickým vyjádřením první termodynamické věty je vztah:

$$\Delta U = Q + W$$

ΔU zvýšení vnitřní energie soustavy

Q teplo soustavě dodané

W práce soustavě dodaná

Vzrůst vnitřní energie systému je při jakémkoli ději roven součtu tepla a práce, které soustava při tomto ději přijala.

Práci vykonanou soustavou dělíme na:

- *objemovou*– objem soustavy se mění, týká se zejména plynů
- *neobjemovou*– objem soustavy se nemění, jde o práci vykonanou např. elektrickými silami

Práce se dále rozlišuje na práci vykonanou soustavou \bar{W} a práci vykonanou vnějšími silami W . Mezi oběma platí vztah: $W = -\bar{W}$. Obecně pro objemovou práci platí vztah:

$$\bar{W} = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \text{ kde}$$

V_1 počáteční objem (m^3)

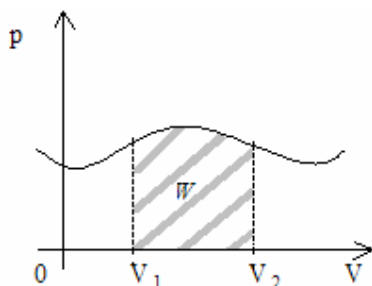
V_2 konečný objem (m^3)

p tlak (Pa)

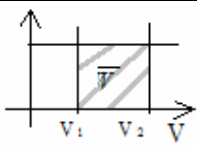
V objem (m^3)

Z definice, významu určitého integrálu a ze vztahu pro objemovou práci $\bar{W} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ plyne,

že objemová práce vykonaná soustavou je rovna plošnému obsahu obrazce pod grafem závislosti $p = f(V)$ v $p - V$ diagramu:



děj	$p - V$ diagram	objemová práce vykonaná soustavou
izochorický $V = \text{konst.}$ $n = \text{konst.}$		$dV = 0 \Rightarrow \bar{W} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = 0$ při izochorickém ději se objemová práce nekoná
izobarický $p = \text{konst.}$ $n = \text{konst.}$		$\bar{W} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p[V]_{V_1}^{V_2} = p(V_2 - V_1)$

izotermický $T = \text{konst.}$ $n = \text{konst.}$		$\bar{W} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \left pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V} \right = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = n, R, T = \text{konst.} $ $= nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT [\ln V]_{V_1}^{V_2} = nRT (\ln V_2 - \ln V_1) =$ $= nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
---	---	---

Termochemie

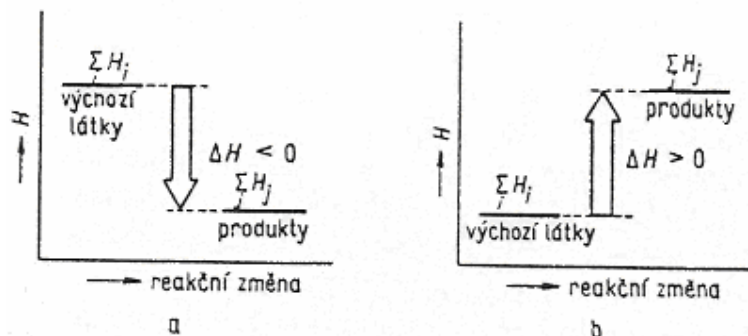
Termochemie je oddíl termodynamiky, který se zabývá tepelnými jevy při chemických reakcích. Množství uvolněného či pohlceného tepla závisí nejen na množství reagujících látek, ale i na jejich skupenství a na způsobu, jakým reakce probíhá. Výhodné je stanovit cestu děje tak, aby vyměněné teplo odpovídalo změně některé stavové funkce – pro izochorické děje $Q_V = \Delta U$, pro izobarické děje $Q_p = \Delta H$. Předepíšeme-li v obou případech ještě požadavek konstantní teploty výchozích látek i produktů (aby se vyloučily ztráty nebo naopak zisk tepla zahříváním nebo chladnutím soustavy) a vztáhneme-li teplo na jednotkový uskutečněný rozsah reakce, můžeme reakční teplo definovat takto:

Reakční teplo (enthalpie) ΔH je teplo, které reakční soustava přijme, uskuteční-li se reakce v jednotkovém rozsahu (tj. zreagují-li v soustavě za konstantního tlaku taková látková množství jednotlivých složek, jaká udávají stechiometrické koeficienty v chemické rovnici) a teplota výchozích látek a produktů zůstává stejná.

Obdobně je definováno i reakční teplo ΔU . Jsou-li výchozí látky i produkty reakce ve standardních stavech ($t = \text{konst.}$, zpravidla 298,15 K; $p = 101\,325 \text{ Pa}$; pevné látky v nejstálejší modifikaci), mluvíme o standardních reakčních teplech, která značíme ΔH_{298}° a ΔU_{298}° .

Převážná většina chemických reakcí probíhá v otevřených nádobách za konstantního (atmosférického) tlaku. Pro tepelnou bilanci chemických reakcí proto používáme převážně změnu enthalpie. Podle ní dělíme reakce na:

- *exotermické* – soustava teplo uvolňuje a předává ho okolí ($\Delta H < 0$)
- *endotermické* – soustava teplo pohlcuje ($\Delta H > 0$)



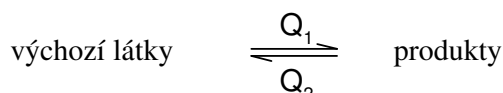
Obr. 70: Znázornění změny enthalpie v průběhu: a – exotermické reakce, b – endotermické reakce.

Termochemické zákony

První termochemický zákon

První termochemický zákon formulovali v roce 1780 Antoine Lavoisier a Piere Laplace.

Reakční teplo dané reakce a reakční teplo téže reakce, probíhající za stejných podmínek opačným směrem, je až na znaménko stejné.



$$Q_1 = - Q_2$$

Příklad:



Antoine Lavoisier
(1743-1794)

<http://en.wikipedia.org/wiki/Lavoisier>



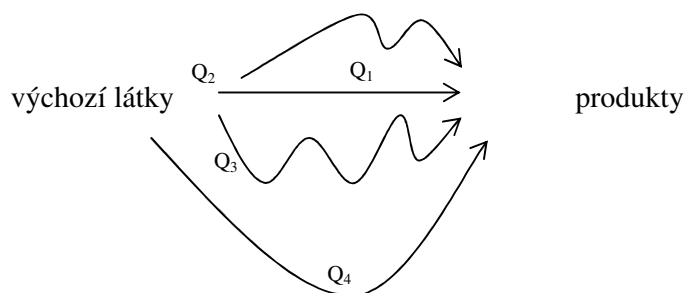
Pierre-Simon, Marquis de Laplace
(1749-1827)

<http://en.wikipedia.org/wiki/Laplace>

Druhý termochemický zákon

Autorem druhého termochemického zákona je Germain Henri Hess, zákon zveřejnil v roce 1840.

Reakční teplo dané reakce je součtem reakčních tepel postupně prováděných reakcí, vycházejících ze stejných výchozích látek a končících stejnými produkty.

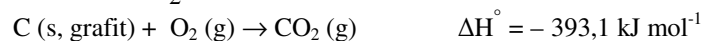
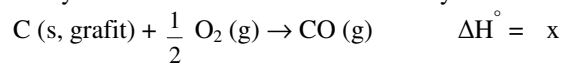


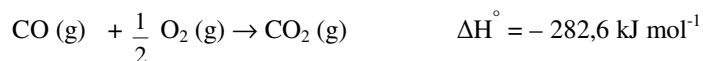
$$Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q_4 = \dots$$

Hessův zákon používáme k výpočtu reakčních tepel, která nelze získat přímým měřením.

Příklad:

Reakční teplo oxidace uhlíku na oxid uhelnatý není možno změřit přímo, protože i při opatrné oxidaci uhlíku vzniká vedle oxidu uhelnatého i oxid uhličitý. Změřit však můžeme reakční tepla oxidace uhlíku na oxid uhličitý a oxidu uhelnatého na oxid uhličitý:





Kombinujeme-li jednotlivé termochemické rovnice tak, abychom získali rovnici reakce, jejíž ΔH chceme určit, lze podle Hessova zákona obdobně kombinovat i reakční tepla těchto reakcí, takže platí:

$$\begin{aligned} -393,1 \text{ kJ mol}^{-1} &= x + (-282,6 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ x &= -110,5 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Termochemické (enthalpické) děje

- 1) Pro snížení počtu termochemických údajů vedoucích k určení reakčního tepla určitého děje se zavádějí speciálně definované enthalpie – slučovací a spalná.

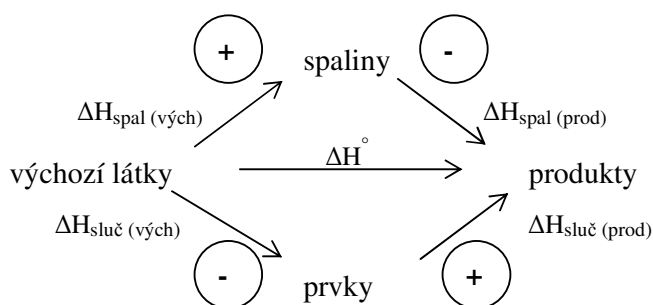
Slučovací enthalpie látky je reakční enthalpie reakce, při níž vznikne 1 mol dané látky přímo z prvku. Slučovací enthalpie prvků je vždy rovna nule.

Spalná enthalpie látky je enthalpie reakce, při níž je 1 mol dané látky dokonale spálen. Typické produkty dokonalého spalování jsou: CO_2 , H_2O . Spalné enthalpie těchto látek a kyslíku jsou nulové.

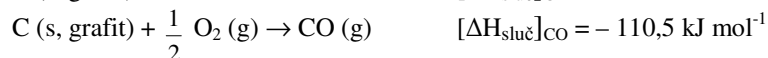
Z tabelovaných hodnot standardních slučovacích nebo spalných tepel jednotlivých sloučení je možno vypočítat standardní reakční teplo jakékoli reakce, které je dáno buď součtem slučovacích tepel reakčních produktů zmenšených o součet slučovacích tepel výchozích látek, nebo součtem spalných tepel výchozích látek zmenšených o součet spalných tepel reakčních produktů:

$$\Delta H^\circ = \sum_{\text{prod}} \nu \Delta H_{\text{sluč}}^\circ - \sum_{\text{vých}} \nu \Delta H_{\text{sluč}}^\circ = \sum_{\text{vých}} \nu \Delta H_{\text{spal}}^\circ - \sum_{\text{prod}} \nu \Delta H_{\text{spal}}^\circ,$$

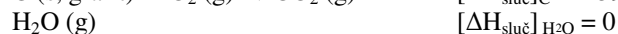
kde ν jsou stechiometrické koeficienty příslušných chemických rovnic. V praxi používáme pouze jednu z uvedených možností, podle toho, které hodnoty máme k dispozici.



Příklad:



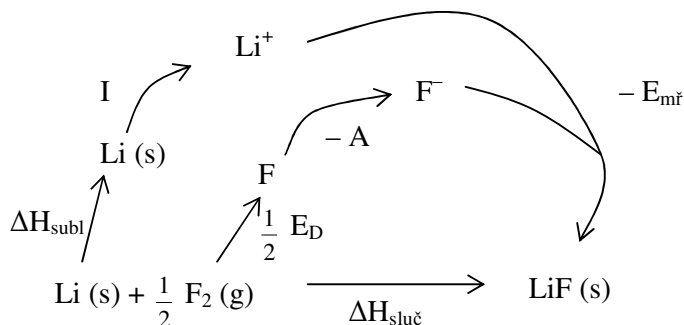
$$[\Delta H_{\text{sluč}}]_{\text{CO}} - [\Delta H_{\text{sluč}}]_{\text{H}_2\text{O}} = -110,5 - (-241,8) = 131,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$





$$[\Delta H_{\text{spal}}]_{\text{C}} - [\Delta H_{\text{sluč}}]_{\text{CO}} - [\Delta H_{\text{sluč}}]_{\text{H}_2\text{O}} = -393,1 - (-282,6) - (-241,8) = 131,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

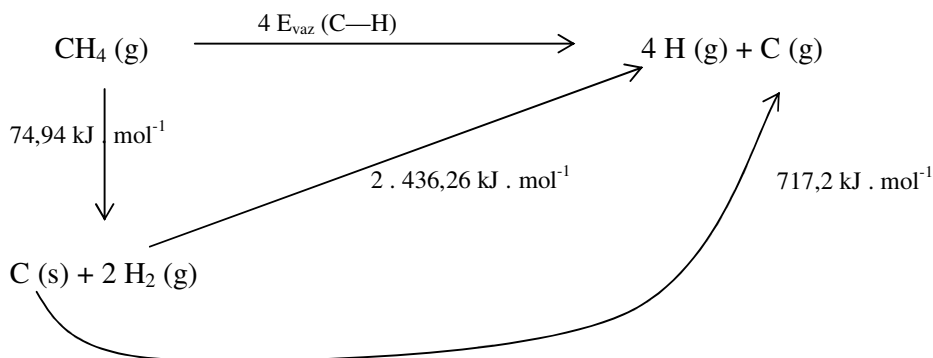
- 2) Born-Haberův cyklus – platí pro iontové sloučeniny, určuje se pomocí něj mřížková energie



$$[\Delta H_{\text{spal}}]_{\text{LiF}} = [\Delta H_{\text{subl}}]_{\text{Li}} + I_{\text{Li}} + \frac{1}{2} [E_{\text{D}}]_{\text{F}_2} - A_{\text{F}} - [E_{\text{mř}}]_{\text{LiF}}$$

I_{Li} iontová energie
 $[E_{\text{D}}]_{\text{F}_2}$ disociační energie
 A_{F} elektronová afinita
 $[E_{\text{mř}}]_{\text{LiF}}$ mřížková energie

- 3) určení energie vazby E_{vaz} – u kovalentních látek



$$4 E_{\text{vaz}} (\text{C-H}) = 74,94 + 2 \cdot 436,26 + 717,2 = 1664,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$E_{\text{vaz}} (\text{C-H}) = \frac{1664,7}{4} = 416,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Odhad směru spontálního průběhu reakcí

Při odhadu směru reakce se zavádí **Gibbsova energie**. Gibbsovy energie izolované termodynamické soustavy samovolně klesá tak dlouho, až soustava dosáhne rovnováhy. V rovnováze se Gibbsova energie nemění.

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

ΔG změna Gibbsovy energie

ΔH změna enthalpie

T termodynamická teplota

ΔS entropie

Entropie vyjadřuje míru neuspořádanosti soustavy. Systém o více částicích má větší entropii.

Z definice entropie plyne vztah:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}, \text{ kde}$$

ΔS entropie

ΔQ teplo přijaté soustavou

T teplota

Odhad uskutečnitelnosti reakce

Chceme-li zjistit, zda uvažovaný děj může nastat, stačí vypočítat jejich ΔG . Mohou nastat tři možnosti:

$\Delta G < 0$ uvažovaný děj nastane

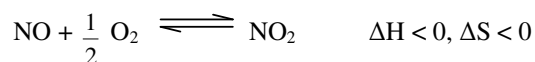
$\Delta G > 0$ uvažovaný děj nenastane, proběhne děj opačný

$\Delta G = 0$ soustava je v rovnováze

Vliv teploty na směr reakce

Následující výpočet ukáže, že při nízké teplotě bude probíhat reakce zleva doprava a při teplotě vysoké bude probíhat zprava doleva. Výsledek směru reakce však můžeme odhadnout i bez výpočtu, neboť obecně platí, že zvýšením teploty jsou podporovány rozkladné (disociační) děje a že při vyšší teplotě bude teplota posunuta na stranu většího počtu molekul (v tomto případě doleva).

Příklad:



Nízká teplota \rightarrow stabilní bude NO_2

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

součin $T \Delta S$ bude malé číslo a na pravé straně rovnice převládne ΔH , proto tedy $\Delta G < 0$ a reakce bude probíhat zleva doprava

Vysoká teplota \rightarrow stabilní bude NO, O_2

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

součin $T \Delta S$ bude velké číslo, proto tedy $\Delta G > 0$ a reakce bude probíhat zprava doleva

Chemická rovnováha

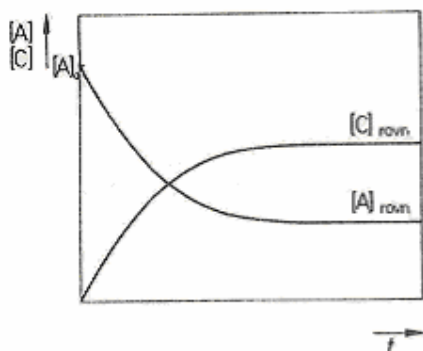
Ustalování rovnováhy, rovnovážný stav

Pokud se nemění makroskopické měřitelné vlastnosti soustavy (tlak, teplota, chemické složení apod.), říkáme, že soustava je v **rovnovážném stavu**. Neznamená to ovšem, že by v soustavě nenastávaly žádné změny. Vlastnosti soustavy se mění vždy, ale v rovnováze jsou tyto změny tak malé a rychlé, že běžnou měřicí technikou nejsou pozorovatelné.

Chemická rovnováha je takový stav soustavy, v němž se nemění její složení, i když v ní neustále probíhají chemické děje. O chemické rovnováze mluvíme tehdy, pokud teoreticky připadá v úvahu, že by v soustavě daného chemického složení mohlo docházet za určitých podmínek k chemické reakci. Každá soustava směřuje do rovnováhy a v ní setrvává tak dlouho, dokud se nezmění vnější podmínky (tj. dokud není rovnováha vnějším zásahem porušena, např. změnou teploty nebo přidáním chemické látky apod.).

V některých otevřených soustavách (chemických, fyzikálních a zejména biologických) se může ustavit **ustálený stav**, tj. takový, v němž udržení neměnného složení soustavy je provázeno neustálou změnou energie (systém neustále přijímá energii z okolí, změna Gibbsovy energie není nulová).

Pokud budou v systému probíhat vratné¹, pak při rovnováze běží reakce oběma směry stejnou rychlostí. Z tohoto faktu lze při znalosti základů chemické kinetiky vyvodit vztah pro rovnovážnou konstantu. S tímto odvozením se seznámíme později.



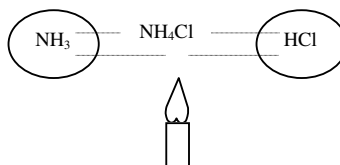
Obr. 71: Časová změna koncentrací látek pro reakce vratné.

Guldbergův-Waageův zákon (1863)

¹ Vratné reakce jsou charakterizované tím, že současně s danou reakcí probíhá i reakce zpětná.

Např. $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$

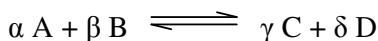
Máme např. chomáče vaty napuštěné NH_3 a HCl , jejichž výpary se smíchají a vznikne NH_4Cl . Zahříváme-li místo s NH_4Cl , molekuly se oddělí a vznikne opět NH_3 a HCl .



Podmínky pro ustálení chemické rovnováhy jsou:

- reakce musí být vratná
- za časovou jednotku v chemické rovnováze vznikne právě tolik produktů, jako se jich rozpadne.

Chemická rovnováha je popsána tzv. **rovnovážnou konstantou**. Chemickou reakci obecně zapíšeme:



A, B, C, D symboly chemických látek (A, B - výchozí látky = reaktanty; C, D - produkty)

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ stechiometrické koeficienty

Rovnovážná konstanta charakterizuje rovnováhu reakce a lze ji definovat pomocí:

a) tlaků
$$K_p = \frac{p_C^\gamma p_D^\delta}{p_A^\alpha p_B^\beta}$$

K_p rovnovážná konstanta vyjádřená pomocí tlaků

p tlak látky umocněný na příslušný stechiometrický koeficient (dolní index označuje chemickou látku)

b) koncentrací
$$K_c = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

K_c rovnovážná konstanta vyjádřená pomocí koncentrací

[A]^α koncentrace látky umocněná na příslušný stechiometrický koeficient

c) aktivit
$$K_a = \frac{a_C^\gamma a_D^\delta}{a_A^\alpha a_B^\beta}$$

K_a rovnovážná konstanta vyjádřená pomocí aktivit

a aktivita látky umocněná na příslušný stechiometrický koeficient (dolní index označuje chemickou látku)

d) molárních zlomků
$$K_x = \frac{x_C^\gamma x_D^\delta}{x_A^\alpha x_B^\beta}$$

K_x rovnovážná konstanta vyjádřená pomocí molárních zlomků

x molární zlomek látky umocněný na příslušný stechiometrický koeficient (dolní index označuje chemickou látku)

Obecně je v čitateli součin údajů o koncentraci (aktivitě) produktů umocněných na příslušné stechiometrické koeficienty. Ve jmenovateli je obecně součin údajů o koncentraci (aktivitě) produktů umocněných na příslušné stechiometrické koeficienty.

Je-li rovnovážná konstanta větší než 1, je rovnováha reakce posunuta doprava. Je-li rovnovážná konstanta menší než 1, je rovnováha reakce posunuta doleva.

Chemickou rovnováhu z hlediska termodynamického kvantitativně popisuje tzv. **van't Hoffova reakční izoterma**

$$\Delta G_r^\circ = -R T \ln K_a$$

ΔG_r° reakční Gibbsova energie za standardních podmínek
 Rmolární plynová konstanta
 Ttermodynamická teplota
 K_arovnovážná konstanta vyjádřená pomocí aktivit

Poznámka:

Obvykle rovnovážnou konstantu vyjádřenou pomocí aktivit K_a nahradíme vyjádřením pomocí koncentrací K_c . Je to sice méně přesné, ale podstatně snadnější pro výpočty.

Výpočet aktivity iontů v roztoku

V termodynamických vztazích popisujících vlastnosti roztoků (zejména elektrolytů) je přesnější použít místo koncentrace tzv. **aktivitu**:

$a_i = c_i \gamma_i$
 a_i aktivita i-tého druhu iontu²
 c_i koncentrace i-tého druhu iontu
 γ_i aktivní koeficient i-tého druhu iontu

Aktivitní koeficienty se vypočítají podle **Debye-Hückelova zákona**, jehož zjednodušená (limitní) verze má tvar:

$\log \gamma_i = A z_i^2 \sqrt{I}$
 Atabelovaná konstanta, pro vodné roztoky je rovna přibližně 0,5
 z_i nábojové číslo

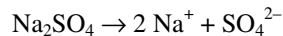
Iiontová síla roztoku : $I = \frac{1}{2} \sum_i (c_i z_i^2)$

Příklad:

Máme 0,1 mol dm^{-3} roztok Na_2SO_4 . Vypočítejte aktivitu Na^+ a SO_4^{2-} .

Řešení:

1) napíšeme rovnici disociace všech látek přítomných v roztoku



2) uděláme tabulku

	seznam iontů přítomných v roztoku	
c_i		
z_i		
z_i^2		
$c_i z_i^2$		

3) vyplníme tabulku

	Na^+	SO_4^{2-}
c_i	$2 \cdot 0,1 = 0,2$	0,1
z_i	1	- 2
z_i^2	1	4
$c_i z_i^2$	$0,2 \cdot 1 = 0,2$	$0,1 \cdot 4 = 0,4$

$$\sum (c_i z_i^2) = 0,2 + 0,4 = 0,6$$

4) vypočítáme iontovou sílu

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (c_i z_i^2) = \frac{1}{2} 0,6 = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$$

² Druhem iontu rozumíme ion lišící se elektrickým nábojem (např. Fe^{2+} x Fe^{3+}) nebo odlišným prvkem (Na^+ x K^+ x Li^+ x ...)

4) vypočítáme aktivitu Na^+ a SO_4^{2-}

$$\text{Na}^+: -\log \gamma_{\text{Na}^+} = A z_i^2 \sqrt{I} = 0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,3} = 0,274$$

$$\gamma_{\text{Na}^+} = 10^{-0,274} = 0,532$$

$$a_{\text{Na}^+} = c_i z_i = 0,2 \cdot 0,532 = 0,1064$$

$$\text{SO}_4^{2-}: -\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = A z_i^2 \sqrt{I} = 0,5 \cdot (-2)^2 \cdot \sqrt{0,3} = 1,095$$

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-1,095} = 0,08$$

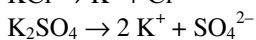
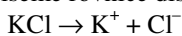
$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = c_i z_i = 0,1 \cdot 0,08 = 0,008$$

Příklad:

Máme $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ roztok KCl a $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ roztok K_2SO_4 . Vypočítejte aktivitu K^+ , Cl^- a SO_4^{2-} .

Řešení:

1) napíšeme rovnice disociace všech látek, přesněji silných elektrolytů, přítomných v roztoku



2) vyplníme tabulku

	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}
c_i	$0,01 + 2 \cdot 0,1 = 0,21$	$0,01$	$0,1$
z_i	1	-1	-2
z_i^2	1	1	4
$c_i z_i^2$	$0,21 \cdot 1 = 0,21$	$0,01 \cdot 1 = 0,01$	$0,1 \cdot 4 = 0,4$

$$\sum c_i z_i^2 = 0,21 + 0,01 + 0,4 = 0,62$$

3) vypočítáme iontovou sílu

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (c_i z_i^2) = \frac{1}{2} 0,62 = 0,31 \text{ mol dm}^{-3}$$

4) vypočítáme aktivitu K^+ , Cl^- a SO_4^{2-}

$$\text{K}^+: -\log \gamma_{\text{K}^+} = A z_i^2 \sqrt{I} = 0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,31} = 0,2784$$

$$\gamma_{\text{K}^+} = 10^{-0,2784} = 0,5268$$

$$a_{\text{K}^+} = c_i z_i = 0,21 \cdot 0,5268 = 0,1106$$

$$\text{Cl}^-: -\log \gamma_{\text{Cl}^-} = A z_i^2 \sqrt{I} = 0,5 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{0,31} = 0,2784$$

$$\gamma_{\text{Cl}^-} = 10^{-0,2784} = 0,5268$$

$$a_{\text{Cl}^-} = c_i z_i = 0,01 \cdot 0,5268 = 0,005268$$

$$\text{SO}_4^{2-}: -\log \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = A z_i^2 \sqrt{I} = 0,5 \cdot (-2)^2 \cdot \sqrt{0,31} = 1,1136$$

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-1,1136} = 0,077$$

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = c_i z_i = 0,1 \cdot 0,077 = 0,0077$$

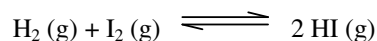
Ovlivňování rovnováhy

Při ovlivňování rovnováhy se uplatňuje princip akce a reakce aplikovaný na chemické děje, tzv. **Le-Chatelierův-Braunův princip**:

Porušení rovnováhy vnějším zásahem (akcí) vyvolá děj (reakci), který směřuje ke zrušení účinku vnějšího zásahu.

Příklad: Aplikace Le-Chatelierova-Braunova zákona:

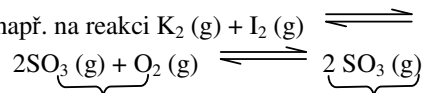
- *vliv změny koncentrace látek:*



akce: odebereme produkt

reakce: proběhne takový děj, aby odstraněný produkt byl opět doplněn, tj. reakce zleva doprava

- *vliv změny tlaku:* projeví se jen tehdy, pokud se reakce účastní alespoň jedna plynná látka (buď jako reaktant, nebo jako produkt) a pokud součet stechiometrických koeficientů u plynů na levé straně rovnice není roven součtu stechiometrických koeficientů u plynů na pravé straně rovnice (např. na reakci $\text{K}_2 (\text{g}) + \text{I}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{KI} (\text{g})$ nemá změna tlaku žádný vliv).



3 mol (g)

2 mol (g)

akce: snížíme tlak

reakce: tlak musí opět vzrůst, k tomu dojde při vzrůstu látkového množství plynu v soustavě, děj proběhne zprava doleva

- *vliv změny teploty:*



akce: soustavu zahřejeme (zvýšíme teplotu)

reakce: dodané teplo se musí spotřebovat, reakce běží v tom směru, ve kterém se teplo spotřebovává, tzn. zleva doprava

Roztoky a faktory ovlivňující rozpustnosti látek

Roztok

Roztok je homogenní¹, nejméně dvousložková soustava látek.

Klasifikace roztoků:

kritérium klasifikace roztoků	typy roztoků
skupenství	<ul style="list-style-type: none">– plynné směsi– kapalné roztoky– tuhé roztoky
koncentrace	<ul style="list-style-type: none">– nenasycené– nasycené– přesycené
disperzita	<ul style="list-style-type: none">– pravé– nepravé (koloidní)

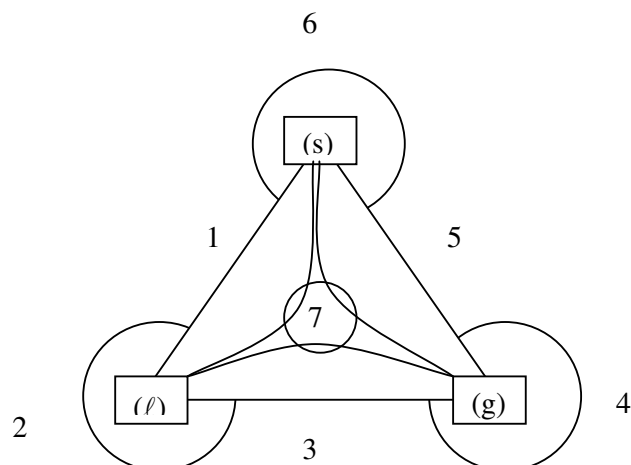
Klasifikace roztoků podle koncentrace

Látka je možno v příslušném rozpouštědle a za daných podmínek (teploty a u plynných látek i tlaku) rozpouštět jen do určitého složení roztoku, při kterém je roztok nasycený. Nasycený je takový roztok, který je v rovnováze s nerozpuštěnou rozpouštěnou látkou.

Klasifikace roztoků podle skupenského stavu složek

Obvykle se v běžné řeči pod pojmem *roztok* rozumí pouze roztok v kapalném skupenství. Avšak terminologicky je pojmem *roztok* označována homogenní směs dvou a více látek v jakémkoli skupenství (libovolné skupenství složek i libovolné skupenství vzniklé směsi).

¹ Výraz *homogenní soustava* znamená stejnorodou soustavu, tj. takovou, která má ve všech svých částech stejné vlastnosti.



- 1 roztok pevné látky a kapaliny, např. cukr rozpuštěný ve vodě, sůl rozpuštěná ve vodě
- 2 roztok dvou kapalin, např. ethanol a voda (zjednodušeně alkoholické nápoje)
- 3 roztok plynu a kapaliny, např. HCl (g) ve vodě, CO₂ (g) ve vodě, O₂ (g) ve vodě
- 4 roztok dvou plynů, např. vzduch
- 5 roztok pevné látky a plynu, např. H₂ (g) + Pt (s) (použití v tzv. vodíkové elektrodě)
- 6 roztok dvou pevných látek, např. slitiny (Cu a Sn je bronz)
- 7 roztok všech tří skupenství, např. slazená minerálka obsahuje cukr (s), vodu (l) a CO₂ (g)

Podstatou rozpouštění látek je jejich vzájemné prostoupení na molekulární úrovni, tedy promíšení molekul a iontů původních složek.

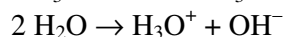
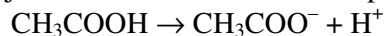
Při úvahách o vzniku složení roztoků je důležitá i otázka kvantitativního složení jednotlivých složek. Některé složky se vzájemně mísí neomezeně. O takových složkách říkáme, že jeví *dokonalou (neomezenou) vzájemnou rozpustnost* (např. roztok ethanolu a vody, všechny plyny jeví neomezenou mísitelnost).

Pokud složky poskytují homogenní systém jen v určitém užším či širším intervalu složení, mluvíme o rozpustnosti *omezené*, o omezené mísitelnosti složek (např. roztok NaCl a vody, roztok KI a acetonu).

Určité složky mohou být i vzájemně *nerozpustné* a roztok netvoří (např. dvojice látek voda a rtuť, benzen a oxid železitý). Avšak i u takovýchto systémů lze speciálním postupem prokázat nepatrné vzájemné prostoupení složek.

Složka, která má největší relativní zastoupení v soustavě, označujeme obvykle za **látku rozpouštějící**, ostatní složky, které jsou méně zastoupené, se nazývají **látky rozpouštěné**. **Rozpouštědlo** je označení pro rozpouštějící látku, používá se jen pro rozpouštějící látky kapalné. Rozpouštědla se dělí na:

- *protická* – obsahují kation H⁺ a mohou ho odštěpit, např. voda, kyseliny, alkoholy



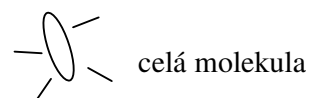
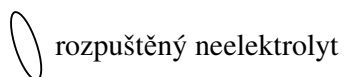
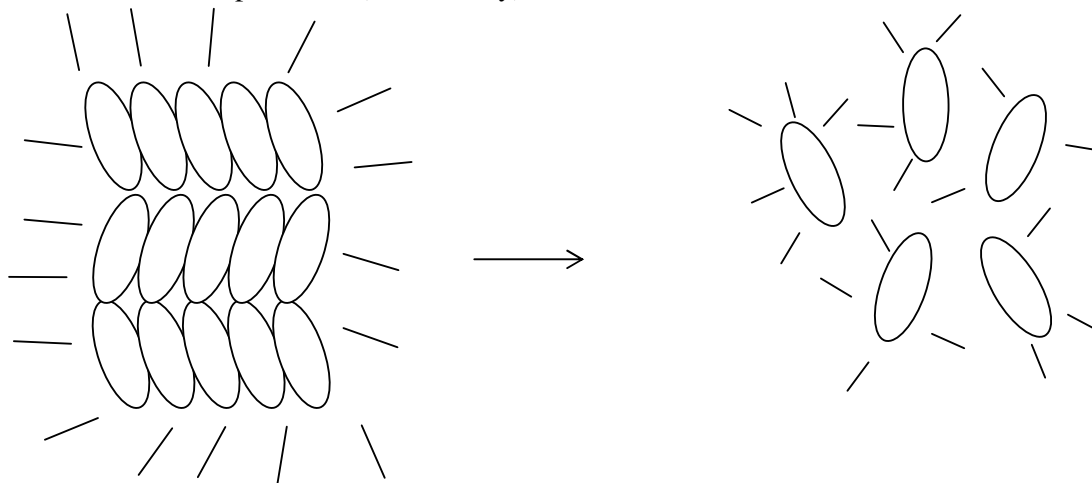
aprotická – neobsahují kation H⁺, např. CCl₄

- *polární* – dipólový moment $\mu \neq 0$, např. voda
- *nepolární* – dipólový moment $\mu = 0$, např. benzen

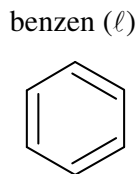
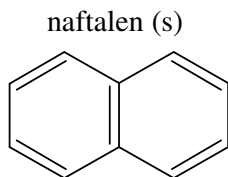
Tvorba roztoků a jejich struktura

Při tvorbě roztoků dochází ke vzájemnému prostoupení rozpouštějící a rozpuštěné látky na molekulární úrovni.

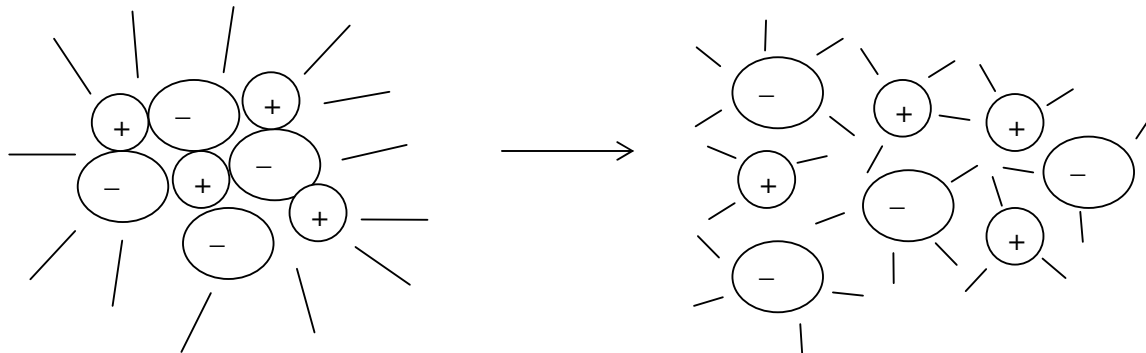
- a) **molekulární rozpouštění** - rozpuštěná látka je nepolární nebo málo polární, tzv. **neelektrolyt**. V roztoku se vyskytují *celé molekuly* rozpuštěné látky, které jsou obaleny molekulami rozpouštědla (solvatovány).



Příkladem takového roztoku je např. roztok naftalenu v benzenu:



- b) **elektrolytická disociace** - rozpuštěná látka je **elektrolyt**

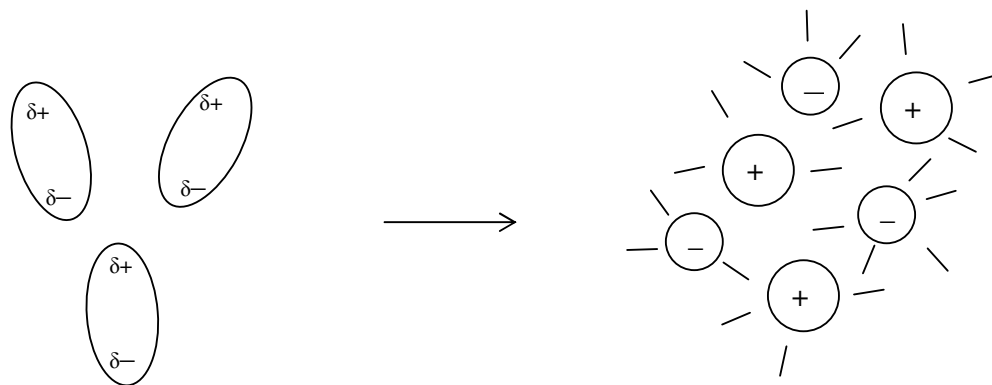


Příkladem takového roztoku je např. NaCl v H₂O:

NaCl (s) disociuje v H₂O na ionty: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, které jsou v roztoku ihned obaleny molekulami vody. V pevné fázi tvoří NaCl iontové krystaly, ve stavu před

rozpuštěním tedy jsou přítomny ionty Na^+ a Cl^- , ne molekuly NaCl . Ionty Na^+ a Cl^- tedy při rozpouštění nevznikají, ale jen se od sebe oddělují.

- c) **elektrolytická disociace** - rozpouštěná látka je **potenciální elektrolyt**. Slovo *potenciální* znamená *možný*. Látka, která je potenciálním elektrolytem, má molekuly s polární kovalentní vazbou, které však v prostředí rozpouštědla mohou disociovat na ionty.



Příkladem takového roztoku je např. HCl (g) v H_2O :

HCl (g) je plyn tvořený molekulami HCl , tedy neelektrolyt. Teprve po rozpouštění ve vodě kovalentní vazba zaniká za současného vzniku iontů H^+ a Cl^- .

Elektrolyt

Elektrolyty jsou látky (s iontovou nebo polární kovalentní vazbou), které se při tavení nebo při rozpouštění (tj. při interakci s rozpouštědlem) rozpadají na ionty. Tento děj se odborně nazývá **elektrolytická disociace**. Elektrolyty v roztaveném nebo rozpuštěném stavu vedou elektrický proud.

Za teorii elektrolytické disociace byla v roce 1903 S. A. Arrheniovi udělena Nobelova cena.

Ne každá iontová látka je však schopna vést elektrický proud, např. CaCO_3 je ve vodě nerozpustný a ani ho nelze roztavit (zahřátím se tepelně rozkládá: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). V pevné fázi je jako všechny iontové látky elektricky nevodivý.



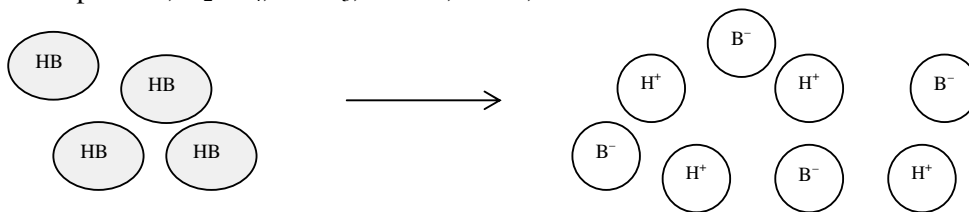
Svante August Arrhenius

(1859–1927)

<http://en.wikipedia.org/wiki/Arrhenius>

Elektrolyty dělíme na:

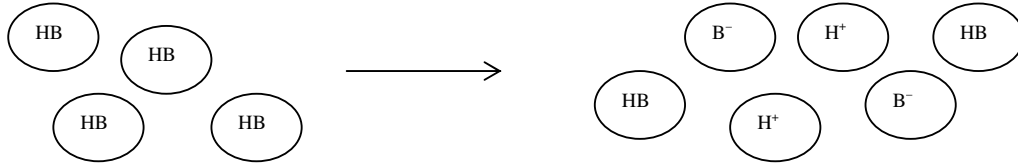
- **silné elektrolyty** – všechny molekuly, které se rozpustí, disociují. K silným elektrolytům patří např. HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH , KOH , soli.



Poznámka:

HB označuje obecně kyselinu.

- **slabé elektrolyty** – pouze malé procento z celkového množství rozpuštěných molekul disociuje. Ke slabým elektrolytům patří např. H_3BO_3 , H_3PO_4 , NH_3 , HF , organické kyseliny a zásady.



Disociační stupeň elektrolytu

Disociační stupeň elektrolytu je poměr látkového množství elektrolytu, který podlehl disociaci, ku látkovému množství veškerého elektrolytu. Charakterizuje množství molekul, které v roztoku disociují. Např. pro CH_3COOH :

$$\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

α disociační stupeň

$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ skutečná rovnovážná látková koncentrace CH_3COO^-

$c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ analytická látková koncentrace CH_3COOH

U silných elektrolytů se disociační stupeň elektrolytu blíží k 1 ($\alpha \rightarrow 1$), u slabých elektrolytů je podstatně menší než 1 ($\alpha \ll 1$).

Poznámka:

Rozdíl mezi analytickou a skutečnou koncentrací si vysvětlíme takto:

Označme: c_A analytická koncentrace

$[A]$ skutečná koncentrace

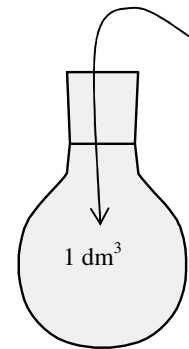
Do baňky o objemu 1 dm^3 dáme 1 mol NaCl a po rysku baňku doplníme vodou.

Analytická koncentrace roztoku je:

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{V} = \frac{1}{1} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

Ve skutečnosti ovšem NaCl ve vodě zcela disociuje

$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, proto ve vodném roztoku nejsou přítomny žádné molekuly NaCl a skutečná koncentrace NaCl je $[\text{NaCl}] = 0 \text{ mol dm}^{-3}$.



Elektrolytická vodivost

Elektrolytická vodivost je způsobena pohybem iontů v roztoku nebo tavenině.

$$R = \rho \frac{\ell}{S} \quad G = \frac{1}{R} \quad \kappa = \frac{1}{\rho} \quad \Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

R odpor (Ω)

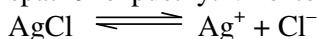
ρ měrný odpor ($\Omega \text{ m}$)

ℓ délka vodiče (vzdálenost elektrod) (m)
 S průřez vodiče (plocha povrchu elektrod) (m^2)
 G vodivost ($S = \Omega^{-1}$)
 κ měrná vodivost (konduktivita), závisí na analytické koncentraci elektrolytu c ($S\ m^{-1}$)
 Λ molární vodivost
 c analytická látková koncentrace elektrolytu

Součin rozpustnosti

Součin rozpustnosti zavádíme pro málo rozpustné silné elektrolyty. Součin rozpustnosti je speciálním případem rovnovážné konstanty. Jeho zavedení si ukážeme na konkrétním příkladě:

AgCl je velmi špatně rozpustný. V roztoku disociuje na ionty:



Rovnovážná konstanta:
$$K_a = \frac{a(Ag^+) a(Cl^-)}{a(AgCl)}$$

$a(Ag^+)$ aktivita kationtu Ag^+

$a(Cl^-)$ aktivita aniontu Cl^-

$a(AgCl)$ aktivita čisté tuhé látky je v rovnováze vždy rovna 1, pak

$$K_a = \frac{a(Ag^+) a(Cl^-)}{1} = a(Ag^+) a(Cl^-),$$

tento výraz nazveme součin rozpustnosti a označíme K_s .

$$K_s = a(Ag^+) a(Cl^-) \dots \dots \dots \text{součin rozpustnosti}$$

V případě, že je roztok hodně zředěný, mají aktivita a látková koncentrace vyjádřená v mol dm^{-3} téměř stejnou hodnotu.

Přesněji budeme odlišovat:

$$\text{termodynamický součin rozpustnosti} \quad K_s = a(Ag^+) a(Cl^-)$$

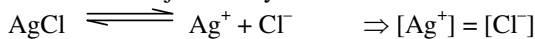
$$\text{zdánlivý součin rozpustnosti} \quad K_s' = [Ag^+] [Cl^-]$$

Hodnoty součinů rozpustnosti jsou uváděny v tabulkách. Např. $K_s(AgCl) = 10^{-10}$. Častěji se však uvádí $pK_s = -\log K_s$, pak $pK_s(AgCl) = 10$.

Příklad:

Vypočtete koncentraci iontů Ag^+ v nasyceném vodném roztoku AgCl.

Řešení: AgCl v roztoku disociuje na ionty:



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

$$[Ag^+] [Cl^-] = 10^{-10} \Rightarrow [Ag^+] = [Cl^-]$$

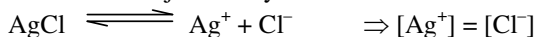
$$[Ag^+]^2 = 10^{-10} \Rightarrow [Ag^+] = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

Pokud zvýšíme koncentraci jednoho z iontů (např. přilijeme roztok $AgNO_3 \rightarrow$ vzroste koncentrace Ag^+), musí koncentrace obou iontů pocházejících z málo rozpustné látky (Ag^+ , Cl^-) v roztoku klesnout tak, aby součin koncentrací $[Ag^+]$ a $[Cl^-]$ byl stále $K_s(AgCl)$, tedy 10^{-10} . To se děje tím, že z roztoku vypadne sraženina AgCl.

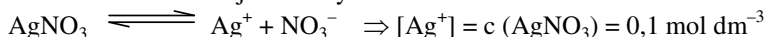
Příklad:

Určete maximální možnou koncentraci iontů Cl^- v roztoku $AgNO_3$ o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Řešení: AgCl v roztoku disociuje na ionty:



AgNO₃ v roztoku také disociuje na ionty:



$$K_s(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-10}; [\text{Ag}^+] = 0,1$$

$$0,1 [\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{10^{-10}}{0,1} = 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

Maximální možná koncentrace iontů Cl⁻ v roztoku AgNO₃ o koncentraci 0,1 mol dm⁻³ je 10⁻⁹ mol dm⁻³.

Faktory ovlivňující rozpustnosti látek

Látky rozpustné a látky nerozpustné

Všechny látky jsou rozpustné ve všech rozpouštědlech. Některých látek však lze v daném množství rozpouštědla rozpustit hodně, jiných velmi málo (např. ve 100 g vody lze rozpustit přibližně 56 g NaCl, ale jen 0,00014 g AgCl).

V praxi zjednodušeně dělíme látky na **rozpustné** a **nerozpustné** v daném rozpouštědle. Pro přibližnou klasifikaci látek se dohodneme na kritériu, že mezi látky ve vodě rozpustné zařadíme ty, kterých je možno ve 100 g vody rozpustit více než 0,1 g a mezi látky nerozpustné ve vodě zařadíme ty, kterých se ve 100 g rozpustí méně než 0,1 g.

Pro přibližný odhad rozpustnosti látek v různých rozpouštědlech lze často použít pravidlo: *podobné se rozpouští v podobném (similia similibus solvuntur)*.

Iontové látky (tj. látky s extrémně polárními vazbami) jsou podle tohoto pravidla většinou dobře rozpustné v polárních rozpouštědlech, kovalentní látky (tj. látky s nepolárními nebo málo polárními vazbami) jsou většinou dobře rozpustné v nepolárních rozpouštědlech. Příklady:

rozpouštědlo	rozpustnost NaCl (iontová látka)	rozpustnost naftalenu (nepolární látka)
voda (polární)	dobře rozpustné	nerozpouští se
benzen (nepolární)	nerozpouští se	dobře rozpustné

Uvedené pravidlo ovšem neplatí vždy. Například AgCl (rozdíl elektronegativit vazebných partnerů Ag a Cl je 1,4) je ve vodě nerozpustný, přestože se jedná o látku silně polární. Iontové látky, které se nechovají podle pravidla *podobné se rozpouští v podobném*, jsou většinou základem důkazových zkoušek na přítomnost iontů v nich obsažených (např. vznik sraženiny AgCl se pokládá za důkaz přítomnosti iontů Ag⁺ nebo Cl⁻ v roztoku).

Nasycený roztok je takový roztok, v němž při dané teplotě nelze rozpustit další množství rozpouštěné látky.

Rozpustnost látky je hodnota udávající buď jaké nejvyšší množství dané látky lze rozpustit v určitém množství daného rozpouštědla, nebo jaké nejvyšší množství dané látky lze rozpustit za vzniku určitého množství roztoku.

Jinými slovy lze říci, že rozpustnost látky je údaj o koncentraci nasyceného roztoku této látky za daných podmínek. Tyto podmínky je zapotřebí vždy uvádět spolu s údajem

o rozpustnosti, jinak je údaj bezcenný. Např. rozpustnost NaCl ve vodě je 36,0 g, které budou rozpouštěny ve 100 g vody při teplotě 20°C a tlaku 101,325 kPa.

Rychlost rozpouštění

Pojem **rozpustnost** nelze zaměňovat s pojmem **rychlost rozpouštění**. **Rozpustnost** je údaj o koncentraci nasyceného roztoku, **rozpouštění** je děj, při kterém vzniká roztok.

Chceme-li rozpouštění urychlit, musíme napomoci snadnějšímu a rychlejšímu oddělování částic (podle typu látky buď atomů, iontů nebo molekul) rozpouštěné látky od sebe (např. drcením, mletím, mícháním, zahříváním). Celkové množství látky, která se za daných podmínek může rozpustit, je však stále stejné, i když je tohoto stavu dosaženo dříve.

Rozpustnost závisí na:

- rozpouštědla
- rozpouštěné látky
- přítomnosti látek v roztoku
- teplotě
- tlaku

Vliv rozpouštědla

Daná látka se v různých rozpouštědlech rozpouští různě. Např. rozpustnost NaI při 25°C:

rozpouštědlo	hmotnost NaI, který lze rozpustit ve 100 g daného rozpouštědla
voda	184
ethanol	43
aceton	40

Vliv rozpouštěné látky

Protože nejčastějším rozpouštědlem je voda, budeme se zde zabývat rozpustností látek ve vodě (např. NaCl se ve vodě rozpouští mnohem víc než AgCl). Budou nás zajímat jen anorganické látky. Rozpustnost organických látek bude podrobně probrána v rámci organické chemie.

Poznámka:

V některých případech nám pomůže při odhadu rozpustnosti anorganických látek také skutečnost, že látky známé jako běžné povrchové minerály (tj. látky vyskytující se jako minerály na povrchu Země) jsou většinou ve vodě nerozpustné (jinak by se byly vlivem dešťů již rozpustily). Například víme, že existují vápencová nebo dolomitová pohoří. Je tedy jasné, že vápenec a dolomit se ve vodě nerozpouštějí.

Stručný přehled rozpustnosti anorganických látek ve vodě podává následující tabulka (podrobně bude toto učivo probráno v rámci analytické chemie):

skupina látek	většinou rozpustnost	důležité výjimky
oxidy	nerozpustné	oxidy alkalických kovů, stroncia, barya a prvků, které jsou v periodické tabulce vpravo nad úhlopříčkou (ty se rozpouštějí za vzniku kyslíkatých kyselin, např. $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$)

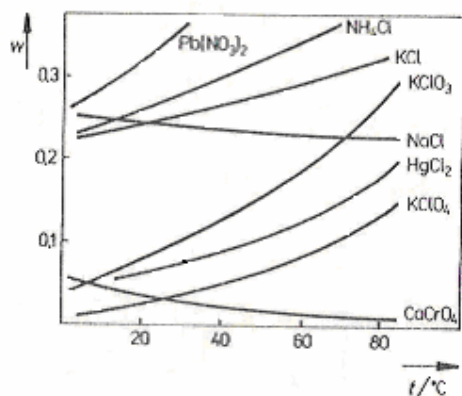
hydroxidy	nerozpustné	hydroxidy alkalických kovů
fosforečnany, uhličitaný, siřičitaný	nerozpustné	soli alkalických kovů
halogenidy	rozpustné	AgCl, AgBr, HgI ₂ , PbI ₂ (zlatý děšť), CaF ₂ (kazivec), Hg ₂ Cl ₂ (kalomel)
sulfidy	nerozpustné	sulfidy prvků 1. a 2. skupiny, (NH ₄) ₂ S
většina solí alkalických kovů a solí amonných	rozpustné	téměř bez výjimky
dušitaný, dušičnany, chlorečnany, chloristany, octany	rozpustné	výjimky budou probrány v rámci analytické chemie
sírany	rozpustné	BaSO ₄ (baryt), SrSO ₄ , PbSO ₄ , CaSO ₄ (anhydrit), Ag ₂ SO ₄ , Hg ₂ SO ₄

Vliv přítomnosti dalších látek v roztoku

Například AgCl se více rozpouští v čisté vodě než v roztoku obsahujícím chloridy. Benzoová kyselina jako organická málo polární látka je ve vodě nerozpustná. Benzoan sodný (iontová látka) se však ve vodě rozpouští. Protože reakcí benzoové kyseliny s NaOH vzniká benzoan sodný (neutralizace), lze s jistotou říci, že benzoová kyselina se rozpouští v roztoku NaOH (při ponoření do roztoku NaOH se totiž okamžitě mění na rozpustný benzoan sodný). Jakmile roztok zneutralizujeme, převede se benzoan sodný zpět na nerozpustnou benzoovou kyselinu, která z roztoku vypadne ve formě sraženiny.

Vliv teploty

Rozpustnost plynů v kapalinách s rostoucí teplotou obvykle klesá, rozpustnost pevných látek a kapalin v kapalinách s rostoucí teplotou většinou (ale ne vždy) roste.



Obr. 72: Teplotní závislost rozpustnosti různých pevných látek ve vodě.

- rozpouštěná látka je kapalina nebo pevná látka: zahřátí může rozpustnost zvýšit nebo snížit, každopádně ale urychlí proces rozpouštění. Závislost rozpustnosti látek na teplotě je tabelovaná (tj. lze ji nalézt v tabulkách)
- rozpouštěná látka je plyn: s rostoucí teplotou rozpustnost plynů klesá. Biologicky významným důsledkem je například skutečnost, že v létě mají ryby v rybnících

nedostatek kyslíku. Nutno ovšem dodat, že nedostatku kyslíku ve vodě v letních měsících přispívají také hnilobné procesy, které při vyšší teplotě probíhají rychleji než v chladných obdobích. Vodu v chovných rybnících je proto v létě vhodné uměle čerit a tím do ní přimíchávat kyslík.

Vliv tlaku

Vliv tlaku se týká jen rozpustnosti plynů. S rostoucím tlakem roste rozpustnost. Přestane-li tlak působit, plyn z kapaliny vyprchá.

Příkladem je šumění sodovky po jejím otevření – při odstranění uzávěru v láhvi klesne tlak, v důsledku toho klesne rozpustnost CO_2 ve vodě (přesněji řečeno v roztoku tvořícím sodovku) a přebytečný CO_2 z roztoku uniká ve formě okem pozorovatelných bublinek.

Zvýšením parciálního tlaku rozpouštěného plynu v prostoru nad rozpouštědlem rozpustnost daného plynu roste. Závislost rozpustnosti plynů v kapalinách na parciálním tlaku daných plynů je popsána Henryho zákonem:

$$x_i = K_{H,i} p_i$$

x_i molární zlomek i-tého rozpouštěného plynu (např. kyslíku) v roztoku

$K_{H,i}$ Henryho konstanta pro danou dvojici rozpouštědla a rozpouštěného plynu (např. pro rozpouštění kyslíku ve vodě)

p_i parciální tlak i-tého rozpouštěného plynu v prostoru nad roztokem (např. kyslíku ve vzduchu)

