

Přednáška: Krystalová chemie a chemické složení minerálů

SLIDE 2: VÝZNAM STUDIA KRYSTALOVÉ CHEMIE

Krystalová chemie se zabývá stavbou pevných látek z hlediska chemických zákonitostí. Je pomocnou disciplínou pro řadu oborů, např. fyziku pevných látek nebo mineralogii.

Chemické složení minerálů je jednou z jejich základních charakteristik a odvozuje se od něho řada fyzikálních vlastností.

Chemické složení minerálu, typy chemických vazeb a symetrie uspořádání iontů v prostoru (struktura) definují fyzikální vlastnosti minerálů.

SLIDE 3: ZÁKLADNÍ STAVEBNÍ ČÁSTICE HMOTY

Již antičtí „atomisté“ měli představu, že dělení látky do nekonečna není možné a definovali nejmenší nedělitelné částice – **atomy**. Potvrzení této filosofické teorie přinesl až výzkum z konce 19. století. Byla potvrzena existence atomu, který se dále skládá z „elementárních“ částic: protonu, neutronu a elektronu.

Dosud objevené „elementární“ částice se třídí podle jejich vlastností na dvě velké skupiny:

- ✓ **leptony** - skutečně elementární částice
- ✓ **hadrony** - částice s vnitřní strukturou

Leptony jsou elementární částice v pravém slova smyslu, protože nemají vnitřní strukturu. Jejich spinové číslo je $\frac{1}{2}$. Leptony se záporným elementárním nábojem jsou elektron, mion a tauon. Mezi leptony bez náboje patří elektronové neutrino, mionické neutrino a tauonické neutrino.

Hadrony jsou částice s vlastní strukturou, které na sebe působí silnými interakcemi. Těchto částic je známo asi 200 a podle své struktury se dělí na dvě skupiny.

Mezony mají nulový nebo celočíselný spin, **baryony** mají spin $\frac{1}{2}$ nebo $\frac{2}{3}$. Nejlehčími baryony jsou proton a neutron ($1,007 m_u$, resp. $1,008 m_u$). Společně se často označují jako **nukleony**.

SLIDE 4: ATOM A JEHO STAVBA

Atom je nejmenší část hmoty, která je schopna podržet si všechny charakteristiky prvku.

Atom se skládá z částic, které tvoří atomový obal a označují se jako **elektrony** a atomové jádro je tvořeno **nukleony**. Jelikož je atom celkově elektricky neutrální, musí být počet protonů s jednotkovým kladným nábojem stejný, jako počet nositelů jednotkového záporného náboje, tedy elektronů v atomovém obalu.

Převážná většina hmotnosti atom je soustředěna do jeho jádra, protože hmotnost elektronu je pouhá 1/1837 hmotnosti protonu. Ačkoliv jsou elektrony i jádro velmi malé, díky velmi rychlému pohybu elektronů kolem jádra, je výsledný rozměr celého atomu až 100 tisíckrát větší než je rozměr jádra.

Atom je hmotná částice a s jeho hmotností úzce souvisí **atomová hmotnostní konstanta** m_u . Atomová hmotnostní konstanta je definována jako 1/12 klidové hmotnosti nuklidu uhlíku $^{12}_6\text{C}$.

Od této konstanty se odvozují veškeré **relativní atomové hmotnosti** prvků A_r a **relativní molekulové hmotnosti** molekul M_r . Značný význam pro stanovení hmotností a velikostí atomů má *Avogadrova konstanta* ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

SLIDE 5: ATOMOVÉ JÁDRO

Jádro atomu se skládá z nukleonů (protonů a neutronů). Každý proton nese jednotkový pozitivní náboj, neutron je elektricky neutrální. Mezi oběma částicemi se uplatňují přitažlivé síly krátkého dosahu. Tyto síly výměnného charakteru jsou zprostředkovány mezony a kvarky. Protony a neutrony můžeme považovat za dva kvantové stavy téže částice – nukleonu.

Běžně se používají následující pojmy:

- protonové číslo Z – počet protonů v jádře
- neutronové číslo N – počet neutronů v jádře
- nukleonové číslo $A = Z + N$
- nuklidy – atomy se stejnými Z a N . Atomů s identickým jádrem (nuklidů) je dnes známo okolo dvou tisíc, z toho jen 266 stabilních.
- izotopy – atomy se stejným protonovým, ale rozdílným neutronovým číslem.

Příkladem izotopů může být kyslík ($Z = 8$):

- ^{16}O obsahuje 8 neutronů
- ^{17}O obsahuje 9 neutronů

- ^{18}O obsahuje 10 neutronů

SLIDE 6: STABILITA ATOMOVÉHO JÁDRA

Jádro atomu je charakterizováno specifickou vazebnou energií. Velikost této energie je závislá na hmotnostním čísle A .

Většina stabilních jader obsahuje sudý počet nukleonů. Některá jádra mají tzv. „magický“ počet částic (2, 4, 20, 28, 50, 82, 126) a vyznačují se zvýšenou specifickou vazebnou energií. U lehkých prvků jsou stabilní jádra se stejným počtem protonů a neutronů, těžší prvky mají zpravidla vyšší počet neutronů vzhledem k počtu protonů.

Většina nuklidů je radioaktivních – samovolně se mění na jiný nuklid. Je prokázáno, že jádra jsou stabilní při určitém poměru neutronů a protonů (N/Z). Pokud jádro vybočí z optimálního poměru nukleonů, stává se radioaktivním a samovolně se přeměňuje na jiné jádro a částici. Tento děj je obecně doprovázen uvolněním energie.

Ke stabilitě se jádra posunují třemi typy radioaktivních přeměn:

- Při přeměně α emituje jádro částici ^4He .
- Přeměna β^- nastává u jader s nadbytkem neutronů. Nadbytečný neutron se mění na proton a z jádra je emitován elektron a elektronové antineutrino.
- Při deexcitaci jádra dochází k reorganizaci nukleonů na výhodnější energetické hladiny, což je provázeno emisí fotonů záření γ .

SLIDE 7: PŘEMĚNA ATOMOVÝCH JADER

Radioaktivní přeměna způsobuje úbytek radioaktivních atomů v čase. Za dostatečně krátký časový interval dojde k přeměně konstantního počtu radioaktivních nuklidů:

$dN/dt = -\lambda N$, kde N je počet jader v čase t .

Symbol λ je **přeměnová konstanta** (s^{-1}) charakteristická pro daný nuklid. Je-li $\lambda = 10^{-3}$ znamená to, že se za vteřinu přemění 1/1000 z celkového počtu radioaktivních atomů.

Rychlost přeměny radioaktivního nuklidu se definuje jako úbytek počtu radioaktivních atomů v čase a veličina se označuje jako **aktivita** $A = dN/dt$ nebo $A = \lambda N$ (s^{-1}). Běžně používanou jednotkou je Becquerel (Bq) – jedna přeměna za sekundu. Měrná aktivita se vztahuje k hmotnosti, objemu nebo látkovému množství.

Měřítkem stability radioaktivního prvku je doba τ , za kterou se rozpadne právě polovina jader. Tato doba se označuje jako **poločas přeměny** (poločas rozpadu). Může být definován jako časový úsek, během něhož se původní aktivita sníží na polovinu. Poločas přeměny a rozpadová konstanta jsou v následujícím vztahu:

$$\tau = \ln 2 / \lambda = 0,6932 / \lambda$$

Poločasy přeměny jader radioaktivních prvků se pohybují od zlomků vteřin (^{212}Po) až po desítky miliónů let (^{232}Th).

SLIDE 8: ATOMOVÝ OBAL

Atomový obal je část atomu objemem nejrozsáhlejší, ale z hlediska celkové hmotnosti zcela zanedbatelná. S ohledem na interakce mezi atomy a následně uspořádání atomů a iontů v prostoru má atomový obal naprosto nezastupitelnou úlohu. Pro pochopení a vysvětlení interakcí mezi atomy bylo v průběhu let vytvořeno několik atomových modelů.

První široce uznávaný obraz atomu předložil v roce 1913 Niels Bohr. Elektrony jednotlivých prvků se vyskytují na specifických energetických hladinách v různé vzdálenosti od jádra. Elektrony se vyskytují pouze na diskrétních (kvantovaných) hladinách.

Na rozdíl od makroskopických těles, u kterých jsou vlnové vlastnosti zanedbatelné, je nemožné elektrony s vlnovými vlastnostmi v určitém prostoru přesně lokalizovat. Tato představa, vyjádřená **principem neurčitosti**, byla uvedena Wernerem Heisenbergem. Zjednodušeně platí: čím přesněji stanovíme polohu částice v prostoru, tím větší chyby se dopustíme ve stanovení hybnosti a naopak.

V roce 1926 uvedl nový atomový model Erwin Schrödinger a vyjádřil ho jako vlnovou rovnici. **Schrödingerova rovnice** vyjadřuje pravděpodobnost přítomnosti elektronu v daný čas na daném místě vzhledem k hmotnosti a potenciální energii částice v tomtéž čase a místě.

SLIDE 9: STAVBA ATOMOVÉHO OBALU

Pozice elektronů v atomovém obalu jsou určeny třemi kvantovými čísly:

- hlavní kvantové číslo n ,
- vedlejší kvantové číslo l a
- magnetické kvantové číslo m .

Jsou jimi definovány tzv. **atomové orbitaly**.

Hlavní kvantové číslo (n) je funkcí vzdálenosti elektronu od jádra. Odráží efektivní poloměr elektronového orbitalu. Hlavní kvantové číslo charakterizuje energetické hladiny (vrstvy) v atomu. Čím vyšší hodnota n , tím vyšší energetická úroveň odpovídající hladiny. Může nabývat pouze pozitivních celých hodnot od 1 do nekonečna ($K = 1, L = 2, M = 3$).

Vedlejší kvantové číslo (l) určuje obecný tvar oblasti, ve které se elektron pohybuje (určuje tvar orbitalu) a zároveň určitý stupeň jeho energie. Pro danou energetickou hladinu může l nabývat hodnot 0, 1, 2, ... $n - 1$. Např. pro K hladinu ($n = 1$) je jediná možná hodnota $l = 0$; pro $n = 2$ může být hodnota $l = 0$ a 1.

Magnetické kvantové číslo (m) přispívá k vymezení orientace a tvaru každého typu orbitalu. Má celočíselnou hodnotu v rozmezí hodnot $-l$ až $+l$. Je-li $l = 0$, je dovolena jediná hodnota $m = 0$.

Spinové kvantové číslo definuje směr rotace elektronu v prostoru. Jelikož jsou jen dvě možnosti, jak může elektron rotovat, nabývá toto číslo hodnot $+1/2$ a $-1/2$.

SLIDE 10: ELEKTRONOVÁ KONFIGURACE PRVKŮ

Pauliho vylučovací princip říká, že v atomu nemohou existovat dva elektrony, jejichž kvantová čísla by byla všechna stejná.

Toto pravidlo omezuje počet elektronů v daném orbitalu na dva s opačným spinovým kvantovým číslem. Taková dvojice se pak označuje jako **elektronový pár**.

Maximální počet elektronů v jednotlivých vrstvách je $2n^2$.

Maximální počty jsou pro jednotlivé vrstvy následující:

K – 2 elektrony,

L – 8 elektronů,

M – 18 elektronů a

N – 32 elektronů.

Jako výstavbový princip se označuje myšlený postup obsazování elektronů do jednotlivých atomových orbitalů podle jejich rostoucí energie v souladu s Pauliho vylučovacím principem a to až do okamžiku, kdy je vyrovnán kladný náboj jádra. Tím získáme **elektronovou konfiguraci** daného atomu.

SLIDE 11: PERIODICKÁ TABULKA PRVKŮ

Elektronová konfigurace prvků se odráží v periodické tabulce prvků. **Vertikální sloupce** obsahují atomy, v jejichž valenční sféře je stejný počet elektronů, který odpovídá označení sloupce.

Horizontální řady číslované 1, 2, .. 7 jsou ekvivalentní obsazování elektronů ve valenčních slupkách K, L, M a N.

Vzácné plyny jsou atomy, které mají ve všech orbitalech úplný počet elektronů. Tato konfigurace je velmi stabilní, a proto jsou vzácné plyny velmi málo reaktivní.

Nepřechodné prvky jsou atomy, které mají vnitřní orbitály beze zbytku zaplněné a obsazují se pouze s- a p-orbitály n-té vrstvy.

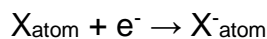
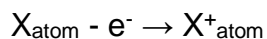
Přechodné prvky jsou atomy, které mají po určitou n-tou vrstvo obsazené s-orbitály a od vrstvy n-1 obsazují i d-orbitály.

Periodická tabulka dobře postihuje základní chemické vlastnosti prvků, které jsou závislé především na vnějších (valenčních) elektronech. Právě tyto elektrony jsou dostupné pro chemické vazby. Výsledkem podobnosti chemického charakteru (díky podobnosti vnější elektronové konfigurace) je podobnost chování prvků, které pak můžeme nalézt v podobných krystalografických pozicích různých minerálů.

SLIDE 12: IONTY A JEJICH VZNIK

Většinu prvků periodické tabulky lze rozdělit do dvou skupin. Prvky první skupiny mají tendenci odevzdat elektron (kovy), zatímco prvky druhé skupiny jsou naopak schopny elektron do svého elektronového obalu přijmout (nekovy). Při odevzdávání nebo přijímání elektronu získávají prvky elektronovou konfiguraci s kompletně zaplněnými elektronovými orbitály.

Pokud atom odevzdá jeden nebo více elektronů, vzniká kationt, pokud jeden nebo více elektronů přijme, vznikne aniont podle schématu:



Energie potřebná k uvolnění nejslaběji vázaného elektronu z neutrálního atomu v plynném stavu, je označována jako ionizační energie. **Elektronová afinita** charakterizuje energii, která je spjata s tvorbou aniontu.

Elektronegativita je míra schopnosti atomu přitahovat elektrony do svých vnějších orbitalů. Prvky s nízkou elektronegativitou jsou dárci elektronu, zatímco prvky s vysokou hodnotou elektronegativity jsou příjemci elektronu.

SLIDE 13: ATOMOVÝ A IONTOVÝ POLOMĚR

Atomový poloměr se definuje jako poloměr maximální hustoty náboje orbitalové slupky atomu, která je nejvíce vzdálena od jádra.

Efektivní poloměr atomu nebo iontu závisí na typu a počtu okolních atomů nebo iontů a na náboji (valenci) atomu nebo iontu.

Ve strukturách, kde jsou navzájem vázány stejné atomy, lze za poloměr jednotlivých atomů pokládat jednu polovinu jejich vazebné délky. V **iontových krystalech**, které se skládají z opačně nabitých iontů, je vzájemná vzdálenost určena součtem iontových poloměrů kationtu a aniontu. Tato vzdálenost je určena elektrostatickými silami.

Iontový poloměr kationtu určitého prvku je značně menší než poloměr atomu tohoto prvku v základním stavu. To je způsobeno ztrátou valenčních elektronů při vzniku kationtu. Na druhé straně aniont, jelikož elektrony přijímá, má hodnotu iontového poloměru vyšší než má atom prvku v základním stavu.

1. Pro prvky určitého sloupce vzrůstá iontový poloměr se vzrůstem atomového čísla. Např. ve sloupci IIA je nejmenší iont Be^{+2} (0,16 Å – 0,45 Å podle koordinace), zatímco největší rozměry má poslední prvek Ba^{+2} (1,35 – 1,61 Å podle koordinace).
2. Pro kationty se stejnou elektronovou strukturou klesá iontový poloměr se vzrůstem náboje. Vezmeme-li kovové prvky 3. periody v 6-četné koordinaci, poloměr Na^+ je 1,02 Å a poloměr P^{+5} 0,38 Å.
3. Pro prvek, který existuje v několika valencích (mocenstvích) platí, že čím vyšší je pozitivní náboj, tím menší je poloměr daného iontu. Příkladem je $\text{Mn}^{+2} = 0,83$ Å, $\text{Mn}^{+3} = 0,65$ Å, $\text{Mn}^{+4} = 0,53$ Å.

SLIDE 14: IONTOVÉ POLOMĚRY VE STRUKTURÁCH

Iontový poloměr každého iontu není stálý a mění se od struktury ke struktuře. To je způsobeno změnou typu vazby nebo změnou koordinačního čísla (počet částic v nejbližším okolí iontu).

Iontové poloměry (Å):

O^{2-} : 1,36 [3], 1,38 [4], 1,40 [6], 1,42 [8]

S^{2-} : 1,84 [4]

S^{6+} : 0,12 [4], 0,29 [6]
 K^+ : 1,38 [6], 1,51 [8], 1,59 [10]
 Na^+ : 1,13[4], 1,16 [6], 1,32 [8], 1,53 [12]
 Mg^{2+} : 0,71[4], 0,86 [6], 1,03 [8]
 Ca^{2+} : 1,14 [6], 1,26[8], 1,37 [10]
 Fe^{2+} : 0,63 [4], 0,78 [6], 0,92 [8]
 Fe^{3+} : 0,65 [6], 0,78 [8]
 Al^{3+} : 0,39 [4], 0,48 [5], 0,54 [6]
 Si^{4+} : 0,26 [4], 0,40 [6]
 P^{5+} : 0,17 [4], 0,29 [5], 0,38 [6]

SLIDE 15: USPOŘÁDÁNÍ IONTŮ VE STRUKTUŘE

Základní představa o krystalových strukturách vychází z principu „kulového uspořádání“. V tomto modelu předpokládáme, že atomy a ionty skládající strukturu jsou rigidní kulové útvary, vzájemně uspořádané v prostoru.

Goldschmidt a Laves shrnuli tento princip do tří pravidel. Uvedená pravidla platí především pro kovové a iontové sloučeniny. Ostatní typy struktur vykazují menší či větší odchylky od těchto principů:

1. Princip nejtěsnějšího uspořádání. Atom se v krystalové struktuře pokouší zaujmout takovou pozici, aby daný prostor využil co možná nejefektivněji.
2. Princip symetrie. Atom se snaží v krystalové struktuře zaujmout takovou pozici, aby symetrie jeho okolí byla co možná nejvyšší.
3. Princip interakce. Atom se snaží v krystalové struktuře dosáhnout maximální možnou koordinaci; snaží se získat maximální možný počet nejbližších sousedů, se kterými může být v kontaktu.

SLIDE 16: KOORDINACE IONTŮ A KOORDINAČNÍ ČÍSLO

Každý iont má tendenci obklopit se tolika iony opačného znaménka, kolik dovolí prostor. Koordinující se ionty jsou seskupeny kolem centrálního iontu tak, že jejich střed leží ve vrcholech myšleného koordinačního polyedru.

Počet nejbližších atomů (iontů) vázaných na centrální atom nebo iont se označuje jako jeho **koordinační číslo**. Tento počet je závislý na poměru iontových poloměrů zúčastněných prvků.

Celkový počet iontů ve stabilní iontové struktuře musí být takový, aby krystal navenek zachovával elektrickou neutralitu.

Relativní velikost iontů se obecně vyjadřuje jako poměr poloměrů $R_A : R_X$, kde R_A je poloměr kationtu a R_X je poloměr aniontu. Jako příklad uveďme halit:

$$R(\text{Na}^+) : R(\text{Cl}^-) = 1,02 / 1,81 = 0,56$$

Pokud mají dva ionty stejnou velikost, poměr jejich poloměrů je roven 1.

SLIDE 17: USPOŘÁDÁNÍ STEJNĚ VELKÝCH ATOMŮ V PROSTORU

Co možná nejtěsnější uspořádání stejně velkých atomů v jedné vrstvě je možné pouze jako hexagonální nejtěsnější uspořádání, kde každý atom je v kontaktu se šesti okolními atomy. U všech ostatních možností nebude využití plochy maximální a mezi atomy vzniknou větší dutiny (intersticiály).

Chceme-li uložit další takovou vrstvu, mohou být její ionty uloženy nad dva různé typy intersticiál. Není známa struktura, kde by ionty další vrstvy ležely nad ionty předchozí.

SLIDE 18: HCP A CCP USPOŘÁDÁNÍ IONTŮ

HCP struktura vzniká v případě, že třetí vrstva atomů je ve stejné poloze jako první vrstva A, opakováním sekvence ABABAB... vzniká struktura hexagonálního nejtěsnějšího uspořádání. Zaplnění prostoru atomy je ze 74 %.

CCP struktura vznikne, pokud vybereme při kladu třetí vrstvy dutiny ležící nad dutinami C první vrstvy, vytvoří se trojvrstevná sekvence ABCABC..., která se označuje jako kubické nejtěsnějšího uspořádání.

SLIDE 19: USPOŘÁDÁNÍ NESTEJNĚ VELKÝCH IONTŮ

Je-li velikost kationtu menší než velikost aniontu, mění se jejich vzájemný poměr poloměrů a výsledkem je změna tvaru **koordinačního polyedru** aniontů kolem kationtu a rovněž **změna koordinačního čísla** kationtu.

Pokud má koordinační polyedr tvar krychle, anionty vytváří pro centrální kation dutinu, ve které je uložen s koordinačním číslem 8. Tato **osmičetná (kubická) koordinace** je vázána na určité limitní hodnoty poměru poloměrů kation – anion. Aby byla 8-četná koordinace stabilní, musí být tento poměr v intervalu 0,732 – 1.

Pro hodnoty poměru poloměrů kationt – aniont menší než 0,732 je stabilnější 6-četná koordinace, ve které leží centrální kationt mezi 6 anionty, které tvoří svými středy oktaedr. Mluvíme také o **oktaedrické koordinaci**. Limitními hodnotami pro stabilní 6-četnou koordinaci je poloměrů kationt – aniont 0,414 – 0,732.

Při hodnotách poměru poloměrů pod 0,414 je stabilní 4-četná koordinace. V této koordinaci leží centrální kationt ve středu pomyslného tetraedru aniontů. Běžně se tato koordinace označuje jako **tetraedrická**. Limitní hodnoty pro tuto koordinaci jsou 0,225 – 0,414. Tetraedrická koordinace je typická pro Si ve skupině SiO₄ v silikátech.

SLIDE 20: CHEMICKÉ VAZBY

Chemická vazba je interakce dvou nebo více atomů, která podmiňuje existenci víceatomových soustav. Za chemickou vazbu považujeme takovou interakci, která je spojená s přestavbou elektronových obalů zúčastněných atomů.

Důležitou podmínkou vzniku vazby je, aby nová soustava měla nižší vnitřní energii než je součet energií původně zúčastněných částic. Chemickou vazbu je třeba odlišit od jiných druhů interakcí, jako jsou např. **mezimolekulové síly**.

Elektrostatické síly (chemické vazby) se zpravidla rozdělují do čtyř typů:

iontové, kovalentní, kovové a vodíkový můstek.

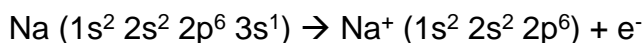
Toto rozdělení je pouze účelové, ve skutečnosti existuje řada různých přechodů mezi jednotlivými typy. Typ vazby a její síla se široce odráží na chemických a fyzikálních vlastnostech látek. Např. čím pevnější vazba, tím vyšší tvrdost, vyšší bod tání a menší koeficient teplotní roztažnosti celé struktury.

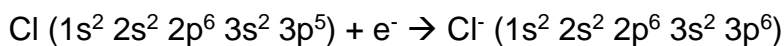
SLIDE 21: IONTOVÁ VAZBA

Iontová vazba vzniká, když jeden nebo více elektronů valenční sféry atomu přejde do valenční sféry jiného atomu tak, že oba dosáhnou konfigurace inertního plynu.

Elektron uvolněný kationtem je využit aniontem, za vzniku dvou iontů opačného náboje, které se vzájemně přitahují. Tato přitažlivost mezi opačně nabitými ionty dává vzniknout iontové (elektrostatické) vazbě. Vznik vazby je založen na výměně elektronu(ů) kovového atomu (vznikne kationt) a nekovového atomu (vznikne aniont).

Příkladem je sodík a chlór při vzniku iontové vazby v NaCl. Schématicky znázorněno:





Obecně mají iontově vázané krystaly střední hodnoty tvrdosti a hustoty, poměrně vysoký bod tání a slabou elektrickou a tepelnou vodivost. Jelikož elektrostatický náboj, tvořící iontovou vazbu, je rovnoměrně rozmístěn mezi ionty, má kationt tendenci obklopit se tolika anionty, kolik se jich kolem vejde. To znamená, že iontová vazba není směrová a symetrie výsledných krystalů je relativně vysoká.

SLIDE 22: KOVALENTNÍ VAZBA

Existují-li dva atomy a každý z nich uvolní po jednom elektronu, vytvoří elektronový pár, který se střídavě nachází ve valenčních orbitalech obou atomů, a tím oba dosáhnou elektronové konfigurace vzácného plynu. Příklad: atom chloru (Ne: $3s^2 3p^5$) a vznik molekuly Cl_2 .

Počet kovalentních vazeb, které atom může vytvořit, lze stanovit podle počtu elektronů, které atom požaduje k dosažení stabilní elektronové konfigurace. Např. uhlík má ve valenční sféře čtyři elektrony (He: $2s^2 2p^2$), takže sdílením čtyř elektronů může dosáhnout konfigurace neonu.

Kovalentní vazba, založená na sdílení elektronů, je nejsilnější z chemických vazeb. Látky s touto vazbou se obecně vyznačují slabou rozpustností, vysokou stabilitou a vysokým bodem tání. Jsou nevodivé jak v pevném stavu, tak v roztoku. Protože elektrické síly tvořící vazbu jsou lokalizovány v blízkosti sdílených elektronů, vazba je vysoce směrová a výsledná symetrie látek bývá relativně nízká.

SLIDE 23: STANOVENÍ CHARAKTERU VAZEBNÉHO MECHANISMU

Ve strukturách je běžným jevem částečné sdílení elektronového páru v iontové vazbě a naopak kovalentně vázané atomy mají určitý elektrostatický náboj. Stanovení relativního poměru iontového a kovalentního charakteru vazby je založeno na polarizačních silách a polarizovatelnosti iontu.

Obecně platí: vazby mezi prvky první a sedmé skupiny periodické tabulky a mezi prvky druhé a šesté skupiny jsou převážně iontové. Prvky ze středu tabulky budou mít vazby převážně kovalentní.

Základem pro procentuelní stanovení iontového podílu ve vazbě je hodnota elektronegativity prvku. Rozdíly v hodnotách elektronegativity prvků vyjadřují iontový

charakter vazby vzniklé mezi atomy. Rozdíl elektronegativit = $X_A - X_B$, kde X_A je elektronegativita prvku A vázaného s prvkem B, jehož elektronegativita je X_B .

Závislost iontového charakteru vazby na rozdílu elektronegativit lze vyjádřit i graficky. Např. u sloučeniny NaF (elektronegativita Na = 0,9; F = 4,0) je vazba z 92 % iontová. U TiC (elektronegativita Ti = 1,5; C = 2,5) je vazba iontová jen z asi 25 %. Velmi důležitá vazba mezi Si - O má z 50 % iontový charakter, Al - O je iontová z 63 %.

SLIDE 24: KOVOVÁ VAZBA

Princip kovové vazby je založen na představě kationů, které obsazují uzlové body strukturní mřížky a jejich valenční elektrony se volně pohybují strukturou ve formě „elektronového mraku“. To dobře vysvětluje vynikající tepelnou a elektrickou vodivost a také další vlastnosti látek s převahou kovové vazby.

Pohyb volných elektronů se ale řídí přísnými kvantovými pravidly. Elektrony jsou rozděleny do několika energetických pásů a pouze některé z nich mají energii, která umožňuje volný pohyb elektronů po struktuře. V závislosti na množství elektronů ve vodivostních pásích se odvíjí schopnost celé struktury přenášet teplo nebo elektrický náboj.

Látky se tradičně dělí na vodiče, polovodiče a izolátory. Ve vodičích se valenční pás s elektrony překrývá s vodivostním pásem, který umožňuje pohyb elektronů po struktuře. V polovodičích a izolátorech je mezi valenčním pásem a vodivostním pásem energetický skok – tzv. zakázaný pás. U polovodičů je rozdíl v energiích zpravidla do 3 eV, u izolátorů je šířka zakázaného pasu větší než 3 eV.

Sloučeniny s kovovou vazbou mají nízkou tvrdost, vysokou plasticitu, pevnost a vodivost.

SLIDE 25: VAZBA VODÍKOVÝM MŮSTKEM

Atom vodíku má schopnost interakce se dvěma silně elektronegativními prvky a vytváří mezi nimi jakési „přemostění“ označované jako vazba vodíkovým můstkem nebo vodíková vazba.

Nejčastěji tato vazba vzniká mezi vodíkem binárních sloučenin typu HX a HY, kde X a Y jsou nejčastěji atomy kyslíku, dusíku a fluóru.

V dvojatomových sloučeninách s vodíkem vzniká dipól s kladným nábojem na straně vodíku a takto polarizované molekuly se vzájemně přitahují opačně nabitými konci.

Tyto elektrostatické síly vysvětluje teorie molekulových orbitalů překrýváním atomových p_z -orbitalů elektronegativního atomu X a Y s s-orbitaly vodíku. Energie vodíkové vazby je asi 10-ti násobně menší, než vazby kovalentní.

SLIDE 26: VAN DER WAALSOVA MEZIMOLEKULOVÁ SÍLA

V některých molekulách může vzniknout kladný a záporný slabý náboj na opačných stranách. Tento dipól může vyvolat podobný efekt v okolních molekulách a vznikne mezimolekulová síla založená na interakci mezi opačně nabitými konci molekul.

Na rozdíl od vodíkové vazby zde nedochází k přestavbě atomových orbitalů. Hlavní uplatnění této van der Waalsovy mezimolekulové síly je na delší vzdálenosti v molekulových strukturách. Příkladem je jejich přítomnost v grafitu, kde váží navzájem jednotlivé vrstvy kovalentně vázaných atomů uhlíku.

SLIDE 27: CHEMICKÉ SLOŽENÍ MINERÁLŮ

Povrch naší planety je tvořen zemskou kůrou, která má na pevnině průměrnou mocnost okolo 35 km, pod oceánem pouze okolo 10 km. Našemu výzkumu je dostupná pouze svrchní část této vnější slupky naší planety a proto i chemické složení této části nás bude nejvíce zajímat. Zemská kůra se skládá z nejrůznějších typů hornin a tyto horniny z jednotlivých minerálů.

Chemické složení přítomných minerálů bude tedy zásadní pro výsledné složení celé zemské kůry. Z hlediska prvků je zemská kůra složena z osmi základních: O (46,6 hm.%); Si (27,7); Al (8,13); Fe (5,0); Ca (3,6); Na (2,8); K (2,6); Mg (2,1 hm.%).

Obdobné bude i průměrné zastoupení prvků v minerálech skládajících horniny zemské kůry.

Chemické složení minerálů vyjadřujeme více či méně schematickým vzorcem. K vyjádření chemického složení minerálu se nejčastěji používají **krystalochemické** (strukturní) vzorce. Existuje řada principů, jak ve vzorci kromě chemického složení vyjádřit i základní rysy struktury.

$Mg^{[4]} Al_2^{[6]} O_4$ je vzorec spinelu, kde horní indexy v hranatých závorkách udávají koordinační číslo daného atomu

$\square_{0,2} Na_{0,8} Ca_2 Mg_5 [Si_{7,2} Al_{0,8} O_{22}](OH)_2$ je vzorec edenitu, kde čtvereček znamená vakantní pozice ve struktuře a do hranatých závorek se dává anionová část vzorce, která tvoří základ struktury

$K_x Na_y Ca_{1-(x+y)} Al_{2-(x+y)} Si_{2+(x+y)} O_8$ je obecným vzorcem pro živce, který vyjadřuje substituční závislosti v celé skupině minerálů.

SLIDE 28: ZMĚNY VE SLOŽENÍ MINERÁLŮ

Téměř v každém minerálu najdeme odchylky od teoretického složení, které jsou výsledkem substituce iontů nebo celých iontových skupin za jiné, v rámci dané struktury.

Fáze (minerály) se stejnou strukturou a rozdílným chemickým složením označujeme jako **izostrukturní**. Záměnu iontů ve struktuře označujeme jako **izomorfii** nebo **iontovou substituci**, mluvíme také o pevném roztoku izostrukturních minerálů. **Pevný roztok** je taková struktura minerálu, ve které jsou jednotlivé atomové pozice obsazovány dvěma a více chemickými prvky v různém poměru.

SLIDE 29: SUBSTITUCE V KRYSTALOVÝCH STRUKTURÁCH

Vzájemná substituce prvků ve strukturních pozicích není nahodilým jevem. Aby k ní mohlo dojít, musí být splněny některé základní předpoklady.

Tři hlavní faktory umožňující substituci jsou:

- Srovnatelná velikost atomů nebo iontů vzájemně se substituujících prvků.
Substituce je v zásadě možná, pokud se iontový poloměr zastupujících iontů neliší o více jak 15%. Pokud se iontový poloměr obou prvků liší o 15 – 30%, může k substituci dojít, ale za velmi omezených podmínek.
- Náboj iontů umožňuje substituci. Nejjednodušší situace nastává při zastupování iontů se stejnou valencí – *homovalentní substituce* ($Mg^{+2} \leftrightarrow Fe^{+2}$). Pokud se zastupují ionty s různou valencí při tzv. *heterovalentní substituci*, musí být elektrická neutralita struktury zajištěna dalším typem substituce. Na příkladu živců ($Na^+, Si^{+4} \leftrightarrow Ca^{+2}, Al^{+3}$).

□ Teplota při které dochází k substituci je dalším rozhodujícím faktorem. Obecně platí, že za vyšších teplot jsou strukturní pozice díky teplotním vibracím větší a tím je jakákoliv substituce snazší.

Mechanismus vzniku pevného roztoku můžeme rozdělit na tři skupiny:

substituční, intersticiální a vakantní

SLIDE 30: TYPY SUBSTITUCE V MINERÁLECH

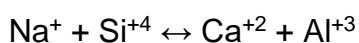
Nejjednodušším příkladem iontové substituce je **prostá kationtová nebo aniontová záměna** (homovalentní substituce). V krystalu KCl může být K^+ nahrazováno kationem Rb^+ nebo v téže sloučenině může být Cl^- nahrazováno anionem Br^- . V takovém případě hovoříme o kompletním binárním pevném roztoku. Příkladem jiného binárního pevného roztoku je olivínová řada, kde jeden koncový člen je forsterit Mg_2SiO_4 a postupnou substitucí Fe^{+2} za Mg^{+2} se dostaneme k fayalitu Fe_2SiO_4 .

Pokud se zastupují ionty s různou valencí při tzv. **heterovalentní substituci**, musí být elektrická neutralita struktury zajištěna dalším typem substituce. Tento typ substituce se zpravidla označuje jako párová substituce.

Máme-li sloučeninu s obecným vzorcem $A^{+2} X^{-2}$, může docházet k substituci kationu A^{+2} kationem B^{+3} . Pro zachování elektrické neutrality musí být ve stejný okamžik nahrazeno stejné množství A^{+2} kationem C^+ podle schématu:



Příkladem může být pevný roztok v plagioklasové řadě mezi albitem $NaAlSi_3O_8$ a anortitem $CaAl_2Si_2O_8$. Párovou substituci můžeme vyjádřit jako:



Mezi atomy a ionty v každé struktuře existují prostory, vakance nebo dutiny, tzv. intersticiály. Je-li ion nebo atom umístěn právě v takové vakanci, mluvíme o intersticiální substituci nebo **intersticiálním pevném roztoku**. Rovněž při tomto typu substituce musí být zachována elektrická neutralita. Příkladem může být struktura berylu, v níž můžeme nalézt „kanálové“ dutiny, do kterých mohou vstupovat nejrůznější kationy např. podle schématu:



SLIDE 31: EXSOLUCE

Exsoluce je proces, kdy se původně homogenní pevný roztok rozpadá na dvě (nebo více) rozdílné krystalické fáze bez úbytku nebo přidání hmoty z nebo do systému. Celkové složení systému zůstává beze změny. Příkladem exsoluce může být roztok oleje a octu. Po dodání energie (protřepání) se oddělí obě fáze a vznikne suspenze drobných částic octu a oleje.

Obecně můžeme předpokládat pevný roztok dvou minerálů s ionty A a B, které se svou velikostí liší o více jak 25%.

Nejčastěji se setkáváme s exsolucí při ochlazování. Exsoluční lamely, které se oddělují z původně homogenní hmoty, bývají krystalograficky orientovány.

Dalším typickým příkladem jsou exsoluční lamely albitu, které se oddělily z původně K-živce. Běžně se tyto exsoluční lamely označují jako perthity a jejich velikost může být v různých řádech.

SLIDE 32: POLYMORFIE

Pokud chemická látka (minerál) krystalizuje ve více typech struktur (v závislosti na teplotě a tlaku), označuje se tento jev jako **polymorfie**.

Jednotlivé strukturní typy polymorfní látky se označují jako **polymorfní modifikace** nebo polymorfy. Polymorfní modifikace se zpravidla označují α , β , γ atd., přičemž α označuje polymorf stabilní při nejnižších teplotách. Polymorfie chemických prvků se označuje jako **alotropie**. Příkladem alotropie je uhlík (polymorfní modifikace grafit a diamant).

Důvody, proč jedna látka krystaluje ve více typech struktur, jsou dány vnitřní energií jednotlivých struktur. Vnitřní energie se zvyšuje v důsledku růstu teploty a má za následek vyšší frekvenci teplotních vibrací atomů. Podobný efekt může vyvolat i zvyšování tlaku, kdy dochází ke změně hustoty uspořádání částic ve struktuře.

SLIDE 33: TYPY POLYMORFNÍCH PŘEMĚN

Při **rekonstruktivní polymorfní přeměně** (ireverzibilní děj) dochází k rozsáhlému přeuspořádání struktury na jiný typ, přičemž dochází k destrukci vazeb a vzniku jiných, popř. se mění celé stavební jednotky.

Celá přeměna vyžaduje značné množství energie, probíhá zpravidla zvolna a je nevratná. Příkladem mohou být přeměny ve skupině Al_2SiO_5 . Jelikož přeměna

proběhne pouze při vysoké aktivační energii, vysokoteplotní modifikace zůstávají často v metastabilním stavu (při nízkých teplotách) desítky miliónů let.

Při **reversibilní polymorfní reakci** dochází pouze k přesně definovaným posunům některých stavebních jednotek (nebo částic) v rámci struktury. Mohou se měnit vazebné úhly, případně meziatomové vzdálenosti.

Potřebná aktivační energie je malá, nedochází k destrukci vazeb. Příkladem takové reakce je přeměna vyššího křemene na nižší při 573°C.

SLIDE 34: POLYTYPIE

Polytypií rozumíme speciální případ polymorfie, kdy se jednotlivé polytypy liší pouze v **kladu** zcela identických dvojrozměrných **vrstev**. V základní buňce se mění jediný parametr, zpravidla c .

Značení jednotlivých polytypů se provádí číslicí a písmenem. Číslice označuje kolikátá vrstva po výchozí je v identické poloze a písmeno je symbolem symetrie. Např. u polytypu 4H znamená, že každá čtvrtá vrstva se nachází v identické pozici a symetrie je hexagonální.

Cvičení tématu 3: koordinace iontů, modely struktur, hlavní strukturní typy, grafické znázornění chemického složení minerálů