

Strukturní krystalografie

Kapitola 1

Krystalová chemie

Krystalová chemie (chemická krystalografie)

Je to disciplína, která 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. Tyto vlastnosti však nezávisí pouze na chemickém složení, ale i na geometrickém uspořádání atomů a iontů ve struktuře, na vazbě mezi nimi a na uspořádání elektrostatických sil.

Kvantová mechanika

Děje v mikrosvětě se řídí speciálními fyzikálními principy tzv. kvantové mechaniky. Spadají sem všechny mikročástice (leptony, hadrony).

Každá částice (foton) je nositelem energie $E = h\nu$, kde h je Planckova konstanta ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s) a ν je frekvence záření.

Pokud má částice energii, podle Einsteinova vztahu musí mít i hmotnost:

$$m = E/c^2 = h\nu/c^2$$

Částice s rychlostí c má hybnost podle vztahu:

$$p = mc = h\nu/c = h/\lambda$$

Částice se zároveň chová jako vlnění s vlnovou délkou:

$$\lambda = h/mc = h/p$$

Základní stavební částice hmoty

- ✓ antičtí „atomisté“ (Demokritos) definovaly 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.
- ✓ během 20. století byla objevena řada dalších částic a s nimi souvisejících zákonitostí.
- ✓ ve 30. letech byla predikována a později objevena forma antičástic. Částice a antičástice představují dvě zrcadlové částice se shodnou hmotností, spinem a dobou života, ale liší se elektrickým nábojem a leptonovým, resp. baryonovým číslem. První objevenou antičásticí byl v roce 1932 pozitron – kladný elektron.

Základní stavební částice hmoty - leptony

Veškeré částice (často běžně označované jako fundamentální) se dělí na dvě velké skupiny:

- **leptony**
- **hadrony**

Základním dělicím kritériem je typ interakcí mezi těmito částicemi.

Leptony

Elementární částice bez vnitřní struktury, se spinem $\frac{1}{2}$. Mají záporný elementární náboj (elektron, mion, tauon) nebo jsou bez náboje (elektronové neutrino, mionické neutrino a tauonické neutrino).

Interakce leptonů se řídí *zákonem zachování leptonového čísla*, kdy před a po interakci musí být leptonové číslo shodné.

Základní stavební částice hmoty - hadrony

Těchto asi 200 částic se dělí na:

- **mezony** mají nulový nebo celočíselný spin
- **baryony** mají spin $\frac{1}{2}$ nebo $\frac{2}{3}$

Nejlehčími baryony jsou proton a neutron (1,007u, resp. 1,008u).

Všechny interakce baryonů se řídí *zákonem zachování baryonového čísla* (+1 pro baryony, -1 pro antibaryony a 0 pro mezony a leptony).

Kromě protonu a antiprotonu jsou všechny hadrony nestálé.

Základní stavební částice hmoty - hadrony

Variabilita hadronů je způsobena jejich vnitřní strukturou. Jsou tvořeny fundamentálními kvarky, které se označují „vůněmi“: *down, up, strange, charm, bottom, top*.

Kvarky a antikvarky *s, c, b* a *t* mají další vlastnosti označované jako podivnost: *S, C, B* a *T*.

Kvarková skladba hadronů je následující:

- *baryon* je složen ze tří kvarků
- *antibaryon* je složen ze tří antikvarků
- *mezon* je složen z jednoho kvarku a jednoho antikvarku.

Baryonová, nábojová a kvantová čísla kvarků v hadronu se sčítají. Např. proton obsahuje kvarky *uud* ($2/3 + 2/3 - 1/3$) celkový náboj $+1$.

Základní stavební částice hmoty - hadrony

V hadronech působí tzv. silné interakce, které jsou příčinou soudržnosti kvarků. Mezi kvarky vzniká silové pole, jehož kvantem je vyměňovaná virtuální částice - **gluon**.

Výměna je poměrně složitá, protože každý kvark existuje ve třech kvantových stavech („barvy“ kvarků) a při výměně gluonů musí hadron zůstat „bezbarvý“.

Kvark nemůže existovat volný, pouze ve vázaném stavu v hadronech (*uvěznění kvarků*).

Atom a jeho stavba

Atom je nejmenší část hmoty, která je schopna podržet si charakteristiky prvku. Skládá se z “elementárních“ částic - elektronů v obalu a nukleonů v jádře.

Elektricky neutrální atom musí obsahovat počet protonů s jednotkovým kladným nábojem stejný, jako počet elektronů v atomovém obalu.

Převážná většina hmotnosti atom je soustředěna do jeho jádra. 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.

Hmotnost atomu, Avogadrova konstanta

Atom je hmotná částice a jeho hmotnost souvisí s atomovou hmotnostní konstantou m_u , která je definována jako 1/12 klidové hmotnosti nuklidu uhlíku $^{12}_6\text{C}$. Absolutní hodnota $m_u = 1,661 \cdot 10^{-27}$ kg.

Klíčem ke stanovení hmotností a velikostí atomů je Avogadrova konstanta ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Její hodnota odpovídá jednomu molu, tj. tolika atomům, kolik jich obsahuje nuklid uhlíku $^{12}_6\text{C}$ o hmotnosti 0,012 kg. Avogadrovu konstantu lze použít i k výpočtu náboje ionu nebo energie chemické vazby.

Jádro atomu

Jádro atomu se skládá z nukleonů – protonů a neutronů. Soudržnost atomového jádra je značná i přes vzájemné odpuzování protonů, hlavní podstatou jaderných sil je výměna virtuálních částic. Dosah jaderných sil má velmi krátkou vzdálenost (10^{-15} m).

Podobně jako elektrony mají protony a neutrony spin $\frac{1}{2}$. Podle Pauliho principu musí být každá částice v jiném kvantovém stavu, což odpovídá hladinovému modelu jádra. Protony a neutrony mají v jádře samostatné energetické hladiny.

Hladinový model vysvětluje i excitované stavy jader. Při deexcitaci přecházejí nukleony na nižší energetické hladiny a vyzáří se $10^3 - 10^6$ eV, což odpovídá γ záření.

Jádro atomu

Při vzniku atomového jádra z protonů a neutronů se uvolňuje vazebná energie jádra.

Hmotnost jádra A_ZX (M_j) a hmotnosti izolovaných protonů ($Z m_p$) a neutronů ($(A-Z) m_n$) je ve vztahu:

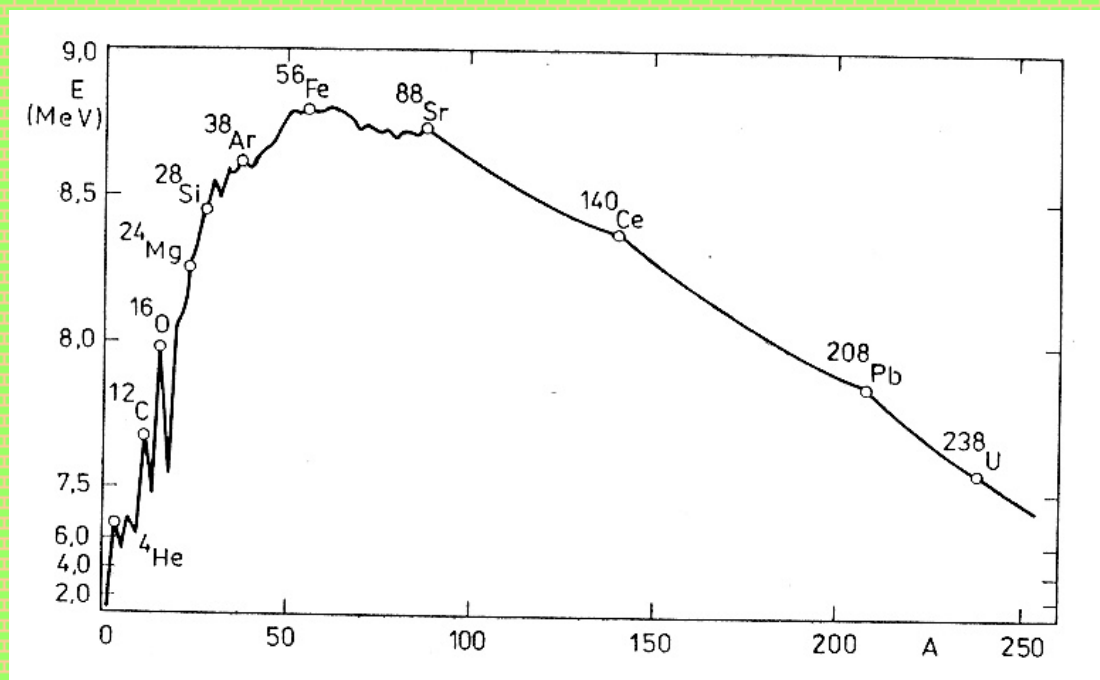
$$M_j < Z m_p + (A-Z) m_n.$$

Tento rozdíl Δ je *hmotnostní úbytek* a odpovídá mu vazebná energie jádra $E_v = -\Delta c^2$. Při přepočtu na jeden nukleon (E_v/A) se jedná o **střední vazebnou energii** – energii potřebnou pro uvolnění nukleonu z jádra.

Z hlediska tvaru jsou atomová jádra kulová pouze u atomů s magickými čísly.

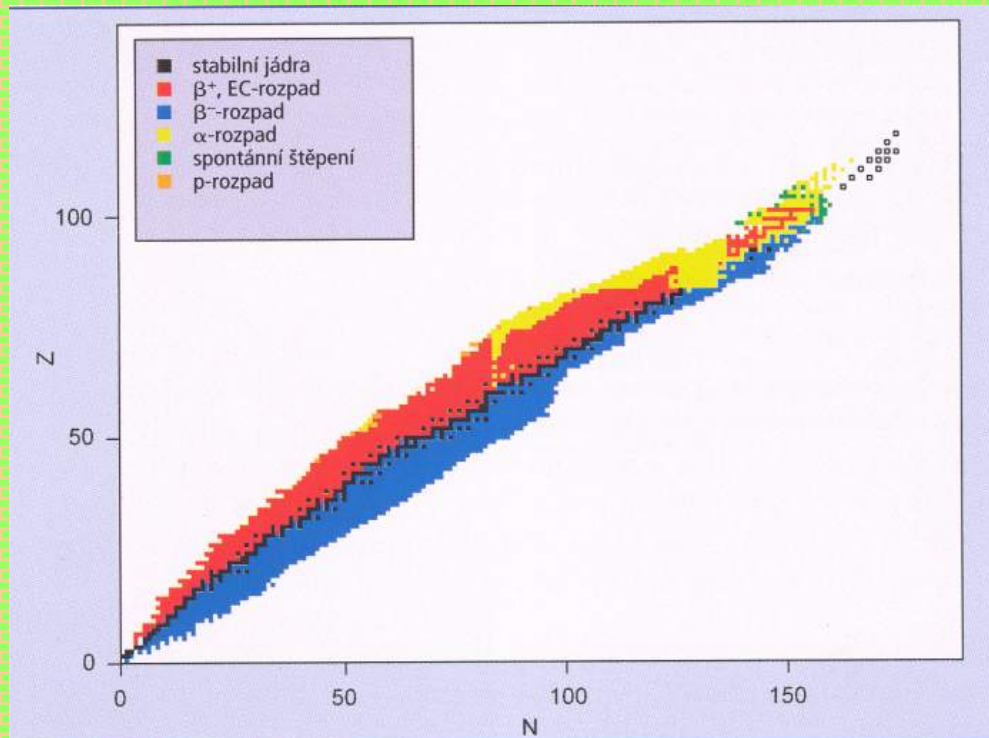
Jádro atomu

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



Jádro atomu

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.



Jádro atomu

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 .
- izotopy – atomy se stejným protonovým ale rozdílným neutronovým číslem.
- izobary – atomy se stejným nukleonovým a různým protonovým číslem (^{40}Ar , ^{40}K , ^{40}Ca).

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

- ^{16}O obsahuje 8 neutronů
- ^{17}O obsahuje 9 neutronů
- ^{18}O obsahuje 10 neutronů

Izotopy

Existence izotopů je zcela obecný jev a většina přírodních prvků je směsí několika izotopů, jejichž vzájemný poměr zastoupení je konstantní. Experimentálně stanovená atomová hmotnost je vlastně průměrná hmotnost směsi nuklidů a její hodnota závisí na poměrném zastoupení nuklidů.

Izotopy nelze vzájemně dělit chemickou reakcí, ale pouze speciálními fyzikálními operacemi.

Radioaktivita

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.
Energie radioaktivní přeměny

$$Q = -931,5 (M_Y + M_{\text{částice}} - M_X).$$

Ve vznikajícím jádře Y může část přeměnové energie zůstat ve formě excitační energie.

Radioaktivita

Ke stabilitě se jádra posunují třemi typy radioaktivních přeměn:

- přeměny typu β a elektronový záchyt
- přeměny typu α , emise nukleonů, emise jader, samovolné štěpení
- emise typu γ , vnitřní konverze

β -přeměny

Z hlediska β přeměn je důležitá přeměna neutronu na proton + elektron + elektronové antineutrino. β -přeměny zachovávají počet nukleonů, ale mění se protonové číslo nuklidu.

β -přeměny

Přeměna β^- nastává u jader s nadbytkem neutronů. Nadbytečný neutron se mění na proton a z jádra je emitován elektron a elektronové antineutrino. Energetické spektrum β^- -částice je spojitě.

Speciálními případy jsou dvojitá přeměna β^- a přeměna β^- do vázaného stavu.

Pozitronová přeměna β^+

Přeměna je typická pro jádra s nadbytkem protonů (jádra z jaderných reakcí), kdy se nadbytečný proton mění na neutron a z jádra je emitován pozitron a elektronové neutrino. Nukleonové číslo A zůstává, snižuje se Z .

Elektronový záchyt

Typ přeměny při nadbytku protonů – proton v jádře zachytí orbitální elektron (K nebo L záchyt) za vzniku neutronu a neutrina. Emitované neutrino odnáší celou přeměnovou energii a zaplněním vakance v elektronovém obalu je emitováno charakteristické RTG záření.

Přeměny α a γ

α -přeměna

Při přeměně α emituje jádro částici ${}^4\text{He}$. Energie emitované částice je vždy menší než potenciálová bariéra pro nukleony. Částice opouští jádro tzv. tunelovým efektem.

Možná je i *emise těžších jader* z nuklidů typu uranu nebo radia. Podobný proces je i *samovolné štěpení*, kdy se jádro rozpadne na dvě menší a uvolní se dva až tři neutrony.

γ -přeměna

Při deexcitaci jádra dochází k reorganizaci nukleonů na výhodnější energetické hladiny, což je provázeno emisí fotonů záření γ . Hodnoty emitované energie jsou diskrétní.

Další možností deexcitace jádra je *vnitřní konverze*, při které je excitační energie jádra přenesena na orbitální elektron, který je následně uvolněn z atomu.

Kinetika radioaktivních přeměn

Rychlost radioaktivních přeměn je pro každý nuklid jiná a příslušné veličiny jsou pro každý nuklid charakteristické. Zákon radioaktivní přeměny tedy stanovuje, že za určitý časový interval se přemění konstantní část z přítomného počtu atomů radioaktivního nuklidu:

$$\lambda = (dN/N)/dt.$$

Tato konstantní část λ je přeměnová konstanta (s^{-1}).

Přeměnovou konstantu lze chápat také jako míru pravděpodobnosti přeměny radioaktivního atomu za časovou jednotku. Pravděpodobnost přeměny nezávisí na tlaku a teplotě.

Základní zákon platí pro větší soubory atomů a nelze nikdy určit, zda se přemění ten či onen atom.

Kinetika radioaktivních přeměn

Rychlost přeměny radioaktivního nuklidu se definuje jako úbytek počtu radioaktivních atomů v čase a veličina se označuje jako **aktivita**

$$A = dN/dt \text{ nebo } A = \lambda N \text{ (s}^{-1}\text{)}.$$

Běžně používanou jednotkou je Becquerel (Bq) – jedna přeměna za sekundu.

Počet radioaktivních atomů v libovolném čase získáme ze vztahu

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

analogicky pro aktivitu

$$A = A_0 e^{-\lambda t}.$$

Kinetika radioaktivních přeměn

Měřítkem stability radioaktivního prvku je doba τ , za kterou se rozpadne právě polovina jader (poločas přeměny). Poločas rozpadu a rozpadová konstanta jsou v následujícím vztahu:

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

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

Přírodní radioaktivní prvky lze zařadit do tří rozpadových řad:

- uran-radiová ($^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$)
- thoriová ($^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$)
- uran-aktiniová ($^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$)

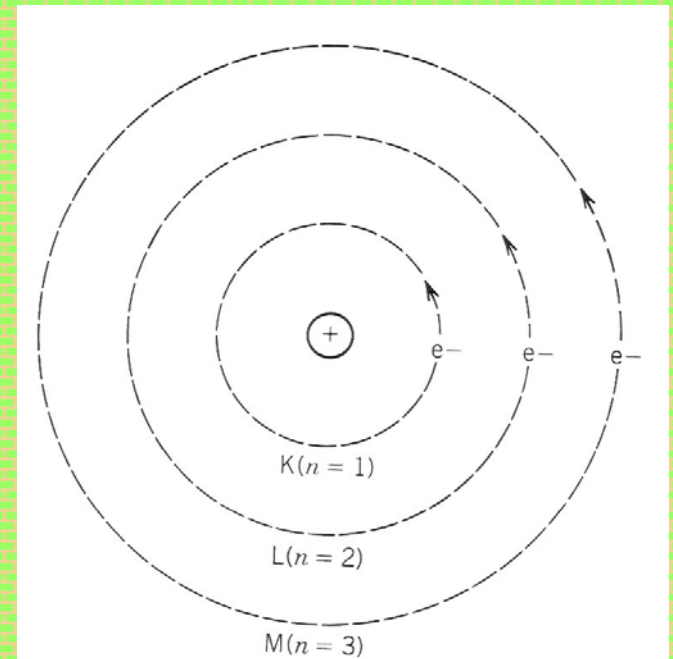
Atomový obal

Atomový obal je část atomu svým objemem nejrozsáhlejší, ale z hlediska hmotnosti atomu zcela zanedbatelná. Z hlediska interakcí mezi atomy a následně pravidelného uspořádání částic v prostoru má atomový obal naprosto nezastupitelnou úlohu. Pro pochopení a vysvětlení souvisejících jevů bylo v průběhu let vytvořeno několik modelů atomu.

Bohrův model atomu

První akceptovatelný obraz atomu předložil v roce 1913 Niels Bohr. Jeho model vznikl na základě jevu, kdy elektrický náboj prochází vodíkovou trubicí a je emitováno spektrum několika ostrých čar se specifickou vlnovou délkou. Jelikož se charakteristické vlnové délky emitovaného světla všech prvků excitují při vysoké teplotě, odvodil Bohr, že se elektrony jednotlivých prvků vyskytují na specifických *energetických hladinách* v různé vzdálenosti od jádra.

Byl vyvozen závěr, že se elektrony vyskytují pouze na diskrétních (kvantovaných) hladinách.

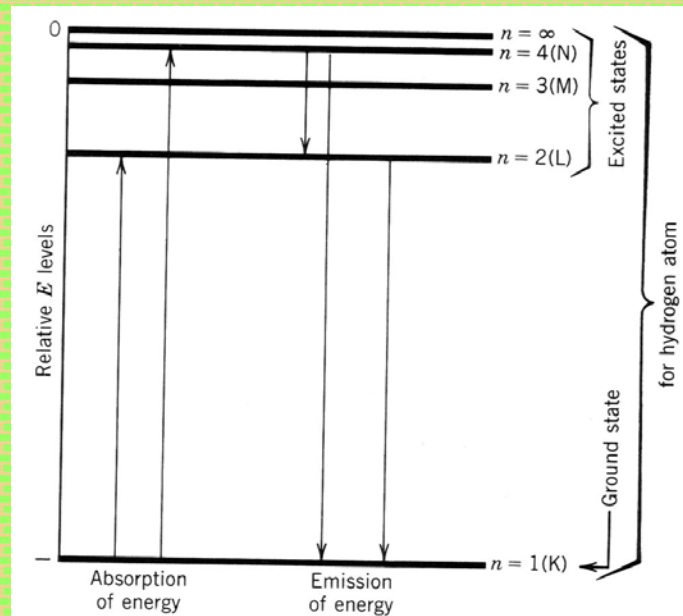


Bohrův model atomu

Pro energii emitovaného záření platí vztah

$$E = hc / \lambda.$$

V chemických prvcích s více než jedním elektronem jsou elektrony roztrženy do slupek označených n ($n = 1, n = 2, \dots$), kde n je hlavní kvantové číslo. Odpovídající slupky se označují K, L, M, atd.



Schrödingerův model atomu

Bohrův model atomu nedokáže vysvětlit řadu důležitých jevů. Nelze ho např. aplikovat na složitější atomy.

V roce 1923 fyzik Louis-Victor de Broglie demonstroval, že elektrony kromě svých vlastností částicových, mají i vlastnosti odpovídající vlnám. Vlnovou délku částice s hmotností m a rychlostí v , lze vyjádřit:

$$\lambda = h / mv.$$

Elektrony s jejich vlnovými vlastnostmi není možné přesně lokalizovat v určitém prostoru. Tato představa, vyjádřená principem neurčitosti, byla uvedena Wernerem Heisenbergem. Platí, že čím přesněji stanovíme polohu částice v prostoru, tím větší chyby se dopouštíme ve stanovení hybnosti a naopak.

Schrödingerův model atomu

V roce 1926 uvedl nový atomový model Erwin Schrödinger a vyjádřil ho jako *vlnovou rovnici*. V této rovnici je elektron popsán vlnovou funkcí a teoretický model je založen na kvantových vlastnostech energie.

V kvantové mechanice můžeme stav systému charakterizovat pomocí vlnové funkce $\Psi(x,y,z,t)$. Schrödingerova vlnová rovnice je základní rovnicí kvantové mechaniky a umožňuje stanovit vlnovou funkci libovolné mikročástice a její celkovou energii.

Zcela obecným tvarem je

$$\hat{H}\Psi = E\Psi,$$

Kde \hat{H} je tzv. Hamiltonův operátor, vyjadřující všeobecnou formu kinetické a potenciální energie systému.

Schrödingerův model atomu

Zjednodušeně vyjadřuje Schrödingerova rovnice pravděpodobnost přítomnosti elektronu v daný čas na daném místě vzhledem k hmotnosti a potenciální energii částice v tomtéž čase a místě.

Jedna z rozvinutých forem Schrödingerovy rovnice je následující:

$$\sigma^2\psi / \sigma x^2 + \sigma^2\psi / \sigma y^2 + \sigma^2\psi / \sigma z^2 + (8\pi^2m/h^2)(E-V)\psi = 0$$

kde ψ je vlnová funkce ve vztahu k osovým souřadnicím (x, y, z), m je hmotnost elektronu, E je celková energie elektronu, V je potenciální energie elektronu v určitém bodě a h je Planckova konstanta.

Schrödingerovu rovnici lze vyjádřit také:

$$\nabla^2\psi + (8\pi^2m/h^2)(E-V)\psi = 0,$$

kdy výraz $\nabla^2\psi$ nahrazuje komplikovanější výraz v první rovnici. Samotný výraz ∇^2 je tzv. Laplaceův operátor.

Schrödingerův model atomu

Schrödingerova rovnice je parciální diferenciální rovnice druhého řádu a je možné ji řešit jen v nejjednodušších případech. Pro složitější systémy je třeba použít určité aproximace a to i při využití současné výpočetní techniky.

Řešením Schrödingerovy rovnice je vlnová funkce Ψ a energie soustavy E . Funkce Ψ je komplexní veličinou a fyzikální význam má pouze kvadrát $|\Psi|^2$ označovaný jako hustota pravděpodobnosti výskytu částice.

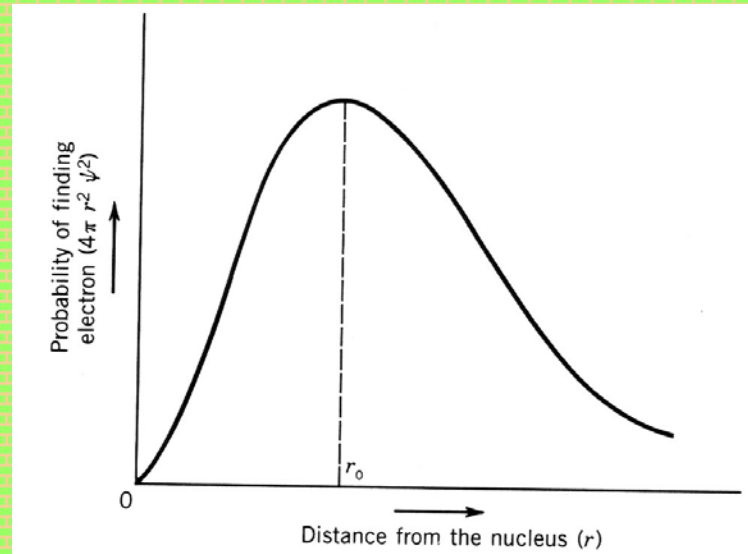
Obecně má Schrödingerova rovnice nekonečně řešení, pouze některá jsou však fyzikálně přijatelná. Řešením mohou být pouze určité hodnoty celkové energie.

Atomové orbitaly

Pro stanovení pozice elektronů v prostoru je potřeba znát vlnovou funkci, která jsou určeny třemi kvantovými čísly - hlavní kvantové číslo n , vedlejší kvantové číslo l a magnetické kvantové číslo m . Jsou jimi definovány tzv. **atomové orbitaly**.

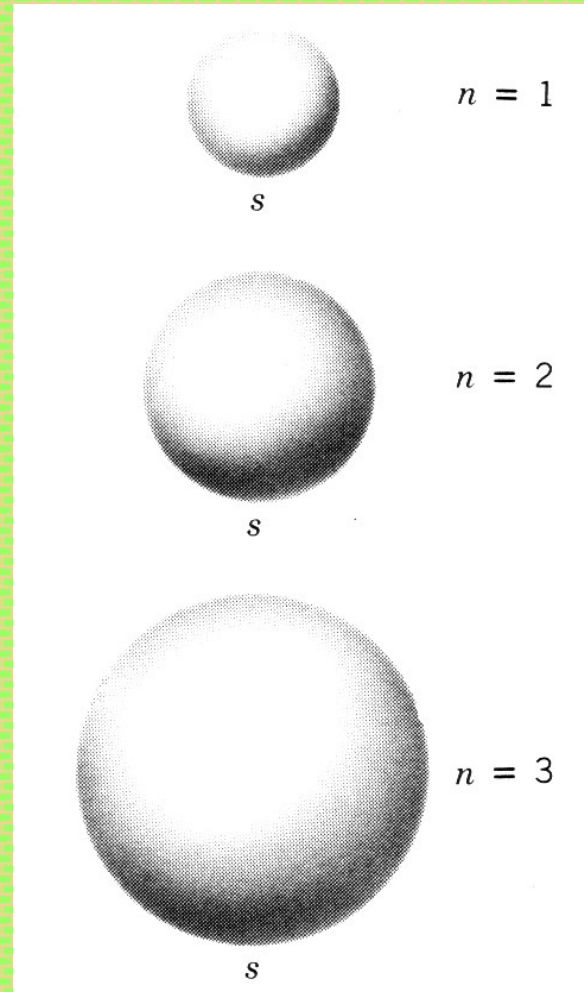
Hlavní kvantové číslo (n) je funkcí vzdálenosti elektronu od jádra. Pravděpodobnost přítomnosti elektronu ve vzdálenosti r od jádra je dána radiální částí vlnové funkce : $4\pi r^2 \psi^2$.

Pro s - orbital atomu vodíku platí následující obrázek.



Atomové orbitaly

Hlavní kvantové číslo odráží efektivní poloměr elektronového orbitalu a může nabývat pouze pozitivních celých hodnot od 1 do nekonečna. Zároveň se zde charakterizují energetické hladiny (vrstvy) v atomu. Podobně jako v Bohrově modelu $n = 1$ definuje K hladinu, $n = 2$ definuje L hladinu atd.



Atomové orbitaly

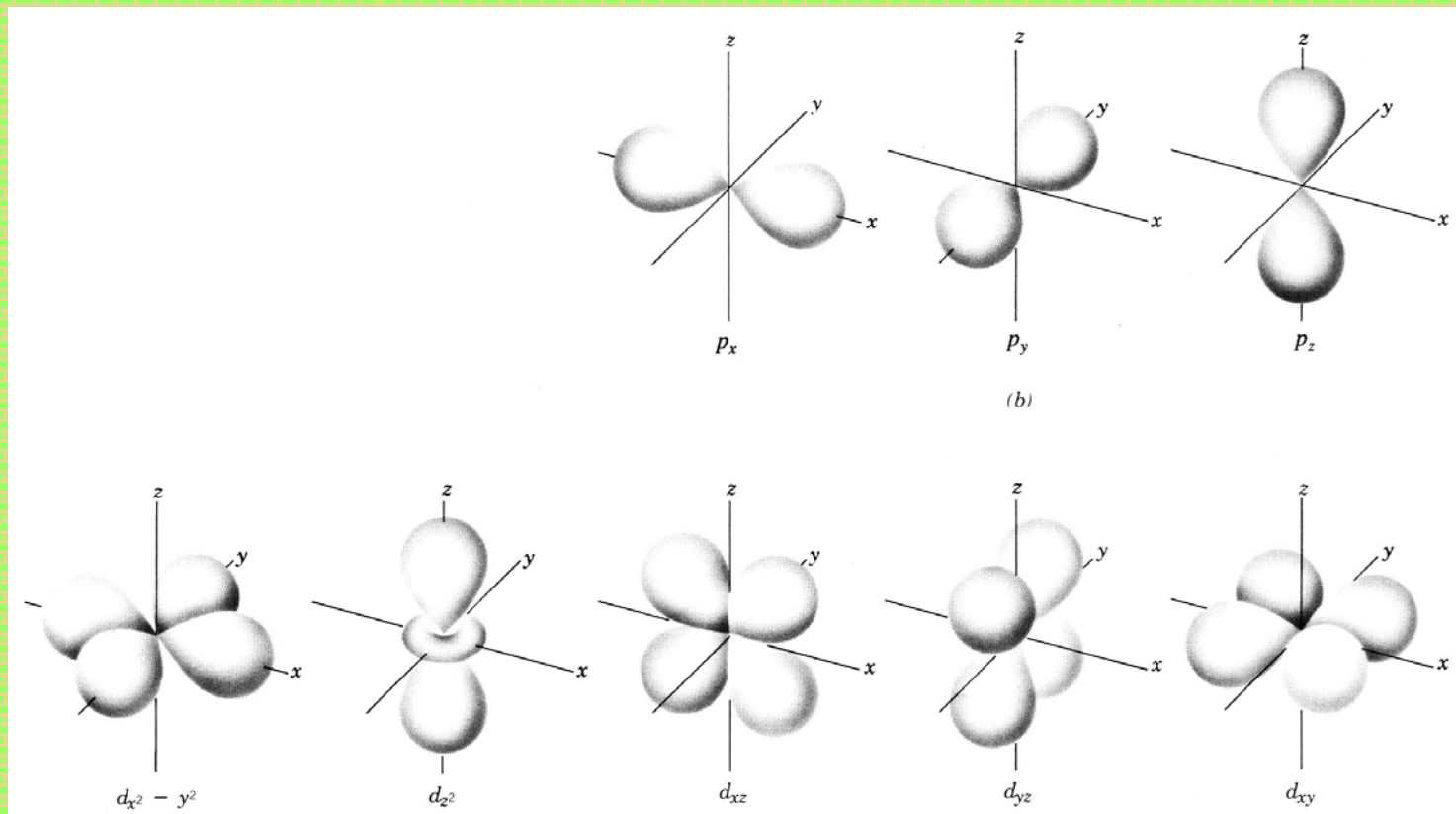
Vedlejší kvantové číslo (l) je definováno úhlovou částí vlnové funkce a určuje obecný tvar oblasti, ve které se elektron pohybuje a zároveň určitý stupeň jeho energie. Pro danou energetickou hladinu může l nabývat hodnot 0, 1, 2, ... $n - 1$.

Pro označení l hodnoty se používají písmena podle tohoto klíče: $l = 0$ (s); $l = 1$ (p); $l = 2$ (d); $l = 3$ (f). Tvar s - orbitalu je přibližně kulový, další orbitaly mají komplikovanější tvar.

Rozložení jednotlivých orbitalů v prostoru je určeno radiální a úhlovou částí vlnové funkce. Kvantová čísla n a l udávají počet uzlových ploch, na kterých vlnová funkce mění znaménko a pravděpodobnost výskytu elektronu je zde nulová.

Atomové orbitaly

Tvary atomových orbitalů definované vedlejším kvantovým číslem l pro vodíkový atom.



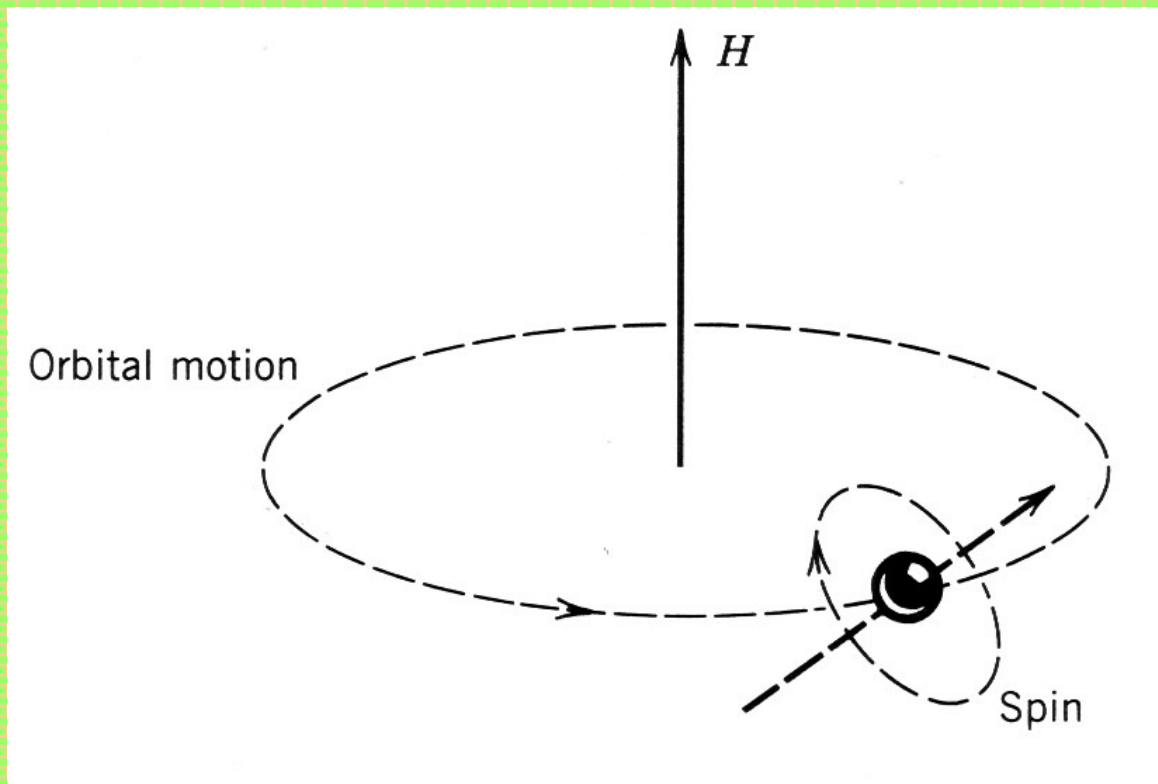
Atomové orbitaly

Magnetické kvantové číslo (m) vymezuje orientaci a tvar každého typu orbitalu. Má celočíselnou hodnotu v rozmezí hodnot $-l$ až $+l$.

K uvedeným třem kvantovým číslům, která jsou nezbytná k řešení vlnové rovnice, přibývá ještě čtvrté - *spinové kvantové číslo*. To definuje směr rotace elektronu v prostoru. Toto číslo nabývá hodnot $+1/2$ a $-1/2$.

Různé směry rotace se v textu nebo na obrázcích obvykle značí šipkami \uparrow nebo \downarrow . Dva elektrony spárované ve stejném orbitalu mají směr otáčení navzájem opačný - jejich magnetický moment se tak ruší.

Spinový pohyb elektronu na atomovém orbitalu, jehož výsledkem je směr magnetického pole H .



Pauliho vylučovací princip

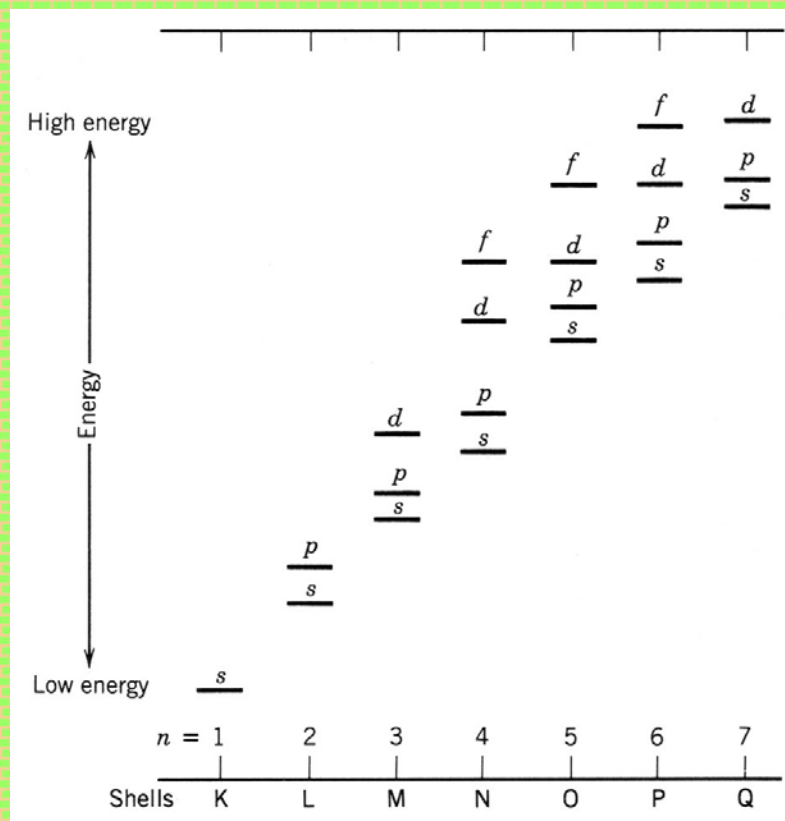
Existují jistá omezení v hodnotách kvantových čísel, která jsou definována Pauliho vylučovacím principem. Podle tohoto principu nemohou v atomu existovat dva elektrony, jejichž kvantová čísla budou stejná. Toto pravidlo omezuje počet elektronů v daném orbitalu na dva, s opačným spinovým kvantovým číslem – taková dvojice se pak označuje jako párové elektrony.

Shell and Main Energy Levels (n)	Energy Sublevels	Number of Orbitals		Maximum Number of Electrons	
K ($n = 1$)	1s ($l = 0$)	1	1	2	2
L ($n = 2$)	2s ($l = 0$)	1	4	2	8
	2p ($l = 1$)	3		6	
M ($n = 3$)	3s ($l = 0$)	1	9	2	18
	3p ($l = 1$)	3		6	
	3d ($l = 2$)	5		10	
N ($n = 4$)	4s ($l = 0$)	1	16	2	32
	4p ($l = 1$)	3		6	
	4d ($l = 2$)	5		10	
	4f ($l = 3$)	7		14	
O ($n = 5$)	5s ($l = 0$)	1	16	2	50*
	5p ($l = 1$)	3		6	
	5d ($l = 2$)	5		10	
	5f ($l = 3$)	7		14	
P ($n = 6$)	6s ($l = 0$)	1	5	2	72*
	6p ($l = 1$)	3		6	
	6d ($l = 2$)	5		10	
Q ($n = 7$)	7s ($l = 0$)	1		2	98*

*This number is not reached in naturally occurring atoms.

Výstavbový princip

Jako výstavbový princip se označuje myšlený postup obsazování atomů 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. Symbolika používaná pro vyjádření elektronové konfigurace atomu je taková, že symbol každého orbitalu má exponent, který označuje počet elektronů přítomných v orbitalu. Symbolika pro atom křemíku ($Z = 14$) je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.



Hundovo pravidlo

Energie orbitalů vzrůstá se vzrůstem hodnoty protonového čísla Z . Větší náboj jádra silněji přitahuje elektrony. Elektrony z vnitřních slupek mohou do určité míry stínit náboj jádra vzhledem k elektronům ve vnějších orbitalech.

Obecně lze říci, že v rámci vrstvy s určitým hlavním kvantovým číslem vzrůstá energie orbitalů v pořadí s, p, d, f . Tak, jak se zvyšuje atomové číslo, energetické hladiny jednotlivých orbitalů klesají a míra poklesu je pro jednotlivé orbitály různá. U středních atomových čísel dochází díky mezielektronové interakci ke křížení a odchýlkám v hodnotě energií atomových orbitalů. Např. pro $Z = 19$ a 20 leží hladina $4s$ pod hladinou $3d$, ale u $Z = 21$ je tomu naopak.

Pravidla pro obsazování elektronů do orbitalů s degenerovanou energetickou hladinou platí Hundovo pravidlo. V atomu v základním stavu obsazují elektrony degenerované orbitály tak, že dříve než začnou vznikat párové elektrony, je co nejvíce orbitalů obsazeno jedním elektronem.

Rozdělení prvků podle elektronové konfigurace

Periodická tabulka prvků je organizována tak, že vertikální sloupce obsahují atomy, v jejichž vnější slupce je stejný počet elektronů, který odpovídá římskému číslu sloupce. Např. prvky v prvním sloupci IA ($Z = 1, 3, 11, 19, 37, 55, 87$) mají ve valenčním s-orbitalu pouze jeden elektron.

Horizontální řady, číslované 1, 2, .. 7, jsou ekvivalentní slupkám K, L, M, V pořadí zleva doprava je vnější slupka (valenční sféra) postupně zaplňována, počínaje s - orbitalem a dále p - orbital atd. Atomy se $Z = 21 - 30$ (4. řada), $Z = 39 - 48$ (5. řada) a $Z = 57 - 80$ (6. řada) jsou označovány jako přechodné (tranzitní) prvky, protože orbitalové elektrony, přítomné od vápníku ($Z = 20$) v nadbytku, zaplňují vnitřní slupky.

Na základě elektronové konfigurace se atomy v základním stavu dělí do skupin.

Vzácné plyny jsou atomy, které mají ve všech orbitalech úplný počet elektronů. Nepřechodné prvky jsou atomy, které mají vnitřní orbitály beze zbytku zaplněné a obsazují se pouze s- a p-orbitály n-té vrstvy. Konfigurace vnějších vrstev je pak od $(ns)^1$ po $(ns)^2(np)^5$.

Rozdělení prvků podle elektronové konfigurace

Přechodné prvky jsou atomy, které mají po určitou n-tou vrstvu obsazené s-orbitaly a od vrstvy n-1 obsazují i d-orbitaly. Celkem jsou čtyři řady přechodných prvků, které obsazují 3d (první prvek Sc), 4d (Y), 5d (La) a 6d (Ac) orbitaly.

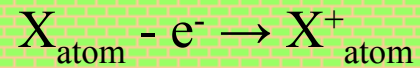
Vnitřně přechodné prvky jsou atomy, které mají tři od jádra nejvzdálenější vrstvy zcela obsazené a obsazují f-orbitaly vrstvy n-2. Obsazují se orbitaly 4f (lantanoidy) a 5f (aktinoidy). Obecné vyjádření elektronové konfigurace těchto prvků je $((n-2)f)^{1-14}((n-1)s)^2 ((n-1)p)^6((n-1)d)^{0-1}(ns)^2$.

Základní chemické vlastnosti prvků, které jsou závislé na vnějších (valenčních) elektronech a tyto jsou dostupné pro chemické vazby.

Ionty , vnik ionu

Prvky, které elektron darují se označují jako kovy a ty, které elektron přijímají, jako nekovy.

Pokud atom odevzdá jeden nebo více elektronů, vzniká kation, pokud jeden nebo více elektronů přijme, vznikne anion podle schématu:



Aby mohli podobné procesy probíhat, je zapotřebí určité množství energie.

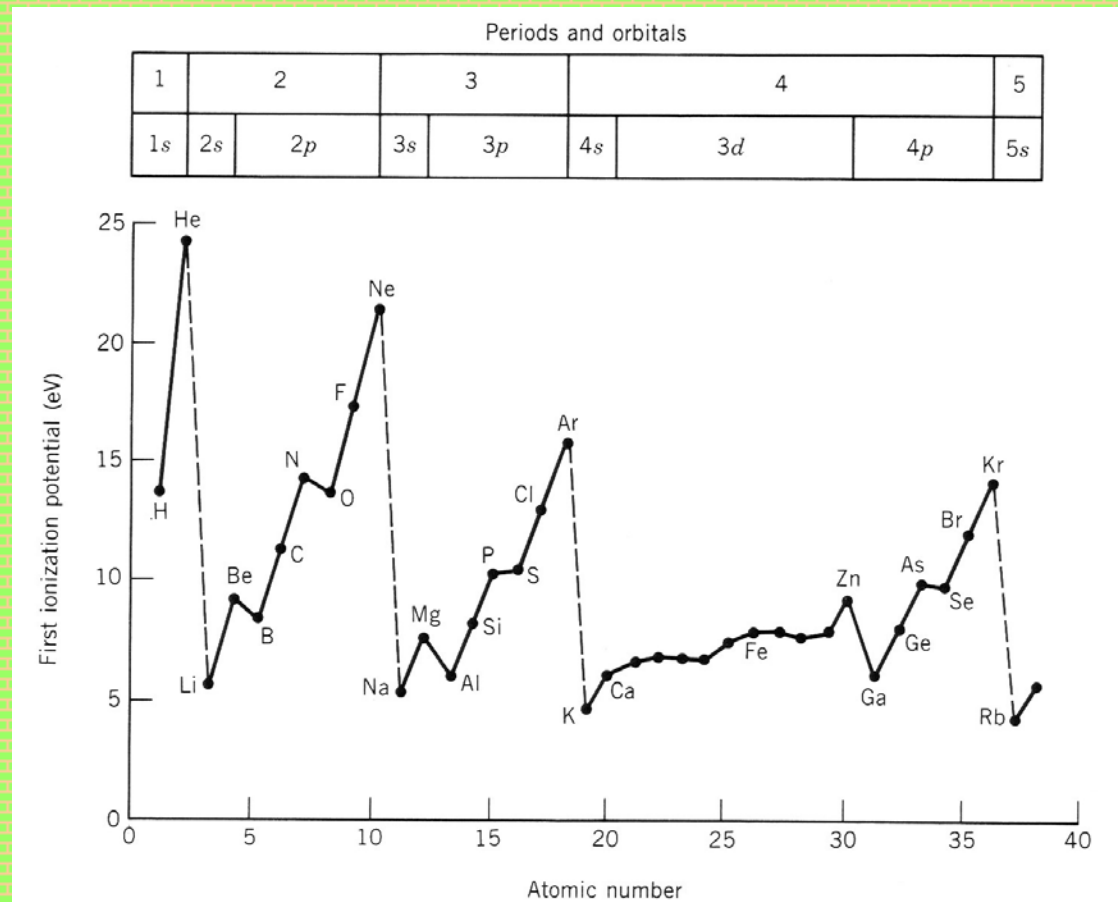
Ionizační energie

Energie, potřebná k uvolnění nejslaběji vázaného elektronu z neutrálního atomu v plynném stavu, je označována jako první ionizační energie. Hodnota ionizační energie vzrůstá s atomovým číslem v rámci každé periody. Nejvyšší hodnoty najdeme u vzácných plynů (He, Ne, Ar, Kr), naopak nejnižší hodnoty této první ionizační energie mají alkalické kovy (Li, Na, K, Rb).

Druhá ionizační energie (resp. třetí atd.) vyjadřuje energii potřebnou k vyjmutí každého dalšího elektronu z atomového obalu a je mnohem vyšší než hodnota první ionizační energie.

Ionizační energie

Prvky v prvním sloupci (Li, Na, K, ...) snadno ztrácejí jeden valenční elektron. Výsledkem je vznik jednomocného kationu Li^+ , Na^+ atd. Prvky druhého sloupce II (Be, Mg, Ca, ...) mají hodnoty ionizačních energií, které umožňují vznik dvojmocných kationů Be^{+2} , Mg^{+2} atd.



Elektronová afinita

Elektronová afinita charakterizuje energii, která je spjata s tvorbou anionu. Je to energie uvolněná při vzniku anionu z atomu v plynném stavu. Obecně mají vysokou elektronovou afinitu atomy s elektronovou konfigurací s^2p^5 , které při přijetí elektronu dosáhnou stabilní konfigurace některého ze vzácných plynů.

Elektronegativita

Podle ionizační energie lze usuzovat na chemické vlastnosti prvku, což Linus Pauling rozpracoval v pojmu *elektronegativita*. Je to vlastně míra schopnosti atomu přitahovat elektrony do své vnější slupky. Tato schopnost se označuje bezrozměrným číslem, které se vypočte z vazebné síly mezi atomy v molekule. Prvky s nízkou elektronegativitou jsou dárci elektronu, zatímco prvky s vysokou hodnotou elektronegativity jsou příjemci elektronu.

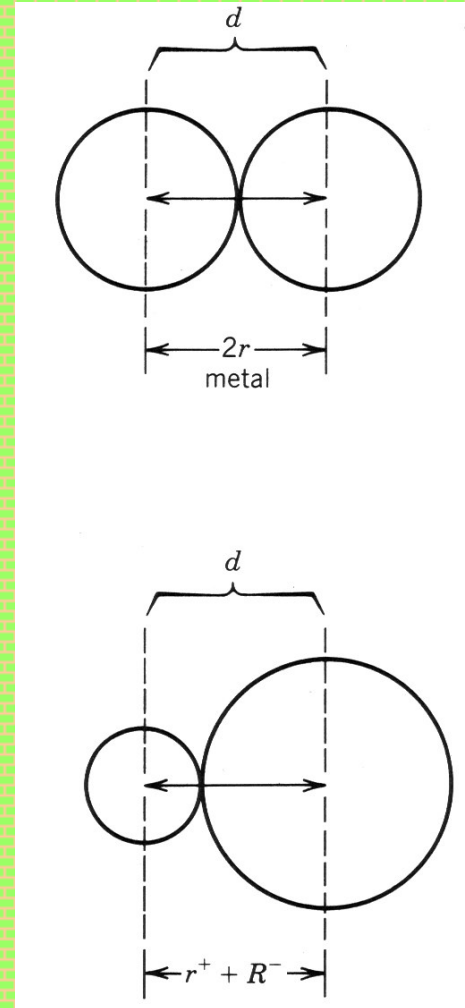
Pojem elektronegativity slouží k odhadu polarizace a tím typu vazby mezi dvěma rozdílnými atomy. Prvky s velmi rozdílnými hodnotami elektronegativity mají tendenci vytvářet převážně iontové vazby, zatímco prvky s podobnou elektronegativitou tvoří vazby převážně kovalentní.

Atomový a iontový poloměr

Atomový poloměr se definuje jako poloměr maximální hustoty náboje nejvnějšnější orbitalové slupky atomu.

Efektivní poloměr atomu nebo ionu však závisí na:

- typu a počtu okolních atomů nebo iontů (koordinaci) a
- na náboji atomu nebo ionu.



Atomový a iontový poloměr

V iontových krystalech je vzájemná vzdálenost součtem iontových poloměrů kationu a anionu. Tato vzdálenost je určena elektrostatickými silami. Elektrostatické síly jsou přímo úměrné součinu nábojů a nepřímo úměrné čtverci vzdáleností středů iontů. To se uvádí jako Coulombův zákon:

$$F = k [(q^+) (q^-) / d^2],$$

kde F je přitažlivá síla mezi opačně nabitými ionty, q^+ a q^- jsou náboje iontů, d je vzdálenost mezi nimi a k je konstanta úměrnosti. Sílu obvykle vyjadřujeme pomocí energie E .

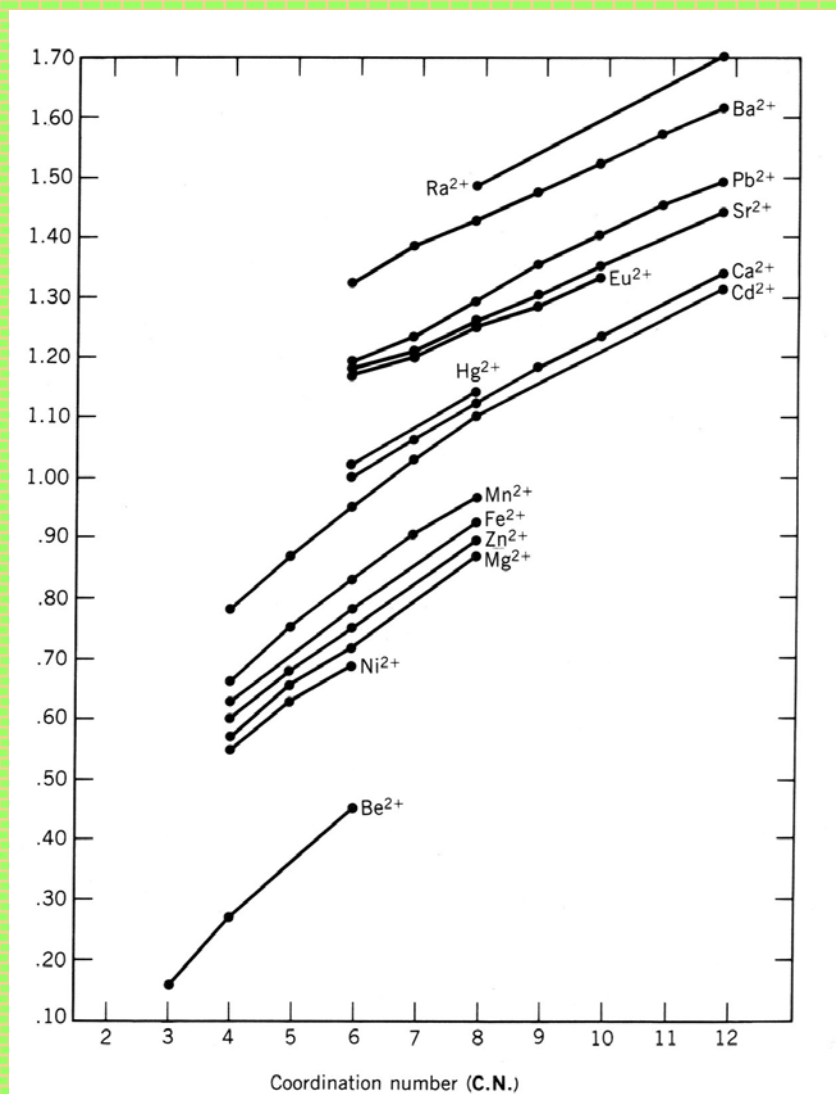
Atomový a ionový poloměr

Pokud je iontový poloměr jednoho z iontů znám z předchozích experimentů nebo měření, lze získat i poloměr druhého ionu. Iontový poloměr každého ionu však nemusí být stálý a může se měnit od struktury ke struktuře. To bývá zpravidla způsobeno změnou typu vazby nebo změnou koordinačního čísla.

Je známa závislost poloměru iontů na koordinačním čísle. Např. iontový poloměr O^{2-} v závislosti na koordinačním čísle se pohybuje od 1,35 Å pro 2-četnou koordinaci až po 1,45 Å pro 8-četnou koordinaci. V této souvislosti se často používá termín efektivní iontový poloměr, protože uváděná data byla získána z velkého množství přesně proměřených struktur.

Atomový a ionový poloměr

Rovněž pro kationy platí vztah mezi iontovým poloměrem a koordinačním číslem. Např. poloměr ionu K^+ může být 1,38 Å (6-četná koordinace), 1,51 Å (8-četná koordinace) a 1,59 Å (10-četná koordinace).



Atomový a iontový poloměr

Iontový poloměr kationu je v porovnání s atomem v základním stavu značně menší. Na druhé straně anion má hodnotu iontového poloměru vyšší než atom prvku v základním stavu.

Pravidelné změny v iontovém poloměru se odrážejí i v uspořádání prvků v periodické tabulce. Pro prvky jednoho sloupce vzrůstá iontový poloměr se vzrůstem atomového čísla. Např. ve sloupci II je nejmenší ion Be^{+2} (0,16 Å až 0,45 Å podle koordinace), zatímco největší rozměry má poslední prvek Ba^{+2} (1,35 - 1,61 Å podle koordinace).

Výjimku z tohoto pravidla můžeme najít u lantanoidů, kde trojmocné ionty zmenšují svůj poloměr s růstem atomového čísla, např. La^{+3} ($Z = 57$) má poloměr 1,16 Å a Lu^{+3} ($Z = 71$) má poloměr 0,98 Å (při stejné koordinaci).

Atomový a ionový poloměr

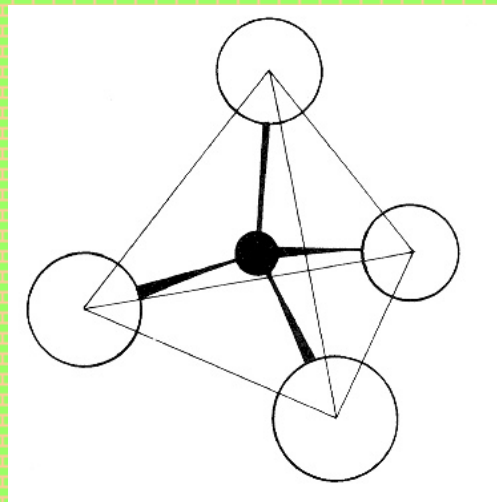
Pro kationy se stejnou elektronovou strukturou klesá iontový poloměr se vzrůstem náboje. Vezmeme-li např. kovové prvky 3. periody v 6-četné koordinaci, je poloměr Na^+ 1,02 Å a poloměr P^{+5} 0,38 Å.

Pro prvek který existuje v několika valencích platí, že čím vyšší je pozitivní náboj, tím menší je poloměr daného ionu. Příkladem je $\text{Mn}^{+2} = 0,83 \text{ Å}$, $\text{Mn}^{+3} = 0,65 \text{ Å}$, $\text{Mn}^{+4} = 0,53 \text{ Å}$.

Při kolísání rozměrů atomů a iontů jako funkce koordinačního čísla a typu vazby, mohou existovat i významné změny ve tvaru některých atomů či iontů. Některé deformace tvaru mohou doprovázet zvětšení iontů - tento efekt je obecně označován jako polarizace a má velký význam v krystalových strukturách. Pokud je tvar a rozměr silně ovlivněn strukturou okolí, říkáme že ion má vysokou polaritu.

Koordinace iontů

Pokud opačně nabité ionty tvoří krystalovou strukturu, ve které převažují elektrostatické vazebné síly, každý ion má tendenci obklopit se tolika ionty opačného znaménka, kolik dovolí prostor. Koordinující se ionty jsou seskupeny kolem centrálního ionu tak, že jejich střed leží ve vrcholech myšleného koordinačního polyedru. Ve stabilní krystalové struktuře leží každý kation v přibližném středu koordinačního polyedru anionů.



Koordinační číslo

Počet nejbližších atomů (iontů) v okolí centrálního atomu nebo ionu se označuje jako jeho **koordinační číslo** a polyedr tvořený spojnici jeho nejbližších sousedů je **koordinační polyedr**.

Celkový počet iontů všech druhů ve stabilní iontové struktuře musí být takový, že krystal navenek zachovává elektrickou neutralitu.

Každý ion ve struktuře ovlivňuje v určitém rozsahu jiné ionty; nejsilnější vazby existují mezi nejbližšími ionty. Říkáme, že tvoří první koordinační slupku. Geometrické uspořádání této slupky je funkcí relativní velikosti koordinačních iontů.

Uspořádání iontů v prostoru

Základní představa o krystalových strukturách vychází z principu „kulového uspořádání“.

Goldschmidt a Laves shrnuli tento princip do tří pravidel:

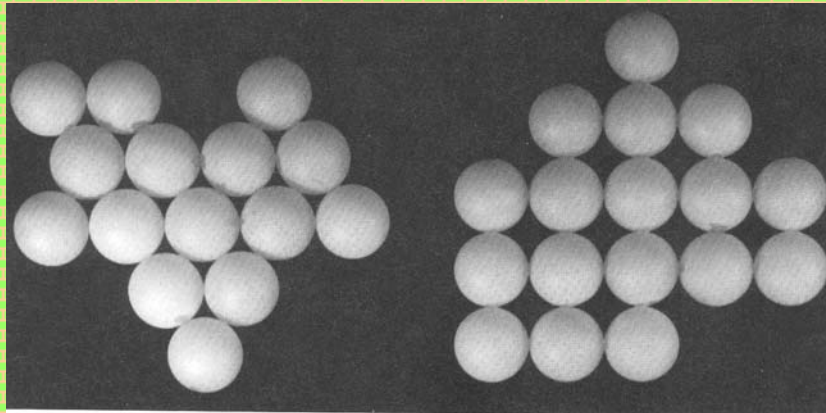
- 1) Princip nejtěsnějšího uspořádání
- 2) Princip symetrie
- 3) Princip interakce

Uvedená pravidla platí především pro kovové a iontové sloučeniny. Ostatní typy struktur vykazují menší či větší odchylky od těchto principů.

Uspořádání atomů v rovině

Pokusíme-li se uspořádat atomy stejné velikosti v rovině xy co možná nejtěsněji, dojdeme pouze k jediné možnosti, jak maximálně využít danou plochu. Každý atom je v kontaktu se šesti okolními atomy v hexagonálním nejtěsnějším uspořádání.

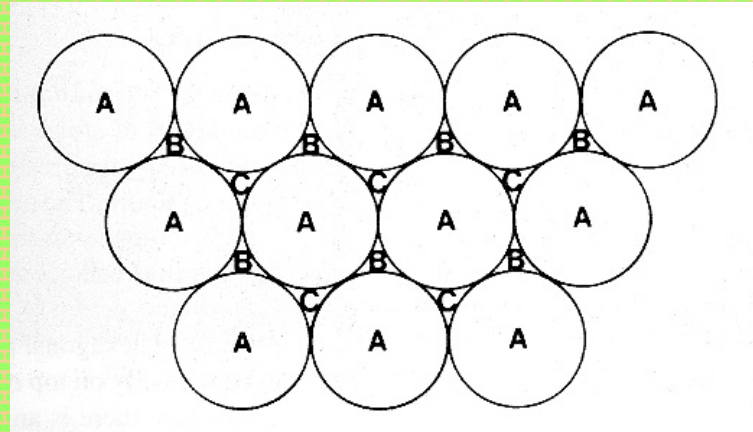
Jiná uspořádání nevyužijí plochu maximálně a mezi atomy vzniknou větší dutiny - **intersticiály**.



Uspořádání atomů v prostoru

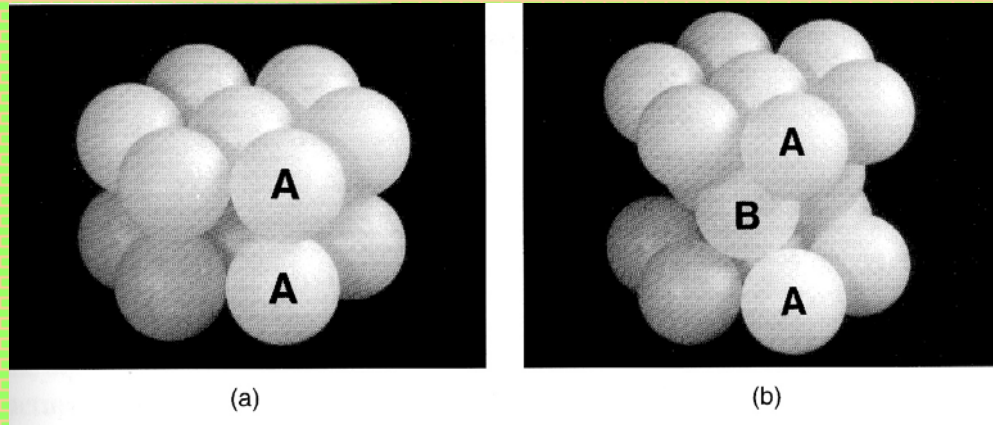
Při uspořádání atomů v prostoru je nejjednodušší cestou klást jednotlivé vrstvy tak, že středy atomů jsou přímo nad sebou. Taková hexagonální struktura nemá žádný konkrétní příklad, protože v reálných strukturách mají atomy horní vrstvy tendenci obsazovat prostory nad dutinami první vrstvy.

Klademe-li třetí vrstvu nad druhou máme v zásadě dvě možnosti: atomy třetí vrstvy leží nad atomy vrstvy první nebo leží nad jiným typem dutin první vrstvy.



hcp struktura

V případě, že třetí vrstva atomů je ve stejné poloze jako první A vrstva, opakovaním sekvence ABABAB... vzniká struktura hexagonálního nejtěsnějšího uspořádání (hcp struktura). Zaplnění prostoru atomy je ze 74%.

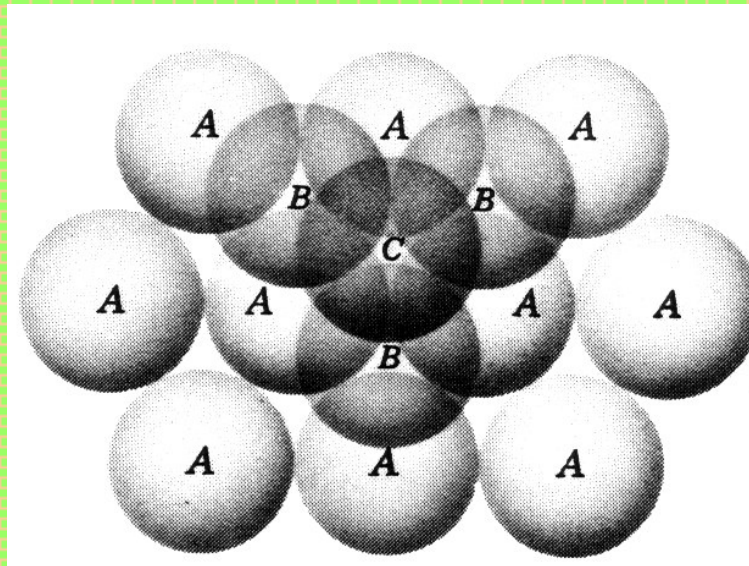


Základní buňka jednoduché hexagonální (a) a hcp (b) struktury

ccp struktura

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 (ccp).

Totéž je označení fcc (face centered cubic). Struktura bcc (body centered cubic) vyplňuje prostor pouze ze 68 %.



hcp a ccp přechody

Pro symetrii nejtěsnějšího uspořádání atomů v prostoru je rozhodující klad vrstev. Dvojvrstevný model je typický pro hcp strukturu, trojvrstevný pro ccp strukturu.

V hcp struktuře existuje otevřený „kanál“ kolmý k vrstvám, procházející přes propojené C dutiny. V ccp struktuře tento kanál není.

V reálných strukturách může docházet běžně k jevu, který označujeme jako chyba v kladu vrstev. Díky těmto chybám lze sledovat vzájemné transformace obou struktur. V některých strukturách je kombinace hcp a ccp struktury periodická, např. v americiu je klad ABACABAC...

Uspořádání atomů nestejných rozměrů

Koordinace nestejně velkých atomů v prostoru je z větší části závislá na jejich relativní velikosti.

Relativní velikost atomů (iontů) se obecně vyjadřuje jako poměr poloměrů $R_A : R_X$, kde R_A je poloměr kationu a R_X je poloměr anionu. Jako příklad uveďme halit:

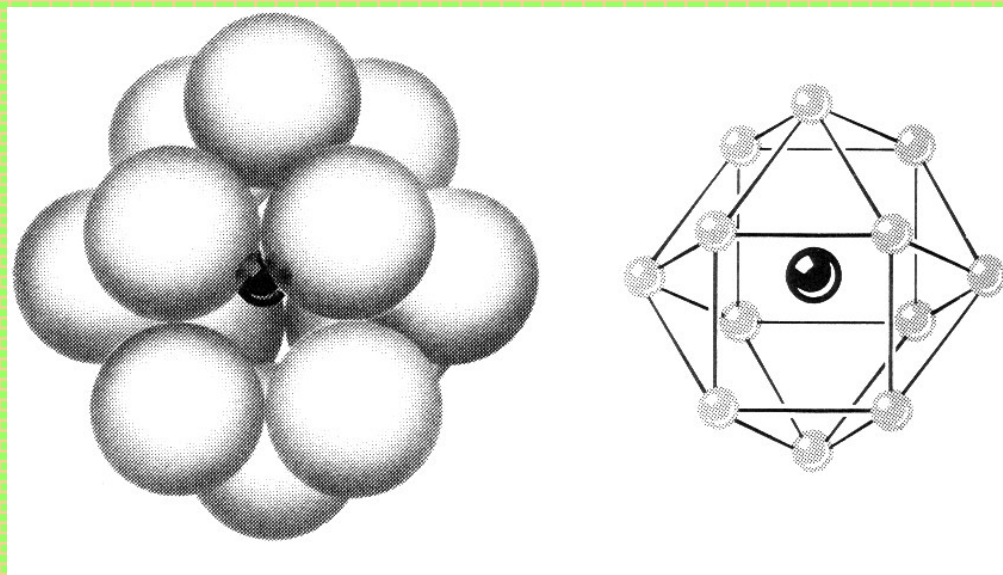
$$R_{\text{Na}^+} = 1,02 \text{ \AA} \qquad R_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}$$

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

Pokud jsou dva ionty stejného rozměru, poměr je 1.

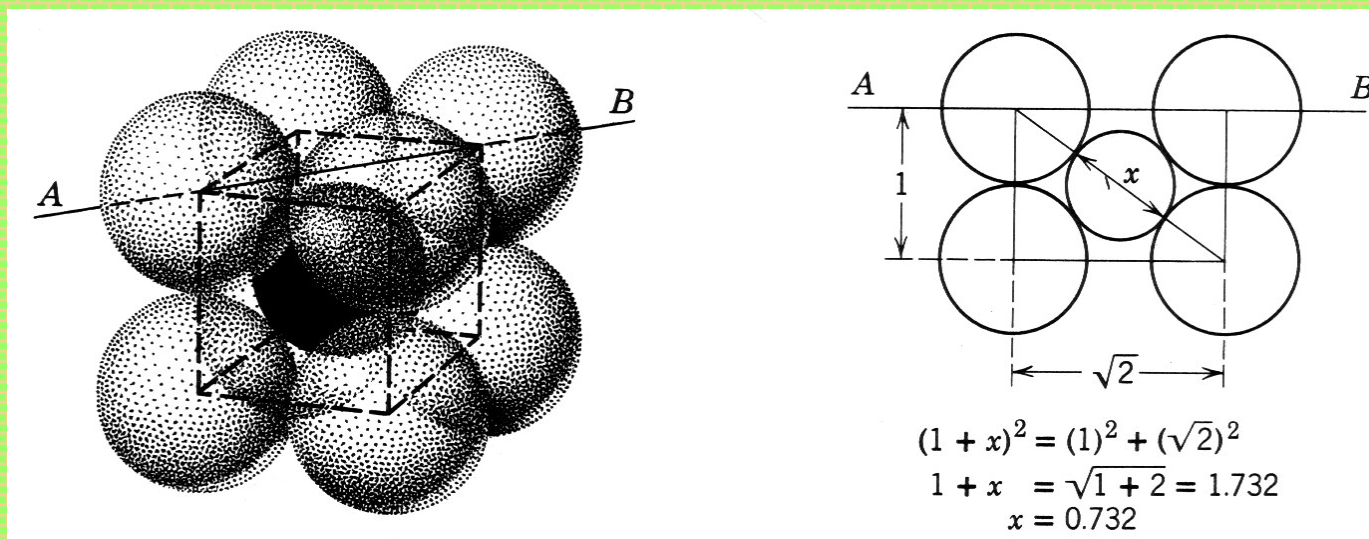
Tvary koordinačních polyedrů

Při prostorovém uspořádání stejně velkých iontů je poměr jejich poloměrů kation - anion roven 1. Koordinační číslo je 12 a koordinační polyedr má tvar dvanáctistěny.



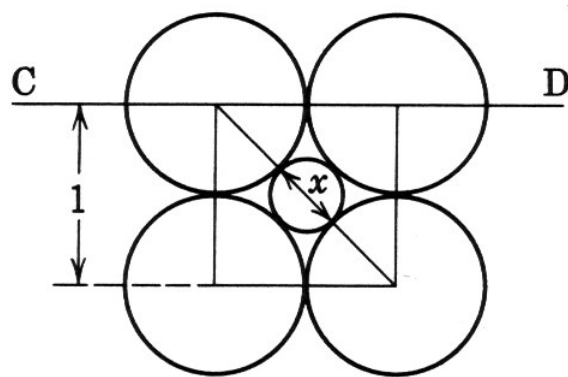
Tvary koordinačních polyedrů

U koordinačního polyedru ve tvaru krychle lze vypočítat limitní hodnotu poměru poloměrů pro koordinační číslo 8. Označme poloměr anionu jako jednotkový potom minimální poloměr kationu je 0,732. Pro kubickou (8-četnou) koordinaci je vypočtený stabilní poměr poloměrů kation - anion mezi 0,732 a 1.

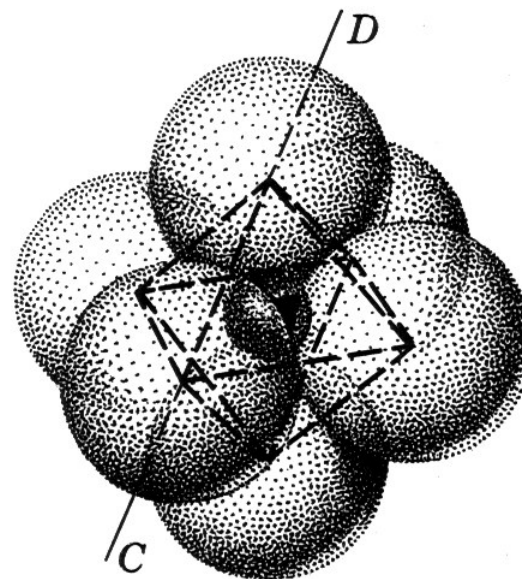


Tvary koordinačních polyedrů

Pro hodnoty poměru poloměrů kation - anion menší než 0,732 je stabilnější 6-četná (**oktaedrická**) koordinace, ve které leží centrální kation mezi 6 aniony, které tvoří svými středy oktaedr. Oktaedrická koordinace je stabilní, pokud je poměr poloměrů mezi 0,732 a 0,414.

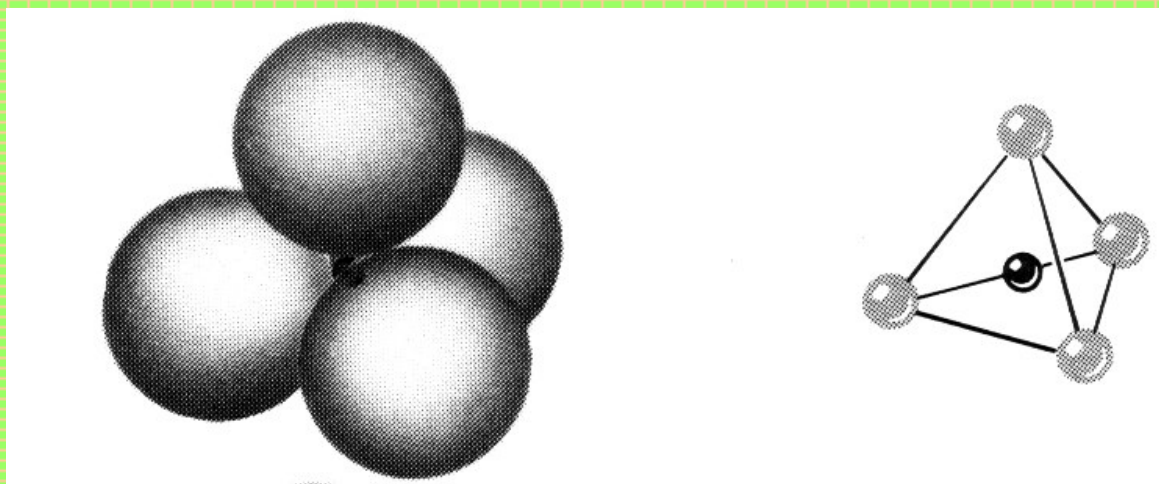


$$\begin{aligned}(1 + x)^2 &= (1)^2 + (1)^2 \\ 1 + x &= \sqrt{2} = 1.414 \\ x &= 0.414\end{aligned}$$



Tvary koordinačních polyedrů

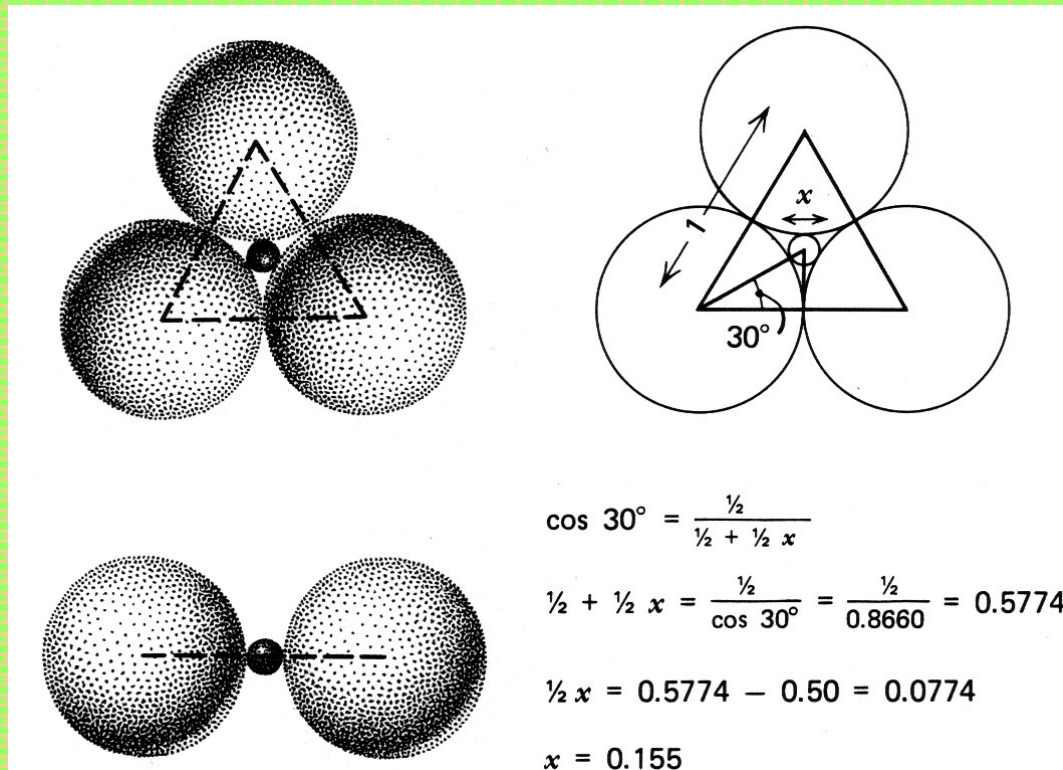
Při hodnotách poměru poloměrů pod 0,414 není 6-četná koordinace tak stabilní jako 4-četná koordinace. V této koordinaci leží centrální kation ve středu pomyslného tetraedru anionů. Běžně se tato koordinace označuje jako **tetraedrická**. Dolní mez stability této koordinace je hodnota poměru poloměrů 0,225.



Tvary koordinačních polyedrů

Trojúhelníková koordinace je 3-četná koordinace s poměry poloměrů kation - anion mezi 0,225 a 0,155.

Lineární nebo 2-četná koordinace je v iontových krystalech poměrně vzácná.



Tvary koordinačních polyedrů

Výše uvedené koordinace a jim odpovídající poměry poloměrů kation – anion platí pro převážně iontové sloučeniny. Pokud vazba ve struktuře není převážně iontová, nelze s jistotou použít poměru iontových poloměrů k určení koordinace.

Existují také 5-, 7-, 9- a 10-četné koordinace, které jsou možné v komplexních strukturách, kde aniony nejsou v nejtěsnějším uspořádání. Koordinacionní polyedry nejsou v těchto případech pravidelná geometrická tělesa.

Na základě experimentálního určování struktur lze tvrdit, že koordinační polyedry jsou většinou deformovány.

Paulingova pravidla

Každý ion má i tendenci se v rámci struktury seskupovat a to tak, že kationy jsou co možná nejdál od sebe v souhlase s koordinací anionů a výsledkem je elektrická neutralita.

Pokud kationy sdílí anion mezi sebou, jsou od sebe tak daleko jak jen je to možné. Pokud je kation obklopen koordináčním polyedrem, jsou tyto polyedry navzájem propojeny rohy, hranami nebo plochami.

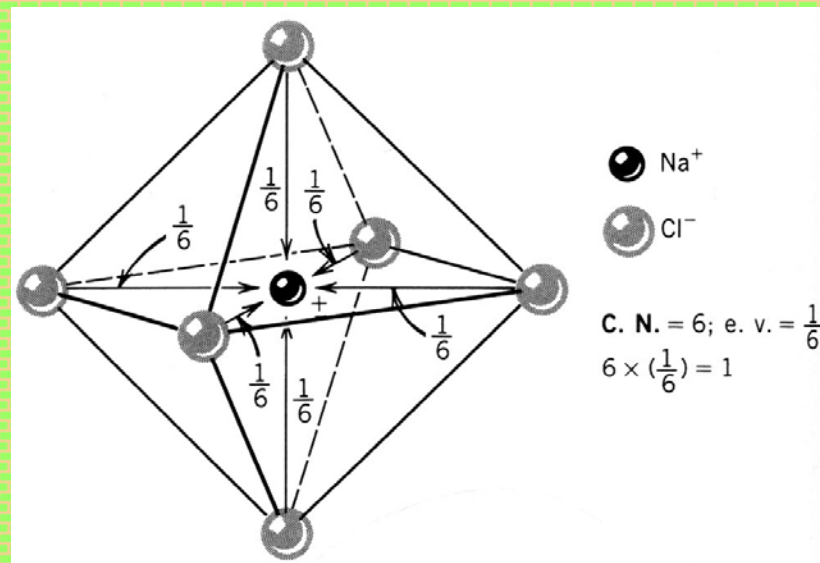
Vztahy mezi kationy a aniony v *iontových* strukturách definují Paulingova pravidla.

1. pravidlo (pravidlo maximální symetrie)

Koordinační polyedr anionů se tvoří kolem kationu, vzdálenost anion - kation je určena součtem iontových poloměrů a koordinační číslo kationu je definováno poměrem poloměrů kation – anion a poměrem nábojů iontů.

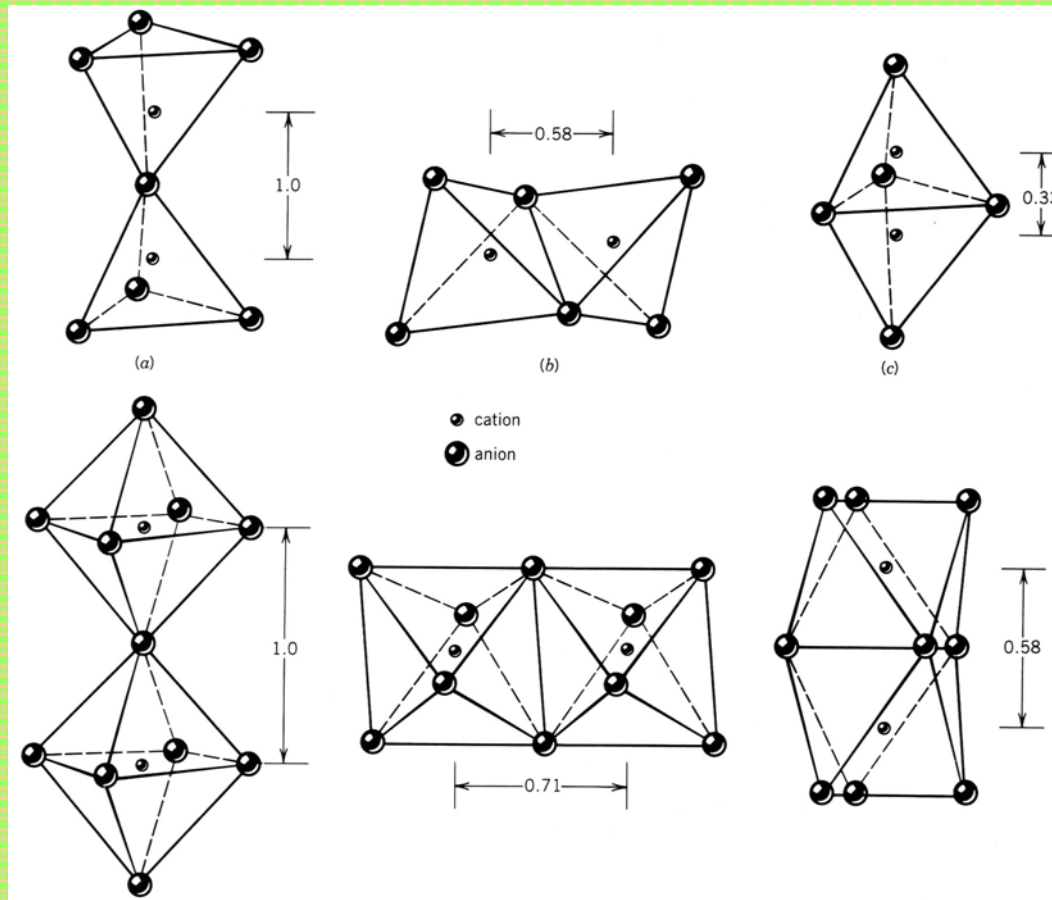
2. pravidlo (pravidlo elektroneutrality)

Ve stabilních krystalových strukturách je celková „pevnost“ valenčních vazeb, které sahají k okolním anionům, rovna náboji anionu. „Pevnost“ elektrostatické vazby lze definovat jako náboj ionu dělený koordinačním číslem; výsledné číslo se také označuje jako elektrostatické mocenství. Krystaly, ve kterých mají všechny vazby stejnou pevnost se označují jako izodesmické.



3. pravidlo

Existence společných hran nebo stěn dvou polyedrů snižuje celkovou stabilitu struktury. Tento efekt je větší pro velké kationy s vysokou valencí a nízkým koordinačním číslem a také v případech, kdy se poměr iontů blíží dolnímu limitu stability koordinačních polyedrů.

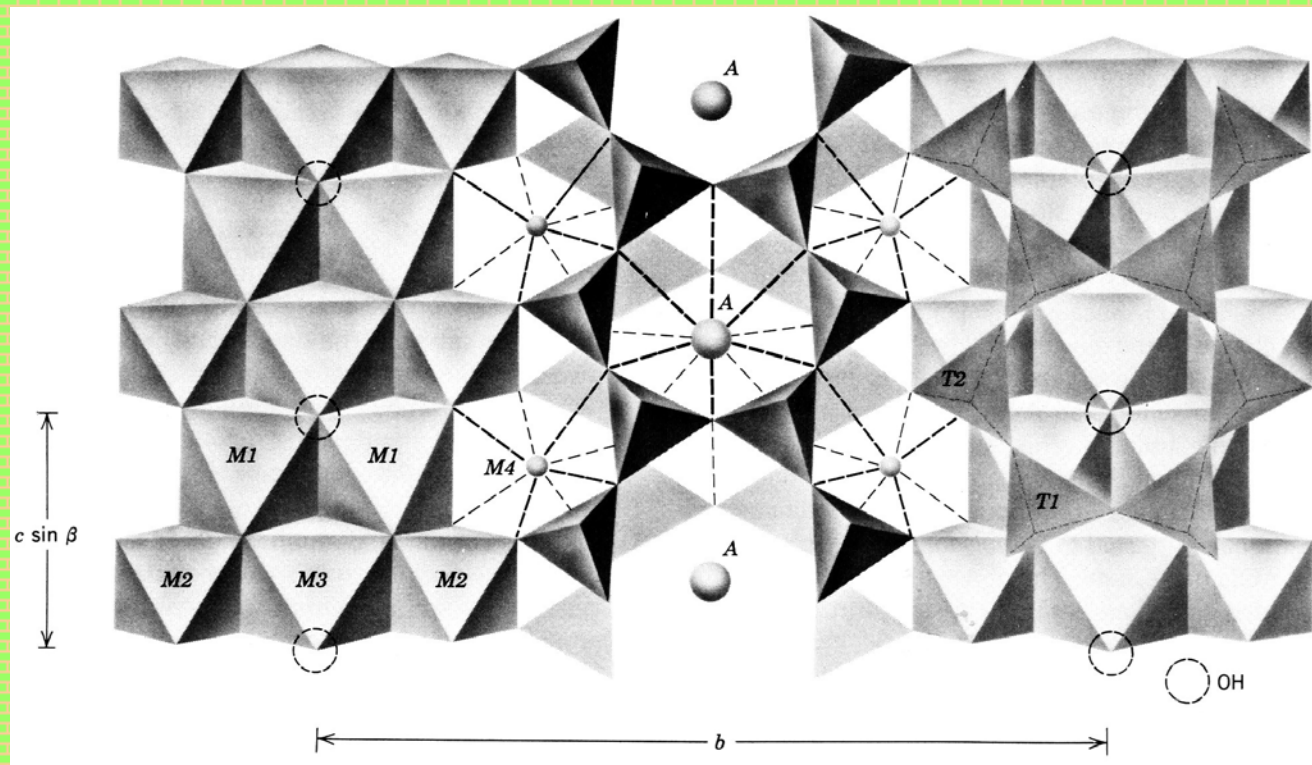


4. pravidlo (pravidlo vzájemného působení silných kationů)

V krystalech s různými kationy, které mají vysokou valenci a nízké koordinační číslo, je tendence nesdílet navzájem prvky polyedrů.

5. pravidlo (pravidlo úspornosti)

Počet druhů základních stavebních jednotek v krystalu bývá co nejmenší, obvykle jen několik rozdílných typů kationtových a aniontových pozic.



Vazebné síly a chemické vazby

Síly, které vážou částice (atomy, ionty, molekuly) v krystalických látkách, mají elektrický charakter, síly magnetické se uplatňují jen zanedbatelně.

Chemická vazba je interakce dvou nebo více atomů, která podmiňuje existenci víceatomových soustav.

Elektrostatické síly (chemické vazby) se zpravidla rozdělují do čtyř typů: iontové, kovalentní, kovové a vodíkovým můstkem.

Chemické vazby

Chemickou vazbu je třeba odlišit od jiných druhů interakcí jako jsou např. mezimolekulové síly. Chemická vazba je taková interakce, která je spojená s přestavbou elektronových obalů zúčastněných atomů.

Při vzniku chemické vazby dochází ke změnám v potenciálních a kinetických energiích elektronů.

Důležitou podmínkou vzniku vazby je, aby nová soustava měla nižší vnitřní energii než je součet energií původně zúčastněných částic.

Pro jednoduchou charakterizaci vazebních poměrů atomů ve sloučenině je stanoven pojem **vaznost**. Ta je definována jako počet společných elektronových párů, kterými je daný atom vázán s jinými atomy.

Energie a délka chemické vazby

Energie vazby je jednou z charakteristik pevnosti vazby mezi dvěma atomy. Udává se zpravidla v $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ nebo eV (na jednu vazbu).

Vzdálenost mezi jádry dvou atomů, vázaných kovalentní vazbou, se označuje jako **délka vazby**. Udává se dříve v Å , nověji v 10^{-10} m (100 pm). Vazebná délka se mění při změně násobnosti vazby a má na ni vliv i stupeň polarizace vazby.

Kovalentně vázané atomy vibrují kolem svých rovnovážných poloh a tato vibrace se projevuje absorpcí elektromagnetického záření v infračervené oblasti.

Kovalentní vazba

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, takže sdílením čtyř elektronů může dosáhnout konfigurace neonu.

Sdílení elektronů - kovalentní vazba - je nejsilnější z chemických vazeb.

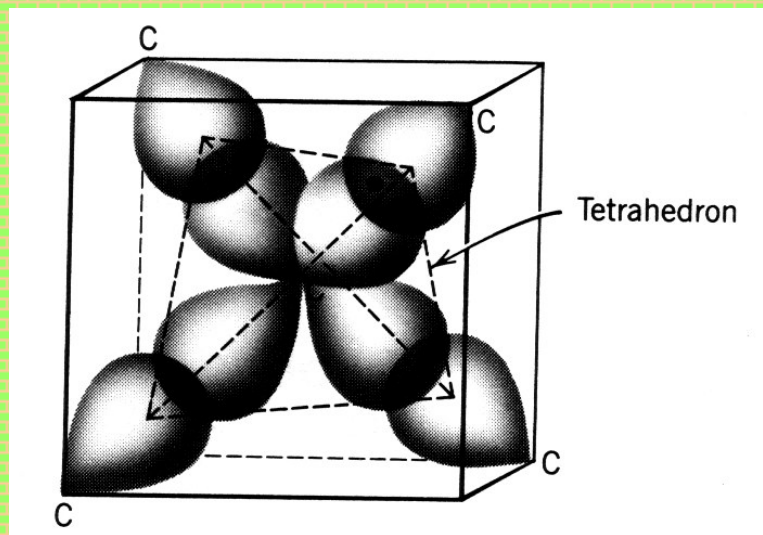
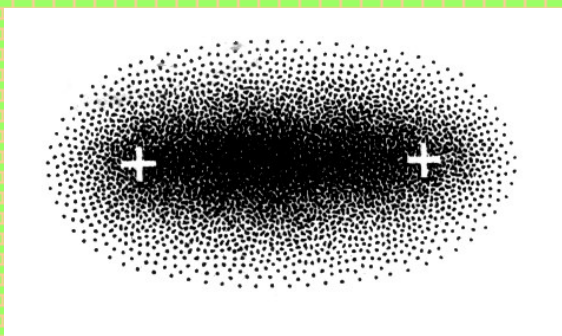
Látky s touto vazbou se obecně vyznačují nerozpustností, vysokou stabilitou a vysokým bodem tání. Jsou nevodivé jak v pevném stavu, tak v roztoku. Protože elektrické síly tvořící vazbu jsou lokalizovány v blízkosti sdílených elektronů, vazba je vysoce směrová a výsledná symetrie látek je relativně nízká.

Kovalentní vazba

Prvky ve středu periodické tabulky se dvěma až čtyřmi elektrony ve valenčním orbitalu, mohou tvořit až čtyři kovalentní vazby s okolními atomy.

Kovalentní atomový poloměr je meziatomová vzdálenost v kovalentně vázaných strukturách. Jeho velikost je přibližně rovna aritmetickému průměru meziatomové vzdálenosti kovového prvku.

Schematická distribuce elektronů mezi dvěma kovalentně vázanými atomy.
Schematické překryvání atomových orbitalů uhlíku ve struktuře diamantu.



Teorie kovalentní vazby

V současné chemii jsou uznávány dvě teorie kovalentní vazby:

- ❖ teorie valenčních vazeb je založena na překryvu valenčních orbitalů
- ❖ teorie molekulových orbitalů, která uvažuje víceatomovou částici jako celek

Obecnější a fyzikálně realističtější je druhá z nich.

Teorie molekulových orbitalů

Základem celé teorie je představa, že víceatomová částice je souborem jader a elektronů, kdy každý jednotlivý elektron se pohybuje v poli ostatních elektronů a všech jader. Analogicky k atomu, existují v molekulách molekulové orbitály, jejichž obsazení elektrony definuje elektronovou strukturu dané částice a podmiňuje fyzikální vlastnosti a reakční schopnosti.

Molekulové orbitály jsou jednoelektronové vlnové funkce, které svým čtvercem postihují rozložení nábojové hustoty v částici. V molekulových orbitálech se elektrony pohybují v poli jader několika atomů.

Vlnová funkce víceatomové soustavy s n elektrony je definována součinem n jednoelektronových funkcí:

$$\Phi(1,2,\dots,n) = \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_n(n)$$

Řešení Schrödingerovy rovnice není pro takovou soustavu možné. Nejčastěji používanou aproximací je popis molekulových orbitalů jako lineární kombinace atomových funkcí (orbitalů atomů vázaných v molekule).

Teorie molekulových orbitalů

Vyjdeme-li ze souboru n atomových orbitalů, vznikne jejich lineární kombinací n lineárně nezávislých molekulových orbitalů. Kombinací vhodných atomových orbitalů vznikají dva typy molekulových orbitalů.

- *Vazebný molekulový orbital* má nižší energii než kterýkoliv výchozí atomový orbital. Elektron v něm bude stabilnější než ve výchozím stavu.
- *Protivazebný molekulový orbital* má vyšší energii než kterýkoliv výchozí atomový orbital. Elektron v takovém orbitalu bude spojen s nestabilitou systému.

Protivazebný orbital má uzlovou plochu elektronové hustoty na spojnici jader vázaných atomů, zatímco u vazebného orbitalu elektronová hustota vzrůstá mezi jádry.

Teorie molekulových orbitalů

Z hlediska symetrie jsou molekulové orbitály klasifikovány jako σ , π , δ v analogii s atomovými orbitály s, p, d. Orbital σ má rotační symetrii vzhledem k mezijaderné spojnici, orbital π je rotačně antisymetrický a má uzlovou rovinu na spojnici jader a orbital δ vykazuje dvě uzlové roviny, procházející osou vazby.

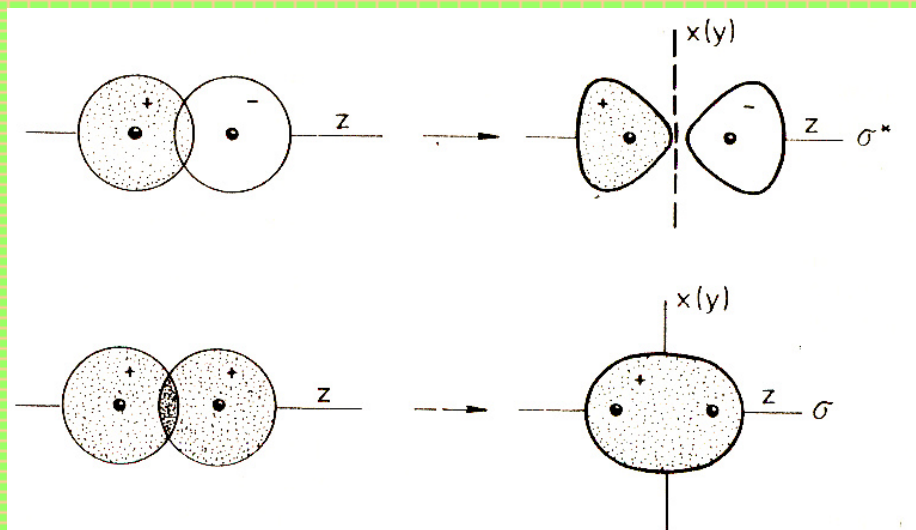
Aby kombinace atomových orbitalů vedla ke vzniku molekulových orbitalů, musí mít výchozí atomové orbitály stejné symetrické vlastnosti v návaznosti na geometrické uspořádání dané částice. Další podmínkou je dostatečný překryv atomových orbitalů.

Pro obsazování molekulových orbitalů elektrony platí stejně jako pro atomové orbitály Pauliho princip a Hundovo pravidlo.

Teorie molekulových orbitalů

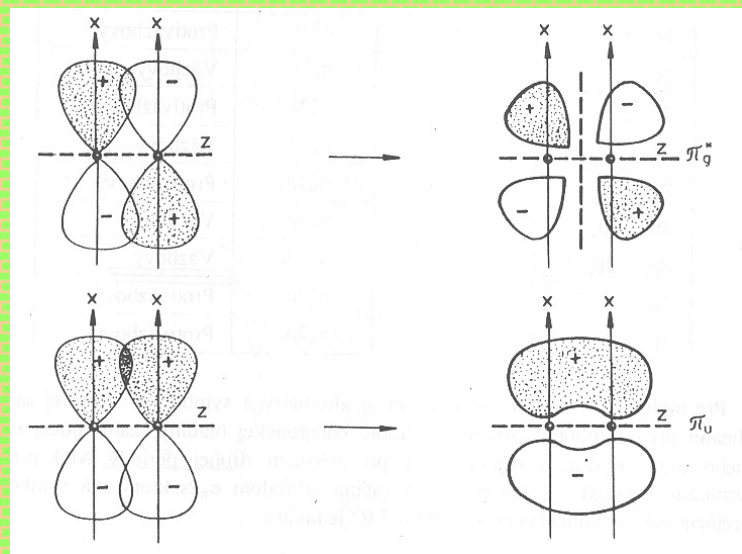
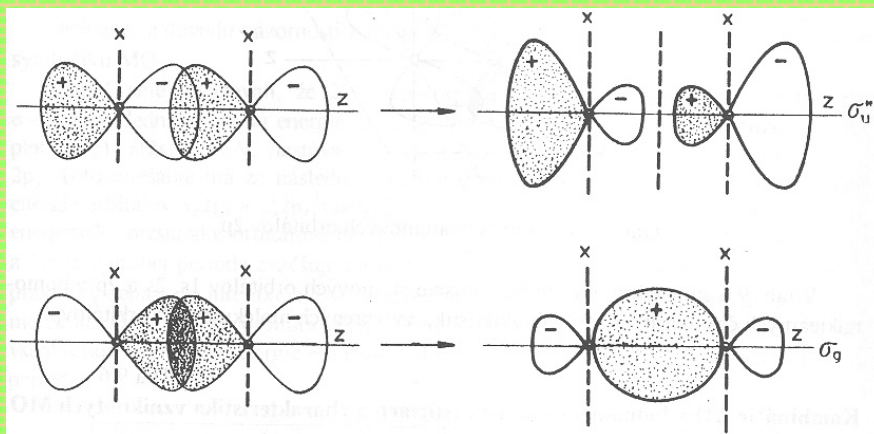
Jako příklad uveďme interakci atomů druhé periody, kdy dochází k interakci atomových orbitalů 2s a 2p. Vzniká vazebný molekulový orbital $\sigma_g 2s$ a protivazebný MO $\sigma_u^* 2s$.

Vznik symetrického a antisymetrického molekulového orbitalu z atomových orbitalů 2s.



Teorie molekulových orbitalů

Interakcí atomových orbitalů 2p můžeme získat šest MO. Jelikož orbitály 2p jsou směrové, výsledné MO závisí na jejich typu. Kombinací $2p_z$ orbitalů vznikne vazebný a protivazebný MO $\sigma_g 2p_z$ a $\sigma_u^* 2p_z$. Kombinací orbitalů $2p_x$ (kolmých na mezijadernou spojnici) vznikne vazebný a protivazebný MO $\pi_u 2p_x$ a $\pi_g^* 2p_x$.



Iontová vazba

Odhad chemické aktivity prvků ve vztahu k obsazování vnějších orbitalů valenčními elektrony vede k závěru, že každý atom má silnou tendenci dosáhnout elektronové konfigurace nejbližšího vzácného plynu.

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



Iontová vazba

Přitažlivost opačně nabitých iontů dává vzniknout iontové (elektrostatické) vazbě. Vznik vazby je založen na výměně elektronu(ů) kovového atomu (vznikne kation) a nekovového atomu (vznikne anion).

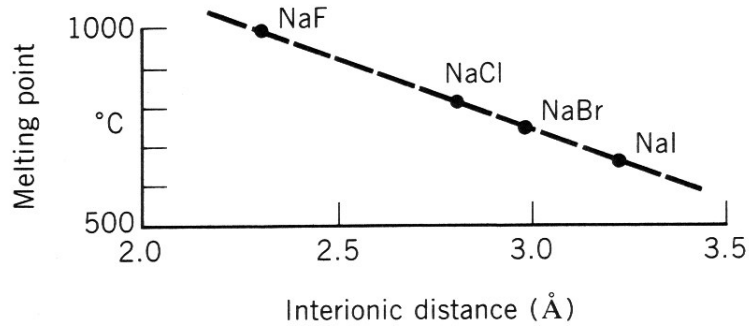
Obecně mají iontově vázané krystaly střední hodnoty tvrdosti a hustoty, poměrně vysoký bod tání a slabou elektrickou a tepelnou vodivost. Jelikož elektrostatický náboj, tvořící iontovou vazbu, je rovnoměrně rozmístěn mezi ionty, má kation tendenci obklopit se tolika aniony, kolik se jich kolem vejde.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

Síla iontové vazby u závisí na dvou faktorech: na vzdálenosti středů iontů (r) a na jejich náboji (q):

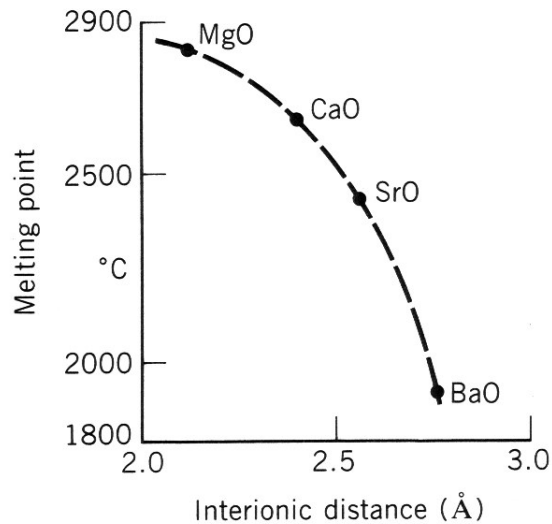
$$u = (A q_1 q_2) / r,$$

kde A je číselná hodnota Madelungovy konstanty.

Iontová vazba



(a)

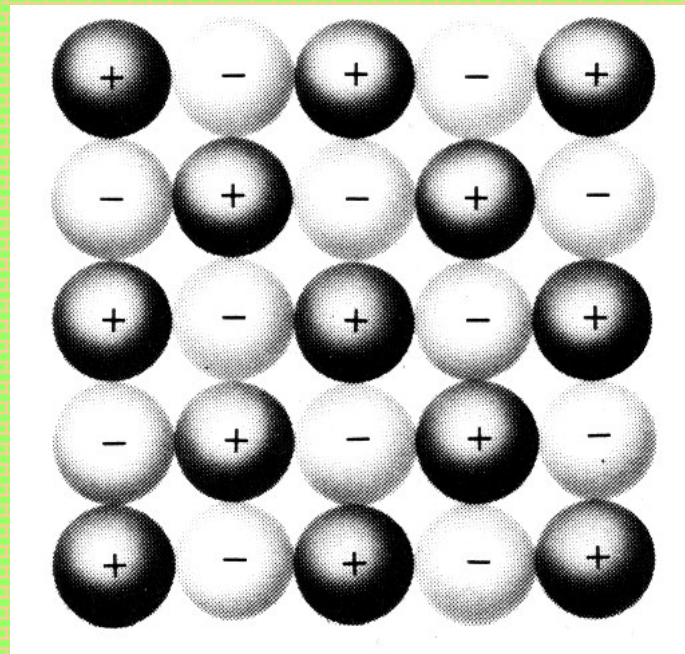


Compound	Interionic distance (Å)	M.P. (°C)
NaF	2.35	988
NaCl	2.83	801
NaBr	2.97	755
NaI	3.22	651

MgO	2.12	2820
CaO	2.40	2580
SrO	2.56	2430
BaO	2.76	1923

Iontová vazba

Idealizovaný dvojrozměrný model iontové struktury



Stanovení charakteru vazebného mechanismu

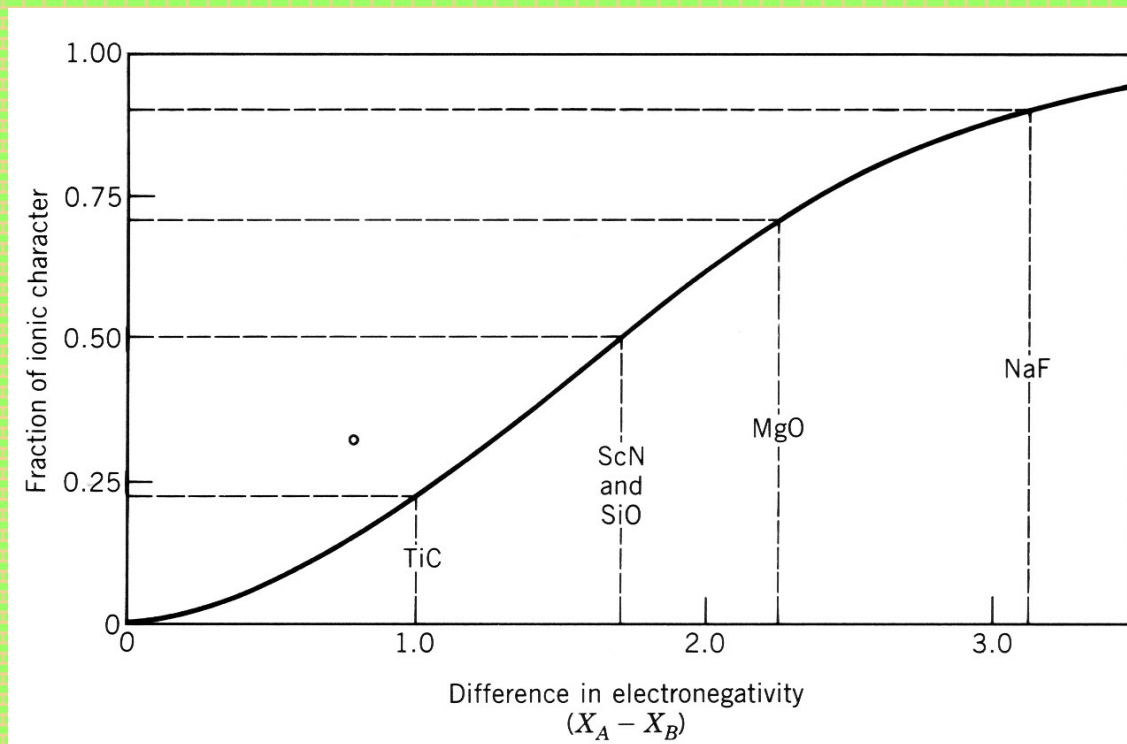
Běžně dochází k částečnému sdílení elektronového páru v iontové vazbě a naopak kovalentně vázané atomy mají určitý elektrostatický náboj. Stanovení relativního poměru iontového a kovalentního charakteru vazby je založeno na polarizačních silách a polarizovatelnosti ionu.

Základem pro procentuelní stanovení iontového podílu ve vazbě je hodnota elektronegativity prvku. Rozdíly v hodnotách elektronegativity prvků vyjadřují iontový charakter vazby vzniklé mezi atomy. Vyjadřuje se to jako $X_A - X_B$, kde X_A je elektronegativita prvku A vázaného s prvkem B, jehož elektronegativita je X_B . Linus Pauling vyjádřil rovnici pro stanovení iontového charakteru jednoduché vazby takto:

$$\text{množství iontového charakteru} = 1 - e^{-1/4(X_A - X_B)}$$

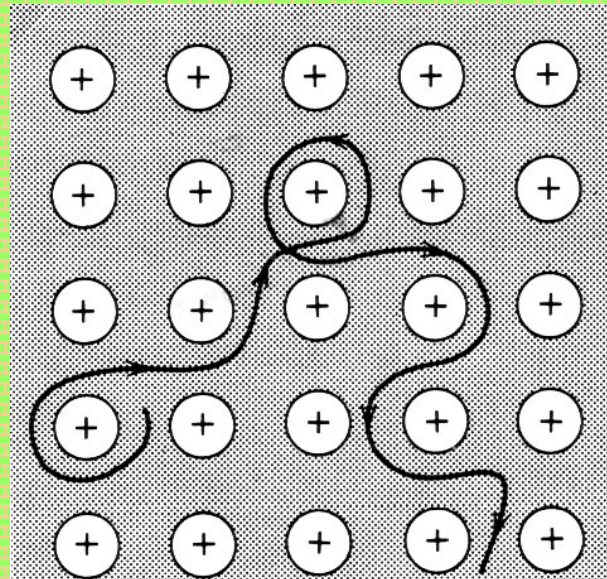
Stanovení charakteru vazebného mechanismu

Celou závislost lze vyjádřit i graficky. Např. **velmi důležitá vazba mezi Si - O má z 50% iontový charakter**, Al - O je iontová z 63% a B - O pouze ze 44%.



Vazba kovová

Elektrony jsou ve struktuře kovů velmi slabě vázány - lze tedy říci, že strukturní jednotka kovů se skládá z atomových jader spolu s nevalenčními orbitaly a z agregátu elektrického náboje ve formě „mraku“ valenčních elektronů, tzv. elektronový plyn. Mnoho z těchto elektronů nemá žádný vztah k jádru a může se volně pohybovat po struktuře bez poškození vazeb.



Vazba kovová

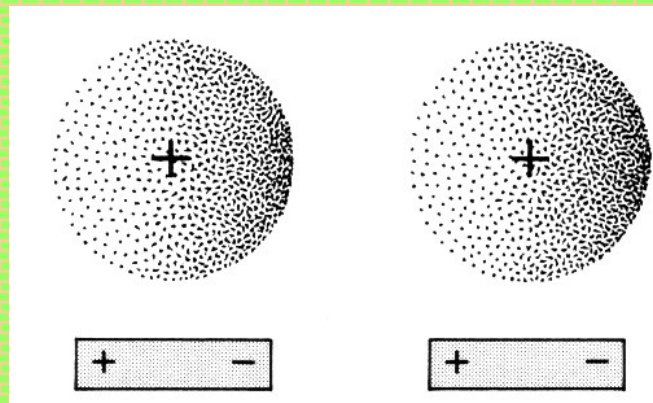
Přitažlivé síly mezi jádry atomů, jejich zaplněnými orbitaly a mrakem negativně nabitých elektronů udržují celistvost struktury. Sloučeniny s kovovou vazbou mají nízkou tvrdost, vysokou plasticitu, pevnost a vodivost.

Van der Waalsovy mezimolekulové síly

Molekuly jako N_2 , O_2 a Cl_2 tvoří molekulové látky bez ohledu na fakt, že všechny valenční orbitály jsou obsazeny nevazebnými elektrony nebo použity v kovalentní vazbě tvořící dimer.

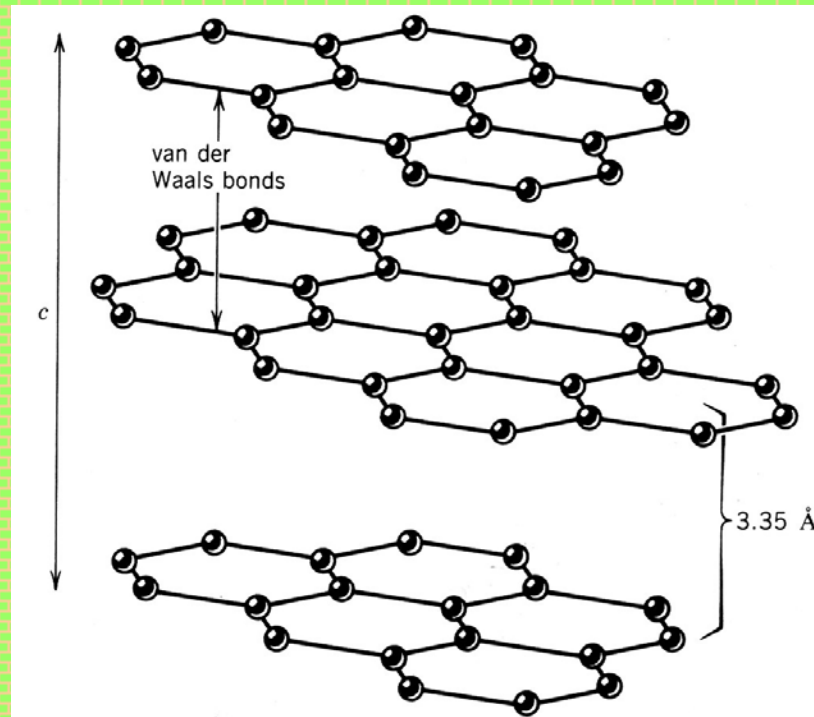
Budeme-li ochlazovat plyn Cl_2 , jednotlivé molekuly zaujmou přibližně stacionární stav a mezi nimi vzniknou velmi slabé vazebné síly.

V neutrální molekule Cl_2 vznikne slabý dipól, který může vyvolat podobný efekt v okolních atomech, takže celá molekulová struktura bude spojena tímto slabým dipólovým efektem. Hlavní uplatnění této vazby je na delší vzdálenosti v molekulových strukturách.



Van der Waalsovy mezimolekulové síly

Van der Waalsovy mezimolekulové síly jsou nejslabší vazebné síly, které v minerálech definují směr štěpnosti nebo nízké tvrdosti. Příkladem je jejich přítomnost v grafitu, kde váží navzájem jednotlivé vrstvy kovalentně vázaných atomů uhlíku.



Vazba vodíkovým můstkem

Polární molekuly mohou vytvářet krystalové struktury díky přitažlivosti mezi opačně nabitými konci molekul.

Vodíkový můstek (vodíková vazba) je elektrostatická vazba mezi pozitivně nabitým vodíkovým ionem a negativně nabitým ionem kyslíku nebo dusíku. Příkladem může být vznik takové vazby mezi molekulami vody (ledu). Obecně je tento typ vazby pevnější než je interakce van der Waalsova.

Stanovení chemického složení minerálů

Možností, jak stanovit chemické složení minerálů je celá řada. Jde o nejrůznější typy metod od klasických laboratorních až po nejrůznější přístrojové metody. Výsledkem každé analýzy minerálu je soubor dat. Pro bezkyslíkaté minerály (prvky, sulfidy) je to soubor hmotnostních procent analyzovaných prvků a pro kyslíkaté minerály (oxidy, silikáty atd.) je to soubor hmotnostních procent (hm. %) oxidů jednotlivých prvků.

Jedná se o analyticky stanovená data, která obsahují pouze chybu, která odpovídá zvolené metodice stanovení. Každým dalším přepočtem nebo úpravou těchto dat vnášíme určitou chybu, např. zaokrouhlováním atomových hmotností přítomných prvků.

Ve většině případů je ale výhodné přepočítat obdržená analytická data na krystalochemický vzorec minerálu.

Změny ve složení minerálů

Idealizované vzorce minerálů jsou velmi hrubým zjednodušením jejich skutečného chemického složení. Téměř v každém minerálu najdeme změny ve složení, které jsou výsledkem substituce iontů nebo iontových skupin za jiné v rámci dané struktury. Tento proces označujeme jako **iontovou substituci** nebo mluvíme o pevném roztoku izostrukturálních minerálů.

Definice pevného roztoku může vypadat takto: Pevný roztok je taková struktura minerálu, ve které jsou jednotlivé atomové pozice obsazovány dvěma a více chemickými prvky v různém poměru.

Substituce v minerálech

Tři hlavní faktory umožňující substituci jsou:

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

Substituční pevný roztok

Nejjednodušším příkladem iontové substituce je prostá kationová nebo anionová záměna. V krystalu KCl může být K^+ nahrazováno kationem Rb^+ nebo v téže sloučenině může být Cl^- nahrazováno anionem Br^- .

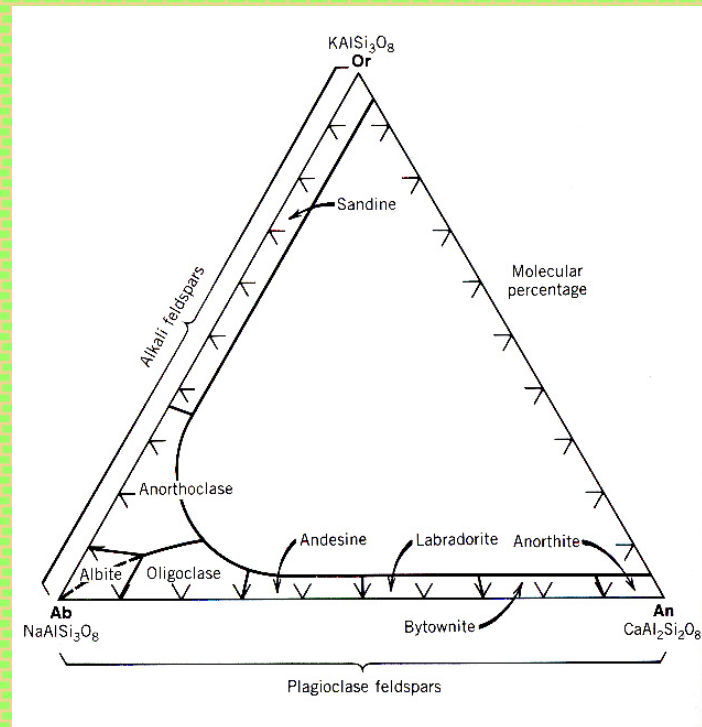
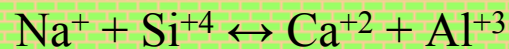
V takovém případě hovoříme o kompletním binárním pevném roztoku.

Substituční pevný roztok

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 substituce probíhat podle schématu: $2A^{+2} \leftrightarrow 1B^{+3} + 1C^{+}$

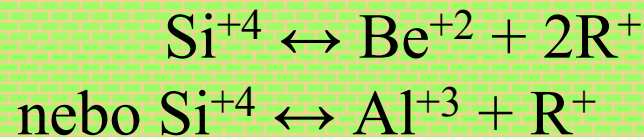
Tento typ substituce se zpravidla označuje jako párová substituce.

Příkladem může být pevný roztok v plagioklasové řadě mezi albitem $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ a anortitem $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Párovou substitucí můžeme vyjádřit jako:



Intersticiální pevný roztok

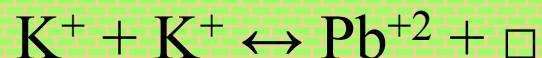
Mezi atomy a ionty v každé struktuře existují prostory, tzv. intersticiály. Je-li ion nebo atom umístěn právě v takové vakanci, mluvíme o intersticiální substituci nebo intersticiálním pevném roztoku. Rovněž při tomto typu substituce musí být zachována elektrická neutralita. Příkladem může být struktura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



Pevný roztok s vakancí

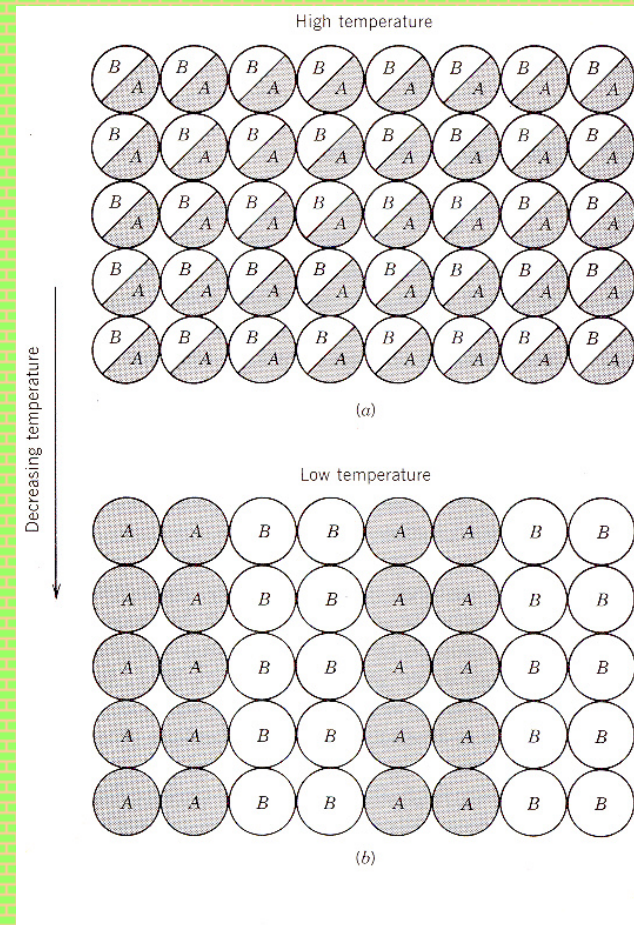
Pevný roztok s vakancí (omission solid solution) vzniká, když vícevalentní kation nahrazuje dva nebo více méněvalentních kationů. Takový substituent obsadí pouze jednu strukturní pozici a zbylé zůstanou vakantní.

Příkladem může být varieta draselného živce amazonitu, jehož modrozelená barva je způsobena vstupem Pb^{+2} , který nahrazuje dva K^+ . Olovo však obsadí pouze jednu strukturní pozici podle schématu:



Exsoluce

Exsoluce je proces, kdy se původně homogenní pevný roztok rozpadá na dvě (nebo více) rozdílné krystalické fáze bez úbytku nebo přidání hmoty do systému. Celkové složení systému zůstává beze změny.



Exsoluce

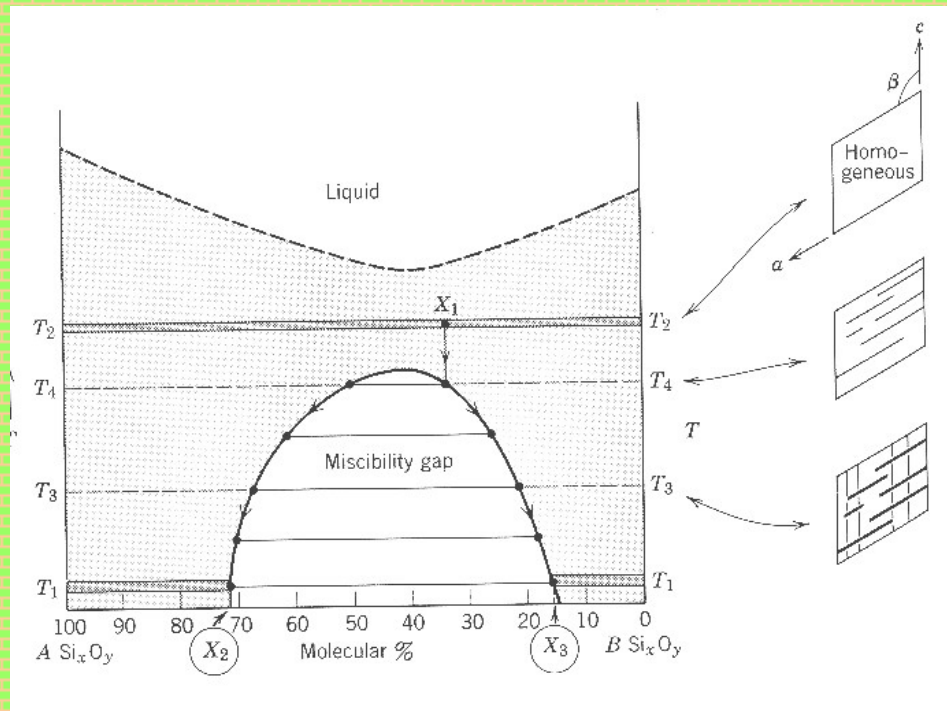
Nejčastěji se setkáváme s exsolucí při ochlazování. Exsoluční lamely, které se oddělují z původně homogenní hmoty bývají např. u amfibolů velikosti řádově v μm a bývají krystalograficky orientovány.

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

Obecně se exsoluce vztahuje na dva minerály s ionty A a B, které se svou velikostí liší o více jak 25%.

Exsoluce

Při ochlazování taveniny se složením X_1 bude od teploty likvidu vznikat struktura silikátu s náhodným obsazením iontů A a B. Při teplotě T_4 je dosaženo pole, které se označuje jako *oblast nemísitelnosti*. Tato oblast definuje složení a teploty, při kterých budou vznikat dva oddělené minerály s ionty A nebo B. Rozdílnost iontových poloměrů A a B způsobí tlak ve struktuře, jehož výsledkem bude difúze iontů A^+ do oblasti struktury bohatší na A ionty a podobně u iontů B. Tento proces se označuje jako odmíšení a znamená, že z původně homogenního minerálu vznikly dva chemicky odlišné minerály.



Přepočet bezkyslíkatých minerálů

Podkladem pro výpočet stechiometrického vzorce bezkyslíkatých minerálů je analýza hmotnostních procent (sloupec 2) jednotlivých prvků (sloupec 1). Pomocí relativních atomových hmotností (sloupec 3) vypočteme kvocienty kovů (sloupec 4). Pro každý prvek dělíme jeho hmotnostní podíl relativní atomovou hmotností (sloupec 2 děleno sloupec 3). Výsledný poměr atomů ve vzorci (sloupec 5) získáme přepočtem na určitý počet atomů, v tomto případě na 2 atomy S (jedná se o pyrit). Všechny kvocienty kovů násobíme stejným koeficientem tak, aby počet atomů síry byl 2. Výsledný krystalochemický vzorec můžeme zapsat: $(\text{Fe}_{1,02} \text{Ni}_{0,01})_{1,03} \text{S}_2$.

1	2	3	4	5
Fe	46,516	55,847	0,832919	1,02
Ni	0,451	58,69	0,007684	0,01
S	52,503	32,06	1,637648	2,00
suma	99,470		1,221264	

Přepočet kyslíkatých minerálů

Zastoupení oxidů jednotlivých prvků (sloupec 1) je v hmotnostních procentech (sloupec 2). Pomocí relativních molekulových hmotností oxidů (sloupec 3) vypočteme molekulové kvocienty (sloupec 4). Je to podíl hm.% a molekulových hmotností. Sloupec 5 jsou kvocienty kyslíku spočtené jako molekulový kvocient násobený počtem atomů kyslíků v daném oxidu. Podobně se spočítají kvocienty kovů (sloupec 6). Při přepočtu tohoto olivínu na 4 atomy kyslíku ve vzorci sečteme kvocienty kyslíků všech oxidů a spočteme faktor f jako podíl počtu kyslíků v předpokládaném vzorci a sumy kvocientů kyslíků (zde $f = 4 / 2,35348$). Faktorem f násobíme kvocienty kovů a obdržíme adekvátní počet atomů jednotlivých prvků na vzorcovou jednotku. Výsledný vzorec zapíšeme jako:



1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	34,96	60,09	0,581794	1,163588	0,581794	0,99
FeO	36,77	71,85	0,511761	0,511761	0,511761	0,87
MnO	0,52	70,94	0,00733	0,00733	0,00733	0,01
MgO	27,04	40,31	0,670801	0,670801	0,670801	1,14
suma	99,29			2,35348		
			f=	1,699611		

Přepočet kyslíkatých minerálů

Jinou možností je přepočet analýzy na určitý počet kationů např. na 1 atom Si ve vzorci. Počáteční postup je shodný s předchozím, pouze faktor f spočteme jako počet požadovaných atomů Si ve vzorci (1) a kvocient kovu pro Si. Počty jednotlivých atomů na vzorcovou jednotku (sloupec 7) dostaneme násobením faktoru f kvocienty kovů. Počet kyslíků na vzorec získáme jako součin faktoru f a sumy kvocientů kyslíků pro všechny atomy. Výsledný vzorec můžeme zapsat:



1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	34,96	60,09	0,581794	1,163588	0,581794	1,00
FeO	36,77	71,85	0,511761	0,511761	0,511761	0,88
MnO	0,52	70,94	0,00733	0,00733	0,00733	0,01
MgO	27,04	40,31	0,670801	0,670801	0,670801	1,15
suma	99,29			2,35348	O ve vzorci	4,05
				f=	1,718822	

Přepočet kyslíkatých minerálů

Jinou variantou je přepočet na počet atomů $Mn + Fe + Mg = 2$. Zde počítáme faktor f ze součtu kvocientů kovů pro Mn, Fe a Mg. Další postup je analogický předchozímu přepočtu. Výsledný krystalochemický vzorec je



1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	34,96	60,09	0,58179	1,16359	0,58179	0,98
FeO	36,77	71,85	0,51176	0,51176	0,51176	0,86
MnO	0,52	70,94	0,00733	0,00733	0,00733	0,01
MgO	27,04	40,31	0,67080	0,67080	0,67080	1,13
suma	99,29			2,35348	O ve vzorci	3,96
				f=	1,68082	

Dopočet neanalyzovaných komponent – H₂O

Drtivá většina analytických prací je dnes prováděna pomocí elektronového mikroskopu s připojením ED nebo WD analyzátoru. Tento typ analýz (zvláště WD) má pro většinu případů zcela postačující přesnost a rychlost provádění analýz je také vyhovující. Nevýhodou běžných analýz pomocí elektronové mikrosondy je obtížné stanovení lehkých prvků (ve většině případů H, He, Li a často i Be, B a C).

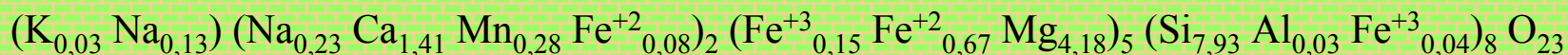
Nejčastějším problémem je chybějící voda v minerálech. Řada běžných horninotvorných minerálů vodu obsahuje (slídy, amfiboly) a proto je i součástí krystalochemického vzorce. Jednou z možností je stechiometrický dopočet krystalově vázané vody. Předpokladem je, že voda je přítomna v předpokládaném stechiometrickém poměru a v její strukturní pozici není žádný substituující neanalyzovaný atom nebo iontová skupina.

Prvním krokem při přepočtu je přepočet celé analýzy na určitý počet kyslíků bez zahrnutí vody, např. u amfibolů se přepočítává na 23 kyslíků namísto 24.

Dopočet neanalyzovaných komponent – H₂O

Ukázkový přepočet amfibolu bez dopočtené vody, kdy se provádí přepočet na 23 kyslíků.

Výsledný krystalochemický vzorec je:



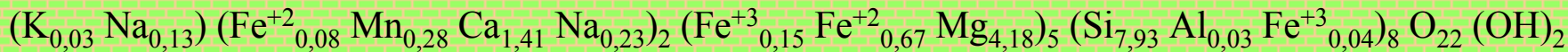
1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	56,16	60,078	0,93478	1,86957	0,93478	7,93
Al ₂ O ₃	0,20	101,959	0,00196	0,00588	0,00392	0,03
Fe ₂ O ₃	1,81	159,691	0,01133	0,03400	0,02267	0,19
FeO	6,32	71,85	0,08796	0,08796	0,08796	0,75
MgO	19,84	40,31	0,49219	0,49219	0,49219	4,18
MnO	2,30	70,94	0,03242	0,03242	0,03242	0,28
CaO	9,34	56,08	0,16655	0,16655	0,16655	1,41
Na ₂ O	1,30	61,977	0,02098	0,02098	0,04195	0,36
K ₂ O	0,14	94,1956	0,00149	0,00149	0,00297	0,03
H ₂ O	0,00	18,015	0,00000	0,00000	0,00000	0,00
suma	97,41			2,71104		
			f=	8,48384		

Dopočet neanalyzovaných komponent – H₂O

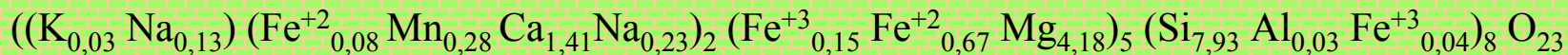
Při dopočtu vody vyjdeme z předcházejícího výpočtu. Předpokládáme, že v „pozici OH“ se u amfibolů vyskytuje OH⁻ skupina, která se může substituovat s Cl⁻ a F⁻. V naší analýze můžeme předpokládat pouze skupinu OH⁻. Potřebujeme tedy dva atomy H⁺ na vzorcovou jednotku a snažíme se získat hm. % H₂O. To provedeme tak, že předpokládané 2 atomy H⁺ na vzorcovou jednotku (sloupec 7) dělíme faktorem f a získáme kvocient kovu pro oxid H₂O. Poloviční hodnota z výsledku je molekulovým kvocientem pro H₂O a násobením molekulovou hmotností H₂O získáme potřebná hmotnostní procenta, která odpovídají dvěma atomům H⁺ ve vzorcové jednotce. Celou analýzu znovu přepočteme na krystalochemický vzorec včetně H₂O a počítáme již na 24 kyslíků. Koeficienty atomů se u ostatních prvků změní a pro H⁺ vyjde hodnota blízká 2. Počet H⁺ opět opravíme na dvě a provedeme „zpětný“ výpočet H₂O. Celý postup opakujeme, až jsou hodnoty při výpočtu atomových koeficientů konstantní.

Dopočet neanalyzovaných komponent – H₂O

Přepočet amfibolu s dopočteným obsahem H₂O po několika opakování výpočtu. Přepočet proveden na 24 kyslíků. Krystalochemický vzorec je:



Vzorec bezvodého přepočtu:



1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	56,16	60,078	0,93478	1,86957	0,93478	7,93
Al ₂ O ₃	0,20	101,959	0,00196	0,00588	0,00392	0,03
Fe ₂ O ₃	1,81	159,691	0,01133	0,03400	0,02267	0,19
FeO	6,32	71,85	0,08796	0,08796	0,08796	0,75
MgO	19,84	40,31	0,49219	0,49219	0,49219	4,18
MnO	2,30	70,94	0,03242	0,03242	0,03242	0,28
CaO	9,34	56,08	0,16655	0,16655	0,16655	1,41
Na ₂ O	1,30	61,977	0,02098	0,02098	0,04195	0,36
K ₂ O	0,14	94,1956	0,00149	0,00149	0,00297	0,03
H ₂ O	2,12	18,015	0,11787	0,11787	0,23574	2,00
suma	99,53			2,82891		
			f=	8,48384		

Dopočet neanalyzovaných komponent – Fe

Klasickým problémem chemických analýz je stanovení celkového Fe. V řadě minerálů se ale objevuje zároveň Fe^{+2} a Fe^{+3} (granáty, amfiboly, spinelidy). V řadě případů lze celkové Fe rozpočítat do jednotlivých valencí podle stechiometrie. Přepočet je ale potřeba provádět uváženě s ohledem na předpokládanou celkovou neutralitu vzorcové jednotky.

První přepočet takové analýzy provedeme s celkovým Fe, které považujeme v celém množství za dvojmocné (nebo trojmocné). Výsledný počet atomů Fe na vzorcovou jednotku rozdělíme mezi Fe^{+2} a Fe^{+3} podle jejich obsazování do strukturních pozic a s ohledem na celkovou neutralitu vzorcové jednotky.

V následujícím přepočtu granátu vycházíme z předpokladu, že struktura granátu obsahuje dva trojmocné kationy a tři dvojmocné kationy na vzorcovou jednotku: $\text{R}^{+3}_2 \text{R}^{+2}_3 (\text{SiO}_4)_3$.

Dopočet neanalyzovaných komponent – Fe

Následující přepočet je výchozí pro další rozpočet Fe^{+2} a Fe^{+3} . Veškeré Fe přepočteme jako Fe^{+2} , báze je 12 kyslíků a výsledných vzorec je následující:



Zjevný je přebytek dvojmocných kationů a nedostatek trojmocných. Převedení části Fe^{+2} na Fe^{+3} je tedy zcela opodstatněné.

1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	36,097	60,0848	0,60077	1,20154	0,60077	2,97
Al ₂ O ₃	19,944	101,9612	0,19560	0,58681	0,39121	1,93
Fe ₂ O ₃	0,000	159,6922	0,00000	0,00000	0,00000	0,00
FeO	18,613	71,8464	0,25907	0,25907	0,25907	1,28
MnO	19,115	70,9374	0,26946	0,26946	0,26946	1,33
MgO	1,649	40,3044	0,04091	0,04091	0,04091	0,20
CaO	3,945	56,0794	0,07035	0,07035	0,07035	0,35
suma	99,363			2,42814		
			f=	4,94206		

Dopočet neanalyzovaných komponent – Fe

Vezmeme přebývající část Fe^{+2} atomů a počítáme s nimi jako s Fe^{+3} atomy ve vzorcové jednotce. Od této chvíle budeme vzorec přepočítávat na fixní počet atomů R^{+3} nebo R^{+2} (při bázi 12 kyslíků). Obě hodnoty přepočteme zpět na hmotnostní procenta FeO a Fe_2O_3 (viz výše). Analýzu opět přepočteme na krystalochemický vzorec. Poměry jednotlivých atomů se změní a proto je potřeba tento postup několikrát opakovat, až je změna po každém přepočtu menší než zvolená odchylka (zpravidla 0,01 atomu na vzorcovou jednotku).

Dopočet neanalyzovaných komponent – Fe

Výsledek rozpočtu celkového Fe pro granát. Výsledný krystalochemický vzorec je:



Původní vzorec bez rozpočtu Fe:



1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	36,097	60,0848	0,60077	1,20154	0,60077	2,97
Al ₂ O ₃	19,944	101,9612	0,19560	0,58681	0,39121	1,93
Fe ₂ O ₃	1,174	159,6922	0,00735	0,02205	0,01470	0,07
FeO	17,555	71,8464	0,24434	0,24434	0,24434	1,21
MnO	19,115	70,9374	0,26946	0,26946	0,26946	1,33
MgO	1,649	40,3044	0,04091	0,04091	0,04091	0,20
CaO	3,945	56,0794	0,07035	0,07035	0,07035	0,35
suma	99,479			2,43547		
			f=	4,92719		

Důrazné varování!!!

Varuji před stále častějším používáním přepočtových programů typu „Mincalc“ nebo „Formula“.

Vytvoření přepočtového makra např. v Excelu nezabere příliš času a je použitelné kdykoliv. Navíc má několik výhod, mezi něž patří 100% průhlednost postupů a nutnost pochopení problematiky k vytvoření takového makra. Kromě toho je Excel velmi snadno dostupným programem, výše uvedené rutiny běží pouze na platformě DOSu a často ve Windows způsobují problémy.