

Studijní opory k předmětu Mineralogie I

Všeobecná mineralogie, část III.

podzimní semestr, rozsah výuky 3/0

vypracoval: Václav Vávra

Základní orientace v textu:

červeně jsou označeny důležité základní definice

modře jsou značené doplňující informace

zeleně jsou značeny základní anglické termíny

obrázky a doplňující informace najdete na: <http://mineralogie.sci.muni.cz>

3. Krystalová chemie (chemická krystalografie)

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

Minerály můžeme chápat jako chemické látky, jejichž složení se zpravidla snažíme zjistit. 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 celkovém uspořádání elektrostatických sil. Krystalová chemie je obor, který nám umožňuje tyto zákonitosti studovat.

3.1 Základní stavební částice hmoty

Představy o složení hmoty vznikaly od počátku samotné lidské existence, kdy člověk začal mít potřebu poznávání. 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.

Kromě těchto jmenovaných částic, byla během 20. století 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 o stejné hmotnosti, lišící se opačným elektrickým nábojem, momentem magnetického pole a některými kvantovými čísly.

První objevenou antičásticí byl v roce 1932 pozitron – kladný elektron. Při srážkách částic a antičástic dochází k tzv. anihilaci částic za vzniku gama záření, jehož energie odpovídá celkové hmotnosti obou částic. Je znám i opačný proces, kdy se foton v blízkosti atomu přemění na elektron – pozitronový pár.

Dosud objevené „elementární“ částice se třídí podle jejich vlastností na dvě velké skupiny. První skupinou jsou skutečně elementární částice označované jako leptony a druhou tvoří částice s vnitřní strukturou, označované jako hadrony.

3.1.1 Leptony

Leptony jsou elementární částice v pravém slova smyslu, protože nemají vnitřní strukturu. Jejich spinové číslo je $\frac{1}{2}$. Mají buď záporný elementární náboj (elektron, mion, tauon) nebo jsou bez náboje (elektronové neutrino, mionické neutrino a tauonické neutrino). Kromě tauonu je jejich hmotnost pouhým zlomkem atomové hmotnostní jednotky m_u .

Interakce leptonů se řídí zákonem zachování leptonového čísla L , kdy před a po interakci musí být leptonové číslo shodné. Hodnota leptonového čísla pro leptony je $+1$, pro antileptony -1 , pro ostatní částice 0 . Leptony na sebe působí pouze slabými interakcemi.

3.1.2. Hadrony

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.

Baryony těžší než nukleony mají souhrnné označení hyperony. Všechny interakce baryonů se řídí zákonem zachování baryonového čísla B ($+1$ pro baryony, -1 pro antibaryony a 0 pro mezony a leptony). Kromě protonu a antiprotonu jsou všechny hadrony nestálé. Volný neutron se rozpadá na proton, elektron a elektronové antineutrino za $930s$. Vnitřní strukturu hadronů tvoří *kvarky*.

krystalová chemie – crystal chemistry	elektron – electron
atom - atom	proton – proton

3.2 Atom a jeho stavba

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

Atom skládá se z částic, které tvoří jednak atomový obal a označují se jako elektrony a jednak jádro atomu a ty se označují jako nukleony (protony a neutrony). 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.

Velikost atomu je taková, že ho můžeme zaznamenat pomocí maximálního zvětšení na transmisním elektronovém mikroskopu. Příkladem může být atom vodíku, který má poloměr 0,46 Å (tj. 10^{-10} m) nebo atom cesia s poloměrem 2,72 Å. Pro srovnání uveďme, že lidské oko je schopno rozlišit zrnka o velikosti 0,07 mm a pod optickým mikroskopem můžeme za ideálních podmínek rozeznávat předměty o rozměru, který odpovídá polovině vlnové délky použitého světla, tj. kolem $2 \cdot 10^{-7}$ m.

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

3.2.1 Jádro atomu

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.

Počet protonů v jádře se označuje jako **protonové číslo** Z , počet neutronů v jádře udává **neutronové číslo** N . Součet obou čísel $Z+N$ udává počet všech částic v jádře – **nukleonové číslo** A .

Pojem nuklid definuje soubor identických atomů, jejichž jádra mají identické složení.

Atomů s identickým jádrem (nuklidů) je dnes známo okolo dvou tisíc, z toho jen 266 stabilních.

Izotopy jsou nuklidy se stejným protonovým číslem, ale lišící se v počtu neutronů.

Izotopy jednoho prvku mají stejné chemické a velmi podobné fyzikální vlastnosti. Jako příklad uveďme kyslík, který má osm protonů ($Z = 8$) a může existovat ve formě tří izotopů:

- ^{16}O obsahuje 8 neutronů (nejběžnější izotop kyslíku)
- ^{17}O obsahuje 9 neutronů
- ^{18}O obsahuje 10 neutronů

Izobary jsou nuklidy, které mají stejné nukleonové a různé protonové číslo, např. ^{40}Ar , ^{40}K a ^{40}Ca .

3.2.1.1 Stavba atomového jádra

Stavební částice jádra jsou směstnány na velmi malém prostoru a tak mezi kladně nabitými protony působí značné odpuzivé síly. V přírodě však najdeme řadu atomů se stabilními jádry a proto musí existovat mezi nukleony mnohem silnější interakce, které udržují jádra pohromadě. Podstatou těchto jaderných sil je výměna gluonů mezi dvěma kvarky sousedících nukleonů. Jaderné síly mají velmi malý dosah omezený pouze na oblast jádra (10^{-15} m) a jejich síla nezávisí na typu nukleonů, mezi kterými k výměně dochází. Doba interakce jaderné síly je velmi krátká (10^{-23} s). Poloměr jádra atomů je definován právě dosahem jaderných sil.

Nukleony mají stejně jako elektrony spin rovný $\frac{1}{2}$. Při pohybu v silovém poli se řídí Pauliho principem, takže dvě částice nemohou být ve stejném kvantovém stavu. Uspořádání nukleonů v jádře vysvětluje hladinový model jádra, podle kterého zaplňují nukleony nejdříve hladiny s nižší energií. Pro protony a neutrony existují v jádře samostatné soustavy energetických hladin.

Porovnáme-li hmotnost jádra určitého prvku se součtem hmotností příslušného počtu izolovaných protonů a neutronů, zjistíme, že hmotnost jádra je nižší o tzv. hmotnostní úbytek. Tento hmotnostní rozdíl lze vyjádřit pomocí energie, která se označuje jako **vazebná energie jádra**. Častěji se užívá střední vazebná energie, kdy je proveden přepočet na jeden nukleon. Velikost střední vazebné energie je závislá na hmotnostním čísle A. Nejvyšší hodnoty energie nukleonů (8,7 MeV) mají stabilní jádra v oblasti triády Fe.

Většina stabilních jader obsahuje sudý počet částic. Některá jádra mají tzv. „magický“ počet částic (2, 4, 20, 28, 50, 82, 126) a vyznačují se zvýšenou střední vazebnou energií.

Ačkoliv se běžně používá pojem poloměr atomového jádra, kulový tvar mají pouze některá jádra s magickým počtem protonů i neutronů. Většina jader má tvar protáhlého elipsoidu, některé jádra jsou dokonce zploštělá.

3.2.1.2 Radioaktivita

Vyjma 266 stabilních nuklidů jsou ostatní jádra nestabilní a samovolně se přeměňují na jiný nuklid. To, zda bude dané jádro stabilní nebo radioaktivní, je dáno poměrem mezi počtem neutronů a protonů (N/Z). U stabilních lehkých jader je tento poměr roven jedné, u těžších jader se tento poměr zvětšuje, počet neutronů přesahuje počet protonů. Pokud jádro nemá optimální poměr N/Z, je jádro radioaktivní a samovolně se přeměňuje, nejčastěji na jiné jádro a malou částici: ${}^A_Z\text{X} = (A_1, Z_1)\text{Y} + (A_2, Z_2)\text{částice}$. Každá taková přeměna je doprovázena uvolněním energie za předpokladu, že původní jádro mělo větší klidovou hmotnost, než je součet klidových hmotností produktů přeměny. Ve vznikajícím jádře Y může část přeměnové energie zůstat ve formě excitační energie. Při následné deexcitaci se uvolní γ záření.

Směrem ke stabilitě se jádra posunují třemi typy radioaktivních přeměn:

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

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. Z jiného pohledu vlastně definuje pravděpodobnost přeměny radioaktivního atomu za časovou jednotku. Pravděpodobnost přeměny není závislá na teplotě a tlaku.

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 t , 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:

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

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

Přírodní radioaktivní prvky lze zařadit do tří rozpadových řad (obrázek 32-8):

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

3.2.2 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.

3.2.2.1 Bohrův model atomu

První široce uznávaný obraz atomu předložil v roce 1913 Niels Bohr. Bohr odvodil, že se elektrony jednotlivých prvků vyskytují na specifických energetických hladinách v různé vzdálenosti od jádra. Předpokládal, že pokud elektron absorbuje energii, přejde do vyšší energetické hladiny a pokud energii ztratí, klesne do nižší energetické hladiny. Byl vyvozen závěr, že se elektrony vyskytují pouze na diskrétních (kvantovaných) hladinách.

Schematicky lze Bohrův model vyjádřit jako množinu elektronů obíhajících kolem jádra na určitých energetických hladinách.

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

3.2.2.2 Schrödingerův model atomu

Ačkoliv Bohrův model atomu získal široké uznání, nedokáže vysvětlit řadu jevů. Hlavní slabinou modelu je, že ho nelze aplikovat na atomy složitější než vodík.

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

$$\lambda = h / mv,$$

kde h je Planckova konstanta.

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. Podle něho nemůže být pohyb elektronů kolem jádra dostatečně popsán pomocí kruhového ani eliptického orbitálu. Zjednodušeně platí, že čím přesněji stanovíme polohu částice v prostoru, tím větší chyby se dopustíme ve stanovení hybnosti a naopak. Fyzikální jevy v mikrosystémech je tedy možné popsat pouze s určitou pravděpodobností.

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 tzn., vychází z teorie kvantové mechaniky.

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

3.2.2.3 Stavba atomového obalu

Pro stanovení pozice elektronů v prostoru je potřeba znát vlnové funkce, které 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. Hlavní kvantové číslo odráží efektivní poloměr elektronového orbitalu a může nabývat pouze pozitivních celých hodnot od 1 do nekonečna. Zároveň charakterizuje energetické hladiny (vrstvy) v atomu. Čím vyšší hodnota n , tím vyšší energetická úroveň odpovídající hladiny. Podobně jako v Bohrově modelu $n = 1$ definuje K hladinu, $n = 2$ definuje L hladinu atd. Hodnota n určuje také umístění prvku v řádcích periodické tabulky.

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.

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. Při označování podslupek se používá číslo n ve spojení s označením tvaru orbitalu (např. 2s je označení podslupky v druhé hladině s $l = 0$).

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 $m = 0$; tím se míní, že podslupka s má pouze jeden orbital.

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. Jelikož jsou jen dvě možnosti, jak může elektron rotovat, nabývá toto číslo hodnot $+1/2$ a $-1/2$. Otáčející se elektron se chová jako magnet a může tak vyrábět magnetické pole.

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, zatímco skutečný celkový magnetický moment závisí na počtu nespárovaných elektronů ve vnějších orbitalech.

3.2.2.4 Pauliho vylučovací princip

Existují jistá omezení v hodnotách kvantových čísel, kterých může elektron nabývat. Tato omezení jsou definována Pauliho vylučovacím principem.

Pauliho 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.

3.2.2.5 Výstavbový princip

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.

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 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Často se používá zkrácená symbolika, kde označíme konfiguraci pouze vnějších orbitalů, a vnitřní orbitály se vyznačí symbolem předcházejícího vzácného plynu.

3.2.2.6 Hundovo pravidlo

Energie orbitalů v atomech s více než jedním elektronem se řídí určitými pravidly. Obecně energie orbitalů vzrůstá se vzrůstem hodnoty atomového čísla Z a 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. 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.

Princip obsazování elektronů do orbitalů s degenerovanou energetickou hladinou řídí 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. Nepárové elektrony v degenerovaném orbitalu mají souhlasný spin, protože v tomto případě je energie jejich vzájemné interakce nejvýhodnější.

3.2.3 Rozdělení prvků podle elektronové konfigurace

Periodická tabulka prvků je organizována tak, že vertikální sloupce obsahují atomy, v jejichž valenční sféře je stejný počet elektronů, který odpovídá označení 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 obsazování elektronů ve valenčních slupkách K, L, M, apod. 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. Např. ve 4. periodě se zaplňuje 3d orbital v nižší M slupce.

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

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. Konfigurace vnějších vrstev je pak od $(ns)^1$ po $(ns)^2(np)^5$. Atomy se zaplněnými s-orbitály se označují jako s-prvky, atomy se zaplněnými p-orbitály jako p-prvky. Chemické vlastnosti těchto prvků jsou řízeny snahou odevzdat, přijmout nebo sdílet elektrony tak, aby jejich elektronová konfigurace dosáhla konfigurace nejbližšího vzácného plynu.

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

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

Z uvedených skutečností vyplývá, že 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.

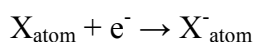
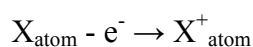
atomové jádro – nucleus	poločas rozpadu – half-lives
vazebná energie – bond energy	kvantové číslo – quantum number
radioaktivní rozpad – radioactive decay	orbital – orbital

3.3 Ionty

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 orbitaly, podobně jak ji najdeme u vzácných plynů (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

3.3.1 Vznik iontů

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



Aby mohlo předávání elektronů mezi atomy probíhat, je zapotřebí určité množství energie.

3.3.1.1 Ionizační energie

Energie, potřebná k uvolnění nejslaběji vázaného elektronu z neutrálního atomu v plynném stavu, je označována jako první ionizační energie.

Hodnota ionizační energie vyjadřuje, jakou silou přitahuje jádro neutrálního atomu elektron v částečně zaplněném orbitalu. Hodnota ionizační energie vzrůstá s atomovým číslem v rámci každé periody. Tento vzrůst odpovídá postupnému zaplňování elektronových orbitalů a vyjadřuje odpor atomu vůči ztrátě elektronu z orbitalu, který je kompletně zaplněn. Nejvyšší hodnoty najdeme u vzácných plynů (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), naopak nejnižší hodnoty první ionizační energie mají alkalické kovy (Li, Na, K, Rb, Cs). Křivka závislosti prvních ionizačních energií atomů na atomovém čísle má přísně periodický průběh s přesně definovanými maximy a minimy. Periodické zvyšování ionizační energie od prvků 1. skupiny až ke vzácným plynům souvisí s elektronovou konfigurací atomů. Tato změna je markantní u nepřechodných prvků, u prvků přechodných jsou změny poměrně malé.

Druhá ionizační energie (resp. třetí atd.) vyjadřuje energii potřebnou k vyjmutí dalšího (druhého, třetího, atd.) elektronu z atomového obalu a je mnohem vyšší než hodnota první ionizační energie. Čím méně elektronů má daný atom nebo iont, tím větší musí být energie potřebná k odtržení dalšího elektronu. Vzhledem k těmto vysokým energetickým bariérám, mají prvky v chemických reakcích tendenci ztrácet pouze elektrony z valenční vrstvy. Prvky v prvním sloupci periodické tabulky (Li, Na, K, ...) mají nízké hodnoty ionizační energie a snadno ztrácejí jeden valenční elektron. Výsledkem je vznik jednomocného kationtu Li^{+} , Na^{+} atd. Prvky druhého sloupce (Be, Mg, Ca, ...) mají hodnoty ionizačních energií, které umožňují vznik dvojmocných kationtů Be^{+2} , Mg^{+2} atd. Některé prvky se vyskytují ve více mocenstvích (oxidačních stavech). Např. Fe může figurovat jako Fe^{+2} nebo jako více oxidované Fe^{+3} .

3.3.1.2 Elektronová afinita

Zatímco ionizační energie charakterizuje míru snadnosti, resp. nesnadnosti tvorby kationtu, elektronová afinita charakterizuje energii, která je spjata s tvorbou aniontu. 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.

V rámci periody vykazuje elektronová afinita zřetelnou periodicitu, kdy stoupá spolu se stoupajícím nábojem jádra. Obecně platí, že elektronová afinita vykazuje určité nepravidelnosti v periodicitě, což souvisí i s obtížemi při jejím stanovení.

3.3.1.3 Elektronegativita

Podle ionizační energie lze usuzovat na chemické vlastnosti prvku, což Linus Pauling rozpracoval v pojmu **elektronegativita**.

Elektronegativita je míra schopnosti atomu přitahovat elektrony do svých vnějších orbitalů.

Tato schopnost se označuje bezrozměrným číslem, které se vypočte z vazebné síly mezi atomy v molekule. Při znalosti elektronegativity jednoho prvku a příslušných vazebných energií (jednotky eV) lze spočítat elektronegativitu dalších prvků. Jako referenční byl vybrán fluór, prvek s nejvyšší elektronegativitou $X_F = 3,98$.

Prvky s nízkou elektronegativitou jsou dárci elektronu, zatímco prvky s vysokou hodnotou elektronegativity jsou příjemci elektronu.

Obecně lze říci, že vazebná síla (vazebná energie) mezi jádrem a prvním valenčním elektronem prvku klesá (v dané grupě) se stoupajícím objemem atomu; větší atomy poutají své valenční elektrony mnohem slaběji než atomy menších rozměrů. U některých prvků se mění hodnota elektronegativity s oxidačním číslem.

Hodnota elektronegativity slouží k odhadu typu vazby mezi dvěma rozdílnými atomy. Prvky s velkými rozdíly v hodnotách elektronegativity mají tendenci vytvářet převážně iontové vazby, zatímco prvky s podobnou elektronegativitou tvoří vazby převážně kovalentní vazby.

3.3.2 Atomový a iontový poloměr

Absolutní velikost atomů a iontů se těžko stanovuje, protože jejich experimentální měření je velmi obtížné.

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

Efektivní poloměr atomu nebo iontu však závisí na typu a počtu okolních atomů nebo iontů a na náboji 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 kationu a anionu. Tato vzdálenost je určena elektrostatickými silami.

V nejjednodušším případě, kdy jsou kation a anion dost velké a jejich okolí tvoří opačně nabitě částice se stejnou geometrií, můžeme je považovat za dotýkající se koule. V takovém krystalu je meziiontová vzdálenost chápána jako součet poloměrů dvou iontů na jejich kontaktu. Příkladem takové struktury může být NaCl.

Pokud je poloměr jednoho z iontů znám z předchozích experimentů nebo měření, lze vypočítat i poloměr druhého iontu. Například, známe-li iontový poloměr O^{2-} v šestičetné koordinaci (1,4 Å), poloměry ostatních kationů iontově vázaných s kyslíkem získáme odečtením hodnoty 1,4 Å od změřené vazebné délky kation - kyslík. Iontový poloměr každého iontu však nemusí být stálý a může se měnit v různých typech struktur.

Existuje vztah mezi iontovým poloměrem kationtu a jeho koordinačním číslem. Např. poloměr iontu K^+ může být 1,38 Å (6-četná koordinace), 1,51 Å (8-četná koordinace) nebo 1,59 Å (10-četná koordinace).

Porovnáme-li poloměr atomu prvku v základním stavu s poloměrem iontu tohoto prvku, zjistíme, že iontový poloměr kationtu je značně menší. To je způsobeno ztrátou valenčních elektronů při vzniku kationu. Na druhé straně aniont, jelikož elektrony přijímá, má hodnotu iontového poloměru vyšší než má atom prvku v základním stavu.

Pravidelné změny v iontovém poloměru jsou důsledkem uspořádání prvků v periodické tabulce. 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). Výjimku z tohoto pravidla můžeme najít u lantanoidů (tzv. lantanoidová kontrakce), 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). Je to důsledkem způsobu výstavby vnitřních elektronových orbitalů před tím, než se začnou zaplňovat vnější orbitály.

Pro kationy se stejnou elektronovou strukturou klesá iontový poloměr se vzrůstem náboje. Vezmeme-li kovové prvky 3. periody v 6-četné koordinaci, je poloměr Na^+ 1,02 Å a poloměr P^{+5} 0,38 Å. Rozměr obou iontů se stejnou elektronovou konfigurací klesá díky vzrůstu náboje jádra, které více přitahuje zbylé elektrony a tím se snižuje efektivní iontový poloměr.

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

3.3.3 Koordinace iontů

Pokud opačně nabitě ionty tvoří krystalovou strukturu, ve které převažují elektrostatické vazebné síly, každý iont má tendenci obklopit se tolika ionty opačného znaménka, kolik dovolí prostor. Jsou-li atomy vázány jednoduchými elektrostatickými silami, můžeme jejich tvar chápat jako přibližně kulový. Koordinující se ionty jsou seskupeny kolem centrálního

iontu tak, že jejich střed leží ve vrcholech myšleného koordinačního polyedru. Ve stabilní krystalové struktuře leží každý kation v přibližném středu koordinačního polyedru anionů a naopak.

3.3.3.1 Koordinační číslo

Počet nejbližších sousedů centrálního atomu nebo iontu je označováno jako jeho **koordinační číslo** a polyedr, který vznikne spojením nejbližších sousedů, je označován jako **koordinační polyedr**.

Celkový počet iontů všech druhů ve stabilní iontové struktuře musí být takový, aby krystal byl navenek elektricky neutrální. Jinými slovy, celkový počet negativních a pozitivních nábojů musí být stejný.

Každý iont v krystalu ovlivňuje v určitém rozsahu jiné ionty; nejsilnější vazby existují mezi nejbližšími ionty. Říkáme, že tvoří první koordinační slupku. Geometrické uspořádání této slupky (a odpovídající koordinační číslo) je funkcí relativní velikosti koordinačních iontů. Jelikož efektivní poloměr iontů není konstantní a závisí na řadě faktorů, nelze v reálné struktuře považovat atomy a ionty za stabilní útvary s konstantními poloměry. Proto v neznámých strukturách používáme přibližné hodnoty velikosti částic pro určení přibližných meziatomových vzdáleností.

3.3.3.2 Poměr iontových poloměrů

Relativní velikost 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:

$$R(\text{Na}^+) = 1,02 \text{ \AA}$$

$$R(\text{Cl}^-) = 1,81 \text{ \AA}$$

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

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

3.3.3.3 Uspořádání stejně velkých iontů v prostoru

Pokusíme-li se v prostoru uspořádat ionty stejné velikosti co možná nejtěsněji, vyjdeme z principu „kulového uspořádání“. V tomto modelu předpokládáme, že atomy nebo ionty skládající strukturu, jsou rigidní kulové útvary vzájemně uspořádané v prostoru. Princip uspořádání atomů a iontů v prostoru shrnul Goldschmidt a Laves do tří jednoduchých pravidel:

- **Princip nejtěsnějšího uspořádání.** Atom se v krystalové struktuře pokouší zaujmout takovou pozici, aby daný prostor využil co možná nejefektivněji.
- **Princip symetrie.** Atom se snaží v krystalové struktuře zaujmout takovou pozici, aby symetrie jeho okolí byla co možná nejvyšší.

- **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.

Uvedená pravidla platí především pro kovové a iontové sloučeniny. Ostatní typy struktur vykazují menší či větší odchylky od těchto principů. Pokusíme-li se uspořádat atomy stejné velikosti a kulového tvaru v ploše s maximální možnou efektivitou využití prostoru, musí být jednotlivé atomy uspořádány s hexagonální symetrií. Každý atom je v kontaktu se šesti okolními atomy (koordinační číslo 6) a využití plochy je 90,7 %.

Mezi atomy nejtěsnějšího hexagonálního uspořádání vzniknou dutiny, které se označují jako **intersticiály**. Kolem každého atomu je jich celkem šest a to dvojího typu, kolem každé intersticiály jsou tři atomy.

Při uspořádání atomů v prostoru je nejjednodušší cestou klást jednotlivé vrstvy tak, že středy atomů leží nad dutinami spodní vrstvy. Klademe-li třetí vrstvu nad druhou, máme v zásadě dvě možnosti. Atomy třetí vrstvy leží nad atomy první vrstvy nebo leží nad jiným typem dutin první vrstvy.

V prvním případě se jedná o **nejtěsnější hexagonální uspořádání** stejně velkých atomů (struktura hcp) s kladem vrstev ABAB, v druhém případě jde o **nejtěsnější kubické uspořádání** (struktura ccp) s kladem vrstev ABCABC.

3.3.3.4 Uspořádání různě velkých iontů v prostoru

Při prostorovém uspořádání stejně velkých iontů je poměr jejich poloměrů kation/anion roven 1. Koordinační číslo je 12 a koordinační polyedr má v ideálním případě tvar dvanáctistěnu.

Je-li velikost kationtu menší než 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 kation – anion menší než 0,732 je stabilnější 6-četná koordinace, ve které leží centrální kation mezi 6 anionty, které tvoří svými středy oktaedr. Mluvíme také o **oktaedrické koordinaci**. Limitními hodnotami pro stabilní 6-četnou koordinaci je poloměrů kation – anion 0,414 – 0,732. Příkladem této koordinace jsou např. Na a Cl v halitu.

Při hodnotách poměru poloměrů pod 0,414 je stabilní 4-četná koordinace. V této koordinaci leží centrální kation ve středu pomyslného tetraedru anionů. 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 SiO_4 v silikátech.

Trojúhelníková koordinace (3-četná koordinace) je stabilní s poměry poloměrů kation – anion mezi 0,155 a 0,225. Je běžná např. u skupin CO_3 a BO_3 .

Lineární nebo 2-četná koordinace je v iontových krystalech poměrně vzácná a jejím horním limitem poměru poloměrů kation – anion je hodnota 0,155. Příkladem je uranylová skupina UO_2^{+2} .

Uvedené příklady předpokládají, že koordinační polyedry jsou pravidelná geometrická tělesa s konstantní vzdáleností mezi centrálním kationem a okolními aniony. Taková situace ale nastává v reálných strukturách jen velmi zřídka. Na základě experimentálního určení struktur lze tvrdit, že koordinační polyedry jsou většinou deformovány. V závislosti na více či méně polarizovaném kationu nebo anionu dochází k větším či menším odchylkám v symetrii koordinačních polyedrů. Existují také 5-, 7-, 9- a 10-četné koordinace, které jsou možné v komplexních strukturách, kde aniony nejsou v nejtěsnějším uspořádání. Koordinační polyedry nejsou v těchto případech pravidelná geometrická tělesa. Pokud vazba ve struktuře není převážně iontová, nelze s jistotou k určení koordinace použít poměru iontových poloměrů.

3.3.3.5 Paulingova pravidla

Každý iont ve struktuře různou měrou ovlivňuje okolní ionty. Vzájemně jsou přitahovány, pokud mají opačné náboje, nebo odpuzovány, mají-li stejné náboje. Každý ion má tendenci se seskupovat v rámci struktury tak, že kationy jsou co možná nejdál od sebe v závislosti na koordinaci aniontů a výsledkem je elektrická neutralita. Pokud kationy sdílí anion mezi sebou, jsou od sebe vzdáleny tak daleko, jak je to jen možné. Pokud je kation obklopen koordinačním polyedrem, jsou tyto polyedry navzájem propojeny rohy, hranami nebo plochami. Koordinační polyedry kationů mají tendenci vzájemně sdílet co možná nejmenší počet anionů, takže sdílení tří nebo více aniontů je poměrně vzácné. Vztahy mezi kationy a aniony ve strukturách definují **Paulingova pravidla**.

iont – ion	koordinační číslo – coordination number
ionizační energie – ionization potential	iontový poloměr – ionic radius
elektronegativita – electronegativity	koordinace iontů – coordination of ions

3.4 Periodicita a vlastnosti prvků

Grafickým vyjádřením periodického zákona je periodická tabulka uspořádaná podle vzrůstajícího atomového čísla. Tento způsob uspořádání nejlépe postihuje periodičnost fyzikálních a chemických vlastností prvků a jejich elektronovou konfiguraci. Zásadní vliv na chování a vlastnosti prvků mají elektrony v okrajových částech elektronových obalů. Tyto se označují jako valenční elektrony a obsazují tzv. **valenční orbitaly**. Mezi valenční orbitaly se mohou zahrnovat i ty, které jsou v základním stavu atomu prázdné, ale využívají se při tvorbě např. kovalentní vazby.

Periodická tabulka je sestavena podle periodického zákona, který říká, že vlastnosti prvků jsou periodickými funkcemi jejich atomových čísel. Tabulka je uspořádána do sloupců, kterým se říká grupy (skupiny) a jsou číslovány římskými číslicemi (I, II, ...VIII); číslo grupy odpovídá počtu elektronů ve valenční sféře atomu (nejvzdálenější sféra od jádra atomu). Horizontální řádky se značí jako periody a jsou číslovány arabskými číslicemi.

Základní rozdělení prvků v tabulce můžeme provést na kovy a nekovy. Nekovy tvoří pravou část tabulky a nekovy větší část levé části tabulky (hranicí jsou prvky B, Si, As, Te, At). Tyto dvě skupiny se výrazně liší ve svých vlastnostech jako např. elektrická vodivost, vysoký bod tání, tažnost a další. Pravý sloupec tabulky (VIII) obsahuje tzv. vzácné (inertní) plyny. Dva dlouhé řádky pod hlavní částí tabulky se označují jako série lantanoidů, $Z = 58 - 71$, (vzácné zeminy) a série aktinoidů ($Z = 90 - 103$).

Prvky periodické tabulky se vyskytují v přírodě v různém množství, kromě prvků s atomovým číslem 43, 61 a 93 - 103.

3.5 Chemické vazby a vazebné síly

Síly, které vážou částice (atomy, ionty, molekuly) v krystalických látkách, mají převážně elektrický charakter, magnetická složka se uplatňuje jen zanedbatelně. **Chemická vazba** je interakce dvou nebo více atomů, která podmiňuje existenci víceatomových soustav. Typ vazby a její síla se široce odráží na chemických a fyzikálních vlastnostech sloučenin. Např. čím pevnější vazba, tím vyšší tvrdost, vyšší bod tání a menší koeficient teplotní roztažnosti.

Elektrostatické síly (chemické vazby) se zpravidla rozdělují do čtyř typů: iontové, kovalentní, kovové a vodíkovým můstkem. Toto rozdělení je pouze účelové, ve skutečnosti existuje řada různých přechodů mezi jednotlivými typy. Např. vazebné síly propojující křemík a kyslík ve struktuře křemene vykazují přibližně stejné množství iontového a kovalentního charakteru vazby.

Chemickou vazbu je třeba odlišit od jiných druhů interakcí, jako jsou např. **mezimolekulové síly**.

Za chemickou vazbu považujeme takovou interakci, která je spojená s přestavbou elektronových obalů zúčastněných atomů.

Přestavba atomových obalů má vliv na všechny základní fyzikální a chemické vlastnosti víceatomové soustavy.

3.5.1. Vznik vazby a její charakteristiky

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 vazby (disociační energie) je jednou z charakteristik pevnosti vazby mezi dvěma atomy. Udává se zpravidla v $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ nebo eV (na jednu vazbu). Energie určité vazby je přibližně konstantní ve všech sloučeninách. Součet energií jednotlivých vazeb je přibližně totožný s atomizační energií dané molekuly.

Vzdálenost mezi jádry dvou atomů, vázaných kovalentní vazbou, se označuje jako **délka vazby**. Udává se v Å, správněji 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. Toho se využívá v analytických metodách Ramanovy a infračervené spektroskopie.

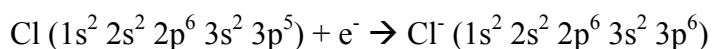
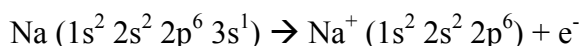
3.5.2 Iontová vazba

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. Vzácné plyny (helium, argon, krypton, xenon) mají valenční orbitály kompletně zaplněné elektrony a jsou zcela inertní.

Iontová vazba vzniká, když jeden nebo více elektronů valenční sféry atomu přejde do valenční sféry jiného atomu tak, že oba dosáhnou konfigurace inertního plynu. Například sodík s jedním valenčním elektronem má tendenci odevzdat tento elektron a jako jednomocný kation tak dosáhnout elektronové konfigurace neonu. Naopak atom chloru zase potřebuje

k dosažení elektronové konfigurace argonu přijmout jeden elektron do své valenční sféry.

Schematicky znázorněno:



Elektron uvolněný sodíkem je využit chlorem, 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).

Obecně mají iontové 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 dovolí okolní prostor. To znamená, že iontová vazba není směrová a symetrie výsledných krystalů bývá 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.

Na sílu vazby má velký vliv náboj koordinovaných iontů. Vazba tvořená vícemocnými ionty je mnohem silnější.

Mezi opačně nabitými ionty v iontových sloučeninách působí silné elektrické pole, které může deformovat elektronové obaly zúčastněných atomů. Míra deformace závisí na velikosti a valenci iontu. Elektrické pole iontů má také silný polarizační účinek na své okolí. Kationty přitahují vnější orbitály elektronového obalu aniontu a intenzita tohoto působení vzrůstá hlavně se vzrůstajícím nábojem kationtu.

3.5.3 Kovalentní vazba

Jednotlivé atomy chloru s nekompletním valenčním orbitalem jsou velmi reaktivní. Pokud se příznivě setkají dva atomy chloru, každý z nich uvolní po jednom elektronu a vytvoří se elektronový pár. Tento elektronový pár se nachází ve valenčních orbitalech obou atomů a tím oba dosáhnou elektronové konfigurace vzácného plynu. Výsledkem tohoto sdílení elektronů je pevná vazba mezi atomy chloru 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, 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.

Prvky ve středu periodické tabulky se dvěma až čtyřmi elektrony ve valenčním orbitalu mohou tvořit až čtyři kovalentní vazby s okolními atomy. Mohou tak vznikat velmi stabilní skupiny, které se dále spojují do komplexů (např. Si, C).

Kovalentní atomový poloměr je meziatomová vzdálenost v kovalentně vázaných strukturách. Jeho velikost je přibližně rovna aritmetickému průměru meziatomové vzdálenosti kovového prvku. Je-li vzdálenost C-C v diamantu 1,54 Å a kovový křemík má vzdálenost Si-Si 2,34 Å, pak v SiC bude vzdálenost 1,94 Å. Vznik kovalentní vazby vysvětlují dvě teorie:

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

Obecnější a fyzikálně realističtější je druhá z nich.

3.5.4 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 pásech se odvíjí schopnost celé struktury přenášet teplo nebo elektrický náboj.

Látky se pak 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.

3.5.5 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 dvojjatomových 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-násobně menší, než vazby kovalentní.

3.5.6 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.

3.5.7 Stanovení vazebného mechanismu

Ve sloučeninách často 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 iontu. Vazby mezi prvky první a sedmé skupiny periodické tabulky a mezi prvky druhé a šesté skupiny mají převážně iontový charakter. Prvky ze středu tabulky budou tvořit vazby převážně kovalentní.

Základem pro procentuelní stanovení iontového (resp. kovalentního) podílu ve vazbě je hodnota elektronegativity prvku. Prvky s nízkou elektronegativitou jsou dárce elektronu, prvky s vysokou elektronegativitou jsou příjemci. Rozdíly v hodnotách elektronegativity prvků vyjadřují iontový charakter vazby vzniklé mezi atomy (obrázek 35-1). 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:

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

kovalentní vazba – covalent bond	kovová vazba – metallic bond
iontová vazba – ionic bond	vodíková vazba – hydrogen bond

3.6 Chemické složení minerálů a jeho vyjádření

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. Možností, jak stanovit chemické složení minerálů, je celá řada. Jde o nejrůznější typy metod od klasických laboratorních na „mokrě cestě“ až po nejrůznější přístrojové metody (AAS, WD analýza apod.). Výsledkem každé analýzy minerálu je soubor dat, který udává hmotnostní procenta analyzovaných prvků (bezokyslíkaté minerály) nebo hmotnostní procenta oxidů jednotlivých prvků (okyslíkaté minerály). Jedná se o analyticky stanovená data, která obsahují pouze chybu, odpovídající zvolené metodice stanovení. Tato data mohou být velmi vhodně použitelná pro řešení dalších otázek a závislostí v daném minerálu. Každým dalším přepočtem nebo úpravou těchto dat vnášíme určitou chybu, např. zaokrouhlováním atomových hmotností nebo výsledků dělení.

Ve většině případů je ale výhodné přepočítat obdržaná analytická data na krystalochemický vzorec minerálu (zpravidla odpovídá pojmu vzorcová jednotka). Z krystalochemických vzorců se vychází u většiny klasifikací minerálů a minerálních skupin.

3.6.1 Substitute v minerálech

Používané krystalochemické 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. Pro fáze (minerály) se stejnou strukturou a rozdílným chemickým složením používáme termín izomorfní. Záměnu iontů ve struktuře označujeme jako iontovou substituci nebo mluvíme o pevném roztoku izostrukturálních minerálů. Pevný roztok je taková struktura minerálu, ve které jsou jednotlivé atomové pozice obsazovány dvěma a více chemickými prvky v různém poměru.

Substituce není nahodilým jevem, aby k ní mohlo dojít, musí být splněny základní předpoklady.

- Vzájemně se substituující (zastupující) atomy nebo ionty musí mít srovnatelnou velikost. Substitute je v zásadě možná, pokud se iontový poloměr zastupujících iontů neliší o více jak 15%. Pokud se iontový poloměr obou substituentů liší o 15 – 30%, může k substituci dojít, ale za velmi specifických podmínek.
- Náboj zastupujících se iontů musí jejich záměnu umožňovat. Nejjednodušší situace nastává při zastupování se iontů o stejné valenci, kdy hovoříme o homovalentní substituci (např. v olivínu $\text{Mg}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+2}$). Pokud se zastupují ionty s různou valencí při tzv. heterovalentní substituci, musí být elektrická neutralita struktury zajištěna dalším

typem substituce. Příkladem je schéma substituce v živcích: $(\text{Na}^+, \text{Si}^{+4}) \leftrightarrow (\text{Ca}^{+2}, \text{Al}^{+3})$.

- Dalším důležitým faktorem, který ovlivňuje průběh substituce, je teplota, při které k ní dochází. Obecně platí, že za vyšších teplot jsou strukturní pozice díky teplotním vibracím větší a tím je substituce snazší i pro atomy a ionty, které mají větší rozdíly ve svých polměrech.

Substituční mechanismy, které vedou ke vzniku pevného roztoku, můžeme rozdělit na tři skupiny: substituční, intersticiální a vakantní.

3.6.1.1 Substituční pevný roztok

Nejjednodušším příkladem iontové substituce je prostá kationová nebo anionová záměna tzv. **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 pevného roztoku je olivínová řada, kde koncovými členy jsou forsterit (Mg_2SiO_4), fayalit (Fe_2SiO_4), tefroit (Mn_2SiO_4) a liebenbergit (Ni_2SiO_4).

Máme-li sloučeninu s obecným vzorcem $\text{A}^{+2} \text{X}^{-2}$, 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^{+1} podle schématu: $2\text{A}^{+2} \leftrightarrow 1\text{B}^{+3} + 1\text{C}^{+1}$. Tento typ substituce se zpravidla označuje jako párová nebo **heterovalentní 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 $\text{Na}^+ + \text{Si}^{+4} \leftrightarrow \text{Ca}^{+2} + \text{Al}^{+3}$. Na jedné strukturní pozici se ale nemusí vzájemně zastupovat pouze dva prvky. Poměrně běžné je zastupování tří a více prvků v jediné strukturní pozici a vyjádření vztahů v pevném roztoku je pak možné pomocí komplikovanějších diagramů (trojúhelníkový, tetraedrický) než v binárním roztoku. Příkladem struktur se substitucí více prvků v jedné strukturní pozici jsou např. živce, granáty, pyroxeny nebo amfiboly.

3.6.1.2 Intersticiální pevný roztok

Mezi atomy a ionty existují v každé struktuře 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. Intersticiální pevný roztok může vzniknout ve struktuře berylu, v níž můžeme nalézt „kanálové“ dutiny, do kterých mohou vstupovat nejrůznější kationy např.

podle schémat: $\text{Si}^{+4} \leftrightarrow \text{Be}^{+2} + 2\text{R}^{+}$ nebo $\text{Si}^{+4} \leftrightarrow \text{Al}^{+3} + \text{R}^{+}$. Jednomocným kationem, který se podílí na této substituci, bývá nejčastěji Na^{+} .

3.6.1.3 Vakantní pevný roztok

Pevný roztok s vakancí vzniká, když vícevalentní kation nahrazuje dva nebo více méněvalentní kationy. Takový substituent obsadí pouze jednu strukturní pozici a zbylé zůstanou vakantní (prázdné). Příkladem může být varieta draselného živce amazonit, jehož modrozelená barva je způsobena vstupem Pb^{+2} do struktury, které nahrazuje dva kationy K^{+} . Olovo však obsadí pouze jednu z obou uvolněných strukturní pozici podle schématu: $\text{K}^{+} + \text{K}^{+} \leftrightarrow \text{Pb}^{+2} + \square$, kde \square označuje vakantní pozici ve struktuře, která působí jako barevné centrum.

3.6.2 Exsoluce

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

Jednoduchým příkladem exsoluce může být roztok oleje a octu. Po dodání energie (protřepání) se oddělí obě fáze a vznikne suspenze drobných částic octu a oleje. V neživé přírodě se s exsolucí setkáváme nejčastěji při ochlazování. Exsoluční lamely, které se oddělují z původně homogenní hmoty, bývají různé velikosti (od mikroskopických po viditelné) a často jsou krystalograficky orientovány. Typickým příkladem jsou exsoluční lamely albitu, které se oddělily z původně homogenního pevného roztoku s K-živcem. Běžně se tyto exsoluční lamely označují jako perthity. S podobným jevem se setkáváme i u amfibolů nebo pyroxenů.

K exsoluci dochází především u pevných roztoků, které vznikly za vyšších teplot a vzájemně se v nich zastupují atomy nebo ionty, jejichž poloměry se liší o více než 25 %.

pevný roztok – solid solution	exsoluce – exsolution
substituice – substitution	heterovalentní substituice – coupled substitution