

# Obsah

<b>1 Úvod do studia obecné chemie.....</b>	<b>2</b>
1.1 Obecná chemie.....	2
1.2 Pojem hmoty.....	2
1.3 Některé základní pojmy .....	4
Chemické zákony a základní pojmy.....	9
<b>2 Struktura hmoty.....</b>	<b>14</b>
2.1 Stavba atomu.....	15
2.2 Atomové jádro.....	19
2.3 Radioaktivita.....	21
2.4 Elektronový obal atomu.....	25
<b>3 Chemická vazba.....</b>	<b>37</b>
3.1 Vlnově-mechanický model vazby .....	37
3.2 VSEPR.....	48
<b>4 Základy koordinační chemie.....</b>	<b>59</b>
4.1 Komplexní částice.....	59
4.2 Stavba komplexních částic.....	60
4.3 Stabilita komplexních sloučenin.....	63
4.4 Izomerie komplexních sloučenin.....	66
4.5 Vazba v koordinačních sloučeninách.....	68
4.6 Reakce koordinačních sloučenin.....	71
<b>5 Klasifikace chemických látek.....</b>	<b>74</b>
5.1 Obecný úvod.....	74
5.2 Plyny.....	76
5.3 Kapaliny.....	79
5.4 Tuhé látky.....	82
<b>6 Fázové rovnováhy.....</b>	<b>103</b>
6.1 Rovnováhy v heterogenním systému.....	103
6.2 Roztoky.....	110
<b>7 Energetické změny při průběhu chemických reakcí.....</b>	<b>118</b>
7.1 Chemická termodynamika .....	118
<b>8 Elektrochemie.....</b>	<b>130</b>
8.1 Elektrická vodivost.....	130
8.2 Elektrolýza.....	132
<b>9 Kyseliny a zásady.....</b>	<b>138</b>
9.1 Arrheniova teorie.....	138
9.2 Brønstedova a Lowryho acidobazická teorie.....	138
9.3 Solvotemie kyselin a zásad.....	147
9.4 Lewisova teorie kyselin a zásad.....	149
9.5 Princip HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) .....	150
9.6 Hydrolýza solí.....	150
9.7 Superkyselá prostředí.....	152
9.8 Tlumivé roztoky (pufry).....	153

# 1 Úvod do studia obecné chemie

Studium chemie není jednoduché. Od studenta vyžaduje, kromě jistého penza znalostí z jiných předmětů, především zájem se tomuto předmětu věnovat, vybudovat si systém znalostí, které musí mít každý chemik (např. dokonalá znalost periodického systému prvků) a naučit se chemickému myšlení. Chemické myšlení je deviza, která adeptovi chemie velmi pomůže pochopit a snadněji zvládnout obsah všech chemických disciplin.

Především je třeba si uvědomit, že chemie je věda logická. Proto tedy dokonalé zvládnutí předmětu obecné chemie, který se zpravidla studuje na počátku každého studia, je dobrým odrazovým můstkem pro studium daleko složitějších partií tohoto krásného vědního oboru.

Na základě dlouholetých praktických zkušeností lze odpovědně prohlásit, že je výhodné, když studium chemie začíná právě studiem zcela obecných zákonitostí, které jsou platné pro všechny chemické disciplíny. Navíc se domnívám, že je velmi užitečné studovat každou chemickou problematiku vícefázově. Nejprve tedy v rámci studia předmětu obecná chemie, kde se posluchač dozví úvodní informace, na něž pak může navazovat podrobnější studium v dalších specializovaných kurzech.

## 1.1 Obecná chemie

je vědní disciplína, která se zabývá základními zákonitostmi chemie a souvisí se všemi chemickými disciplínami

Smyslem obecné chemie je získat základní odpovědi na následující otázky:

- Jaké zákonitosti a modely jsou schopny popsat chování molekul?
- Co drží molekuly pohromadě? (teorie vazby)
- Jak probíhají chemické reakce? (mechanismus reakce)
- Do jaké míry probíhají chemické reakce? (chemická rovnováha)
- Proč probíhají chemické reakce? (chemická termodynamika)
- Jaký je vliv struktury na vlastnosti látek a na průběh chemických reakcí?(znalosti skupenství, symetrie molekul a krystalů)
- Jak se dají vlastnosti a chemické reakce využít v praxi?

## 1.2 Pojem hmoty

Pravděpodobně nikdo nepochybuje o tom, že chemie je vědní disciplína, kde předmětem zkoumání je hmota. Z filozofického hlediska:

- hmota jako obsah a základ jevů v přírodě existuje objektivně
- je neustále v pohybu, nachází se v jistém čase v určitém prostoru
- současně působí na naše smysly a hmotné objekty jsou ohrázeny naším vědomím

### 1.2.1 Formy existence hmoty

**přetržitě (klidová hmotnost přetržitých forem hmoty  $\neq 0$ )**

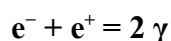
- elementární částice (např. proton, elektron, neutron aj.)
- složitější mikročástice (atom, molekula, ion)
- makroskopická tělesa (veškeré neživé předměty)
- biologické útvary (rostliny, živočichové)
- kosmické útvary (planety, hvězdy, galaxie)

**nepřetržitě (pole) (klidová hmotnost nepřetržitých forem hmoty = 0)**

- má vlnovou povahu
- zprostředkovává působení mezi přetržitými formami hmoty
- šíří se rychlostí světla ( $3 \cdot 10^8$  m/s)

Příklady polí: elektromagnetické, mezonové, gravitační, jaderné apod.

Důkaz pro souvislost přetržitých a nepřetržitých forem struktury hmoty je dán pozorováním procesu anihilace hmoty, např. při interakci pozitronu s elektronem, kdy vznikají dvě kvanta gama



### 1.2.2 Zákony zachování

Pro existenci hmoty v prostoru a čase platí několik základních zákonitostí, jejichž formulace může být do značné míry záležitostí pohledu a také historie.

#### **Zákon zachování hmotnosti**

(Lomonosov 1758, Lavoisier 1774)

- Reagují-li spolu chemické látky v izolované soustavě (tj. výměna hmoty a energie s okolím neprobíhá), je součet hmotností látek před chemickou reakcí roven součtu hmotností reakčních produktů.
- hmotnost libovolné sloučeniny se rovná součtu hmotností prvků, které sloučeninu tvoří
- chemické prvky obsažené ve výchozích látkách jsou ve stejných druzích a ve stejném množství obsaženy v reakčních produktech, ať v nich vytvářejí jakékoliv sloučeniny

Zde je na místě uvést Einsteinův vztah  $E = m \cdot c^2$ . Pak je nutno formulovat:

#### **Zákon zachování energie**

Energie izolované soustavy se nemění, ať v ní probíhá jakýkoliv děj
---

Oba dva předchozí zákony shrnuje:

#### **Zákon zachování hmotnosti a energie**

Hmotnost a energie izolované soustavy je konstantní.

Příklad: Tepelné efekty chemických reakcí bývají max. 1,2 MJ/mol

$\Delta m = \Delta E / c^2 = 1,2 \cdot 10^6 \text{ J} / (3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2 = 1,33 \cdot 10^{-11} \text{ kg}$ , což je nevažitelné množství  $\rightarrow$  v chemii nelze tuto změnu hmotnosti při reakcích běžně postihnout, hmotnostní změny lze pozorovat jen u jaderných reakcí.

## 1.3 Některé základní pojmy

- *Atom* – nejmenší chemicky nedělitelná částice
- *Molekula* – nejmenší část látky, která má chemické vlastnosti této látky a vyznačuje se přesně definovanou atomovou a elektronovou konfigurací
- *Ion* – jakákoliv nabitá částice kationty ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) anionty ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{BPh}_4^-$ )
- Molekulový ion – vzniká odtržením nebo připojením elektronů k molekule, např.  $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_2^-$

### 1.3.1 Veličiny používané k vyjadřování hmotnosti atomů a molekul

- *relativní nuklidová hmotnost* ( $A_r$  – bezrozměrná veličina) je poměr hmotnosti atomu nuklidu X a atomové hmotnostní jednotky

$$A_r = M(\text{X})/u$$

- *střední relativní atomová hmotnost* prvku s přírodním izotopovým zastoupením ( $A_{r,\text{stř}}$  – bezrozměrná veličina) týká se přírodní izotopické směsi daného prvku. Je to aritmetický průměr relativních nuklidových hmotností jednotlivých izotopů, vážený se zřetelem k zastoupení jednotlivých izotopů

$$A_{r,\text{stř}} = 0,01 \cdot \sum A_{r,i} \cdot y_i$$

kde  $y_i$  je zastoupení i-tého izotopu daného prvku v procentech

- *relativní molekulová hmotnost* ( $M_r$  – bezrozměrná veličina), u molekuly Y je to poměr hmotnosti molekuly a atomové hmotnostní jednotky

$$M_r = M(\text{Y})/u$$

Pro praktické výpočty je rovna součtu relativních nuklidových hmotností nuklidů, z nichž se molekula skládá.

- střední relativní molekulová hmotnost  $M_{r,\text{stř}}$  (bere v úvahu přírodní izotopové složení prvků, z nichž se molekula skládá), je rovna součtu středních relativních atomových hmotností příslušných prvků.

### 1.3.2 Některé důležité konstanty

Avogadrova konstanta	$N_A = 6,02252 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	počet atomů uhlíku obsažený v 0,012 kg nuklidu $^{12}\text{C}$
Rychlost světla ve vakuu	$c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	
Planckova konstanta	$h = 6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	
Molární plynová konstanta	$pV = RT$	$R = 8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ R je konstanta ve stavové rovnici ideálního plynu vztažená na 1 mol látky
Boltzmannova konstanta	$k = R/N_A = 1,38054 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$	plynová konstanta vztažená na jednu molekulu
Normální molární objem plynu	objem 1 molu plynu při 0 °C a 101 325 Pa; je stejný pro všechny plyny: 22,41 l.mol <sup>-1</sup>	

### 1.3.3 Některé veličiny a jednotky

#### Hmotnost (*m*)

Hlavní jednotka 1 kg.

Vedlejší jednotka atomová hmotnostní jednotka *u*; je rovna 1/12 hmotnosti atomu nuklidu <sup>12</sup>C

$$u = 1,66053 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

*Hmotnosti základních subatomárních částic*

$$\text{proton} \quad m = 1,0072765 \text{ u}$$

$$\text{neutron} \quad m = 1,0086650 \text{ u}$$

$$\text{elektron} \quad m = 0,000548580 \text{ u}$$

#### Látkové množství (*n*)

- je podíl počtu (*N*) molekul nebo atomů sloučeniny nebo prvku a Avogadrovy konstanty

$$n = N/N_A$$

- je také rovno podílu hmotnosti (*m*) prvku nebo nějaké sloučeniny a molární hmotnosti této částice

$$n = m/M_r$$

- Základní jednotkou látkového množství je 1 mol, což představuje takové množství částic (molekul, atomů, iontů apod.) jako je atomů v 0,012 kg nuklidu <sup>12</sup>C.
- Molární hmotnost se definuje jako hmotnost 1 molu látky (g.mol<sup>-1</sup>)

#### Koncentrace

- Hmotnostní koncentrace* (*w<sub>i</sub>*) nějaké složky ve směsi je poměr hmotnosti této složky (*m<sub>i</sub>*) a hmotnosti směsi (*m*), (bezrozměrná veličina)

$$w_i = m_i/m$$

číselně se pohybuje v rozmezí 0 až 1,0, její stonásobek udává hmotnostní procenta (*w<sub>i</sub>* = 0,01 odpovídá 1 %)

- Objemová koncentrace* (*φ*) nějaké složky ve směsi je poměr objemu této složky (*V<sub>i</sub>*) a objemu směsi (*V*) (bezrozměrná veličina)

$$\varphi = V_i / V$$

číselně se pohybuje v rozmezí 0 až 1,0, její stonásobek udává objemová procenta (obj. %)

- Molární zlomek* (*x<sub>i</sub>*) *i*-té složky směsi je poměr jejího látkového množství a součtu látkových množství všech ( $\sum n_j$ ) složek směsi

$$x_i = n_i / \sum n_j$$

Číselně se molární zlomek určité složky pohybuje v rozmezí 0 až 1 – součet molárních zlomků všech složek směsi (u roztoků uvažujeme i rozpouštědlo) je vždy roven 1 – jeho stonásobek se označuje jako molární procenta u směsí složených z molekul, o atomová procenta jde u směsí složených z atomů

- *Látková koncentrace* (molarita) ( $c$ ) složky roztoku je podíl látkového množství této složky  $n_i$  (rozpuštěné látky) a celkového objemu roztoku ( $V$ )

$$c_i = n_i/V$$

(Molaritu  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  má rozpuštěná látka tehdy, je-li 1 mol této látky rozpuštěn v  $1 \text{ dm}^3$  roztoku.)

Hlavní jednotka  $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

Dílčí jednotka  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )

- Molalita ( $m$ ) složky (rozpuštěné látky) v roztoku je podíl jejího látkového množství ( $n_i$ ) a hmotnosti rozpouštědla  $G$

$$m_i = n_i/G$$

Molalitu rovnou  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  má roztok, u něhož je v  $1 \text{ kg}$  rozpouštědla rozpuštěn 1 mol látky

Hlavní jednotka  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

### **Hustota ( $\rho$ )**

Hustota tělesa o hmotnosti  $m$  a objemu  $V$  je

$$\rho = m/V$$

Hlavní jednotka  $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  (hustotu  $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  má těleso, které má hmotnost  $1 \text{ kg}$  a objem  $1 \text{ m}^3$ ).

Dílčí jednotka  $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

### **Elektrický náboj ( $q$ )**

Míra elektrických vlastností materiálního objektu, které se navenek projevují jako elektrické silové pole.

Hlavní jednotka 1 coulomb  $[C] = A \cdot s$ .

*Elementárním nábojem* se rozumí náboj elektronu nebo protonu  $e = 1,60210 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Všechny elektrické náboje jsou celistvým násobkem elementárního náboje

$$Q = Z \cdot e$$

kde  $Z$  je celé číslo (u iontů se nazývá nábojové číslo)

### **Elektrický potenciál ( $V, \varphi$ ), elektrické napětí ( $U$ )**

Elektrický potenciál v uvažovaném bodě elektrického pole je veličina daná poměrem práce  $A$ , která je potřebná k přenesení náboje  $Q$  ze vztažného místa (obvykle bod v nekonečnu) do uvažovaného bodu přenášeného náboje

$$V = A/Q$$

Rozdíl potenciálů je elektrické napětí ( $U$ )

Hlavní jednotka 1 volt ( $V$ )

$1V = J \cdot C^{-1} = J \cdot s^{-1} \cdot A^{-1}$

### **Elektrický moment dipólu ( $\mu$ )**

je dán součinem velikosti kladného náboje  $Q$  a jeho vzdálenosti ( $l$ ) od stejně velkého záporného náboje

$$\mathbf{m} = Q \cdot \mathbf{l}$$

Hlavní jednotka 1 coulombmetr (Cm) je elektrický moment dipólu tvořeného dvěma stejnými bodovými nabitými tělesy s nábojem  $+Q$  a  $-Q$  o velikosti 1 C, jejichž vzájemná vzdálenost je 1 m.

Starší jednotka: 1 Debye ( $1 \text{ D} = 3,30 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ ).

### **Elektrostatická síla**

působí mezi dvěma náboji  $Q_1$  a  $Q_2$  vzdálenými od sebe  $r$

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Q_1 Q_2}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2}$$

### **Permitivita ( $\epsilon$ )**

Jednotka permitivity 1 F.m<sup>-1</sup> (farad na metr)

Permitivita vakua  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

Permitivita prostředí  $\epsilon$  vyjadřuje vliv prostředí na intenzitu elektrického pole.

Pro srovnání různých prostředí se používá poměrná (relativní) permitivita prostředí bezrozměrná veličina  $\epsilon_r$

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$$

### **Energie ( $W, E$ )**

Schopnost konat práci.

Hlavní jednotka joule (J)  $1 \text{ J} = \text{kg m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ .

Vedlejší jednotka elektronvolt (eV) (energie, kterou získá elektron, projde-li potenciálovým rozdílem jednoho voltu), ve vakuu  $1 \text{ eV} = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Energie kinetická  $E_0 = m \cdot v^2 / 2$

Střední kinetická energie molekul plynu při teplotě  $T$ ,  $E_k = (3/2) \cdot k \cdot T$  ( $k$  – Boltzmannova konstanta)

Nejmenší množství (kvantum) energie monochromatického elektromagnetického záření o kmitočtu  $\nu$

$$\mathbf{E} = \mathbf{h} \cdot \nu$$

( $h$  - Planckova konstanta)

Ekvivalence hmoty a energie,  $E = m \cdot c^2$  (A. Einstein)

Energie ekvivalentní jedné hmotnostní jednotce

$E = u \cdot c^2 = 1,66053 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot (2,997925 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 = 1,491 \cdot 10^{-10} \text{ J} = 931,5 \text{ MeV}$

### 1.3.4 Veličiny charakterizující záření

#### Vlnová délka ( $\lambda$ )

Vzdálenost, kterou vlnění proběhne v době jednoho kmitu.

Hlavní jednotka 1 m

Dílčí jednotka 1 nm (nanometr,  $10^{-9}$  m), běžně používaná ve spektroskopii.

#### Frekvence (kmitočet) ( $\nu$ )

je definován jako počet pravidelně se opakujících dějů (např. elektromagnetických kmitů) v nějakém časovém intervalu  $\Delta t$

$$\nu = n/\Delta t$$

Hlavní jednotka 1 Hertz (Hz) (rozměrem je  $s^{-1}$ ), (1 Hz znamená frekvenci 1 kmitu za sekundu).

Přepočet mezi kmitočtem a vlnovou délkou

$$\nu = c/\lambda$$

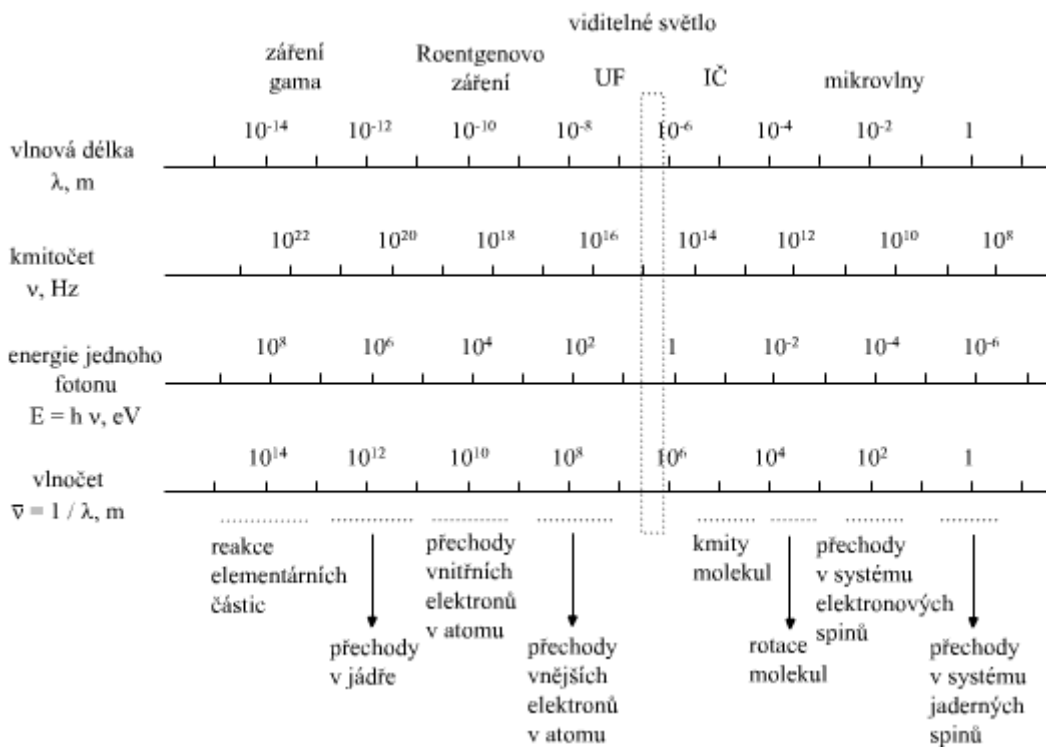
#### Vlnočet ( $\tilde{\nu}$ )

počet vlnových délek obsažený v jednotce délky

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda$$

Hlavní jednotka  $1 \text{ m}^{-1}$

Dílčí jednotka  $1 \text{ cm}^{-1}$



Spektrum elektromagnetického záření



# Chemické zákony a základní pojmy

## 1.3.5 Základní chemické zákony

### **Zákon stálých poměrů slučovacích**

(empirický zákon, Proust 1799, Dalton 1803)

„Složení chemické sloučeniny je stálé a nezávisí na cestě, již bylo použito k její přípravě“ – sloučeniny splňující tento zákon jsou sloučeniny daltonické, které ho nesplňují patří mezi tzv. bertholidy.

### **Zákon násobných poměrů slučovacích**

„Tvoří-li spolu dva prvky více sloučenin, jsou hmotnosti jednoho prvku připadající na určitou neměnnou hmotnost druhého prvku v těchto sloučeninách k sobě v poměru malých celých čísel“

Příklad:

$$m(\text{H}) : m(\text{O})$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 1 \quad : 7,1362$$

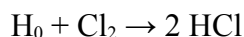
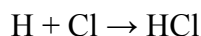
$$\text{H}_2\text{O}_2 \quad 1 \quad : 15,8724$$

t.j. hmotnostní poměr atomů kyslíku 1 : 2

### **Zákon stálých poměrů objemových (týká se reakcí v plynné fázi)**

“Objemy plynů vstupujících do reakce jsou při téže teplotě a tlaku navzájem k sobě a k poměru vzniklých plynných produktů v poměru malých celých čísel”

Příklad:



ve skutečnosti je poměr objemů plynů před a po reakci je 1:1, molekuly vodíku a chloru musí být tedy dvouatomové

### **Avogadrův zákon**

„Stejně objemy libovolných plynů obsahují za stejné teploty a tlaku stejný počet molekul.“

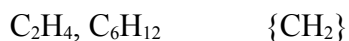
### 1.3.6 Chemický vzorec

představuje sestavení symbolů prvků (značek) do formule, která reprezentuje jejich zastoupení v chemické sloučenině

#### **Stechiometrický vzorec**

Vyjadřuje pouze stechiometrické poměry v chemických látkách, tj. atomové a hmotnostní složení sloučeniny

Příklady:



#### **Molekulový vzorec**

Vyjadřuje druh a počet atomů v molekulách nebo vzorcových jednotkách

Příklady:

**stechiometrický    molekulový**



#### **Funkční (racionální) vzorec**

Obsahuje charakteristické funkční skupiny

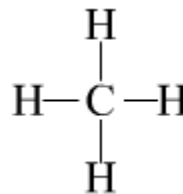
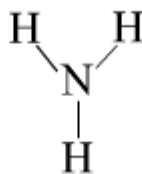
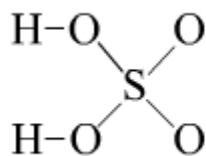
Příklady:

**stechiometrický    molekulový    funkční**



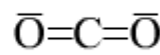
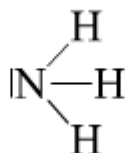
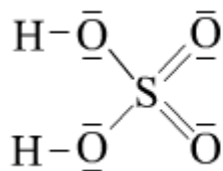
## Strukturní vzorec

Vyjadřuje přibližnou strukturu molekuly.



## Elektronový strukturní vzorec

Uplatňuje se u kovalentních molekul, příp. u kovalentních částí iontových sloučenin, vyjadřuje v dvourozměrném zobrazení topologii (místopis) atomové konfigurace molekuly nebo iontu včetně zjednodušené elektronové konfigurace jejich valenční slupky.



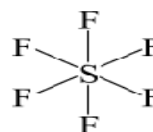
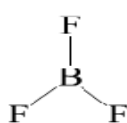
## Obecný postup při konstrukci elektronových strukturních vzorců

1. sloučenina je iontová či kovalentní?
2. napsat přibližný skelet molekuly (zkušenost, analogie, znalost zařazení prvku do periodického systému)
3. umístění vazebných elektronových párů
4. doplnění symbolů prvků o nevazebné elektronové páry
5. využití Lewisova oktetového pravidla (součet počtu vazebných a nevazebných elektronů je 8, resp. 2 u vodíku)

*Příklady využití oktetového pravidla*

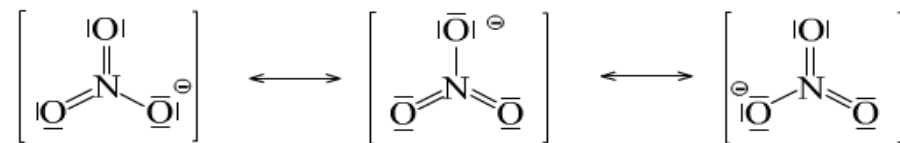


toto pravidlo ovšem neplatí vždy



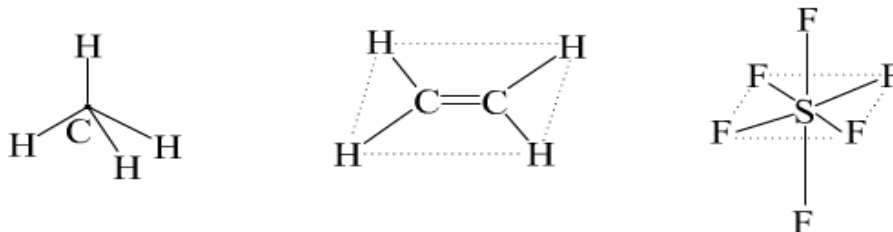
## Resonanční struktury

Ukazují na možné rozmístění vazeb a nábojů v částici. Počet struktur souvisí s pravděpodobností jejich výskytu. Pravdou bývá zpravidla útvar s delokalizovanými vazbami a náboji.



## Geometrický vzorec

Znázorňuje přibližné geometrické rozmístění atomů ve sloučenině.



## Krystalochemický vzorec

Vyjadřuje ve zlomku koordinační čísla aniontů a kationtů.



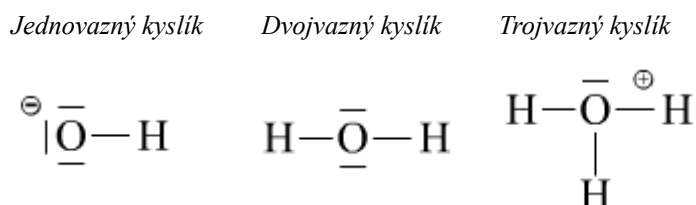
## 1.3.7 Další základní pojmy

### Oxidační číslo atomu

je relativní elektrický náboj, který by byl na atomu přítomen, kdybychom elektrony v každé vazbě z atomu vycházející přidělili elektronegativnějšímu z vazebných partnerů

### Vaznost

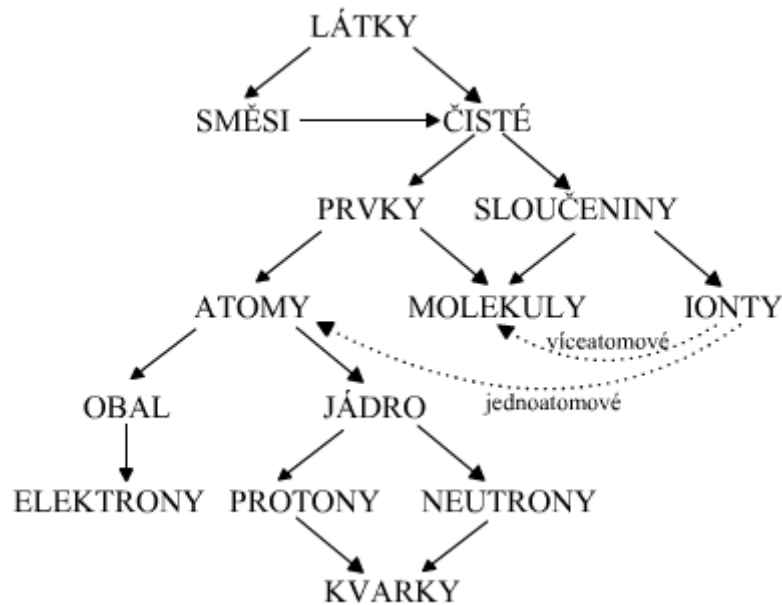
je počet sdílených elektronových párů, které daný atom poutají k sousedním atomům



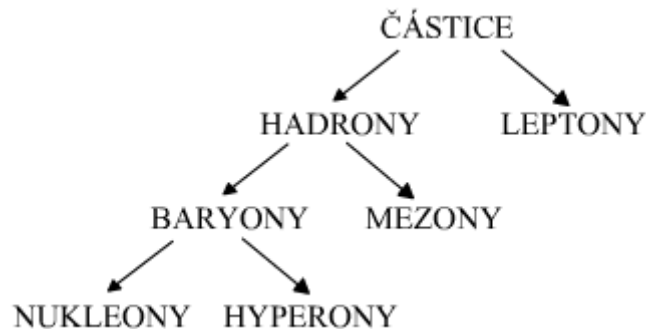


## 2 Struktura hmoty

Hmota je tvořena z hlediska vnějšího pohledu různými látkami. Následující schéma uvádí tento pojem do souvislosti s dalším členěním:



Z uvedeného schématu plyne skutečnost, že na elementární úrovni je hmota tvořena atomy a molekulami. Atomy jsou tvořeny elementárními částicemi. Pojem elementární částice, původně vyhrazený pro nedělitelný útvar bez vnitřní struktury, zahrnuje v současné době téměř stovku částic a zhruba stejný počet antičástic. Následující schéma naznačuje zjednodušeně členění elementárních částic.



Kvarky jsou fundamentální částice druhého typu a jsou z nich složeny těžší částice. Pro jejich označení existuje termín vůně. Mají baryonové číslo  $B = 1/3$  a zlomkový elektrický náboj ( $Z = 2/3$  nebo  $-1/3$ ). Existuje celkem 6 druhů kvarků, které jsou nositeli dalších vlastností jako je podivnost, půvab, krása a pravda (tyto názvy nemají nic společného s původním významem těchto slov).

*Nábojová čísla a hmotnosti kvarků*

označení kvarku	Z	m(u)
u	+2/3	0,0054
d	-1/3	0,0084
c	+2/3	1,61
s	-1/3	0,17
t	+2/3	193
b	-1/3	4,56

Následující tabulka uvádí v přehledu leptony

*Nábojová čísla a hmotnosti leptonů*

Částice	Označení	Z	m(u)
elektron	$e^-$	-1	$5,5 \cdot 10^{-4} (m_0)$
neutrino	$\nu_e$	0	$\leq 5 \cdot 10^{-9}$
mion	$\mu^-$	-1	0,1144 ( $\sim 200 m_0$ )
neutrino	$\nu_\mu$	0	
lepton	$\tau^-$	-1	1,915 ( $\sim 3500 m_0$ )
neutrino	$\nu_\tau$	0	

## 2.1 Stavba atomu

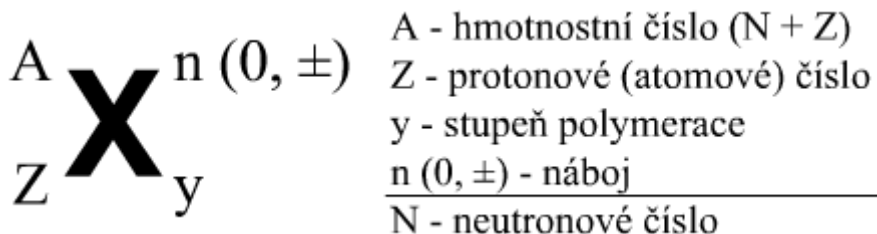
Atom je nejmenší hmotnou a chemicky nedělitelnou částicí. Je tvořen jádrem, které obsahuje protony a elektrony, a elektronovým obalem. Protony jsou kladně nabitě, neutrony nemají náboj, elektrony nesou náboj záporný. Následující tabulka uvádí přehledně základní informace o těchto elementárních částicích:

*Elementární částice tvořící atom*

Elementární částice	Objevitel (rok)	Hmotnost m/kg	m/u	Náboj e/C	Symbol
proton	Rutherford (1920)	$1,67252 \cdot 10^{-27}$	1,0072	Kladný $1,60210 \cdot 10^{-19}$	$p^+$ nebo ${}^1_1p$
neutron	Chadwick (1932)	$1,67482 \cdot 10^{-27}$	1,0086	nemá náboj	$n^0$ nebo ${}^0_1n$
elektron	Thomson (1897)	$9,1091 \cdot 10^{-31}$	$5,4857 \cdot 10^{-4}$	Záporný $1,60210 \cdot 10^{-19}$	$e^-$ nebo ${}^0_{-1}e$

Počet protonů v jádře udává tzv. protonové (atomové) číslo (symbol  $Z$ ), počet neutronů je dán číslem neutronovým ( $N$ ). Atom je částicí elektroneutrální, neboť počet kladně nabitých protonů v atomu je stejný jako počet elektronů. Pokud tomu tak není (počet elektronů je jiný než počet protonů v jádře), pak se daná hmotná částice nazývá iontem.

*Symbol prvku nebo iontu*



### 2.1.1 Prvek

Soubor atomů, které mají stejné atomové číslo  $Z$  ( $N$  mohou mít různé) se nazývá *prvkem*.

### 2.1.2 Nuklid

Soubor naprosto identických atomů, které mají stejné atomové číslo  $Z$  a neutronové číslo  $N$ , přičemž  $Z \neq A$  (jediná výjimka je jádro lehkého vodíku  $^1_1\text{H}$ ), se nazývá *nuklidem*. Dnes je známo více než 2 000 nuklidů, z nichž je pouze 266 stabilních. Ostatní jsou nukleárně nestabilní, a proto podléhají radioaktivnímu rozpadu.

### 2.1.3 Izotop

Pojem *izotop* je nutno na rozdíl od pojmu nuklid chápat spíše kvalitativně. Tento pojem vyjadřuje skutečnost, že prvek je tvořen několika typy jader, tedy atomy, které mají stejné  $Z$ , ale mohou se lišit počtem neutronů v jádře. Použití pojmu izotop (izotopy) snad nejlépe vyplyne z tvrzení: Vodík je přírodě zastoupen třemi izotopy. Jsou to nuklidy  $^1_1\text{H}$ ,  $^2_1\text{H}$  a  $^3_1\text{H}$ .

*Monoizotopické prvky*

beryllium ( $^9\text{Be}$ )    fosfor ( $^{31}\text{P}$ )

fluor ( $^{19}\text{F}$ )      kobalt ( $^{59}\text{Co}$ )

sodík ( $^{23}\text{Na}$ )     jód ( $^{127}\text{I}$ )

hliník ( $^{27}\text{Al}$ )    zlato ( $^{197}\text{Au}$ )



Prvky polyizotopické

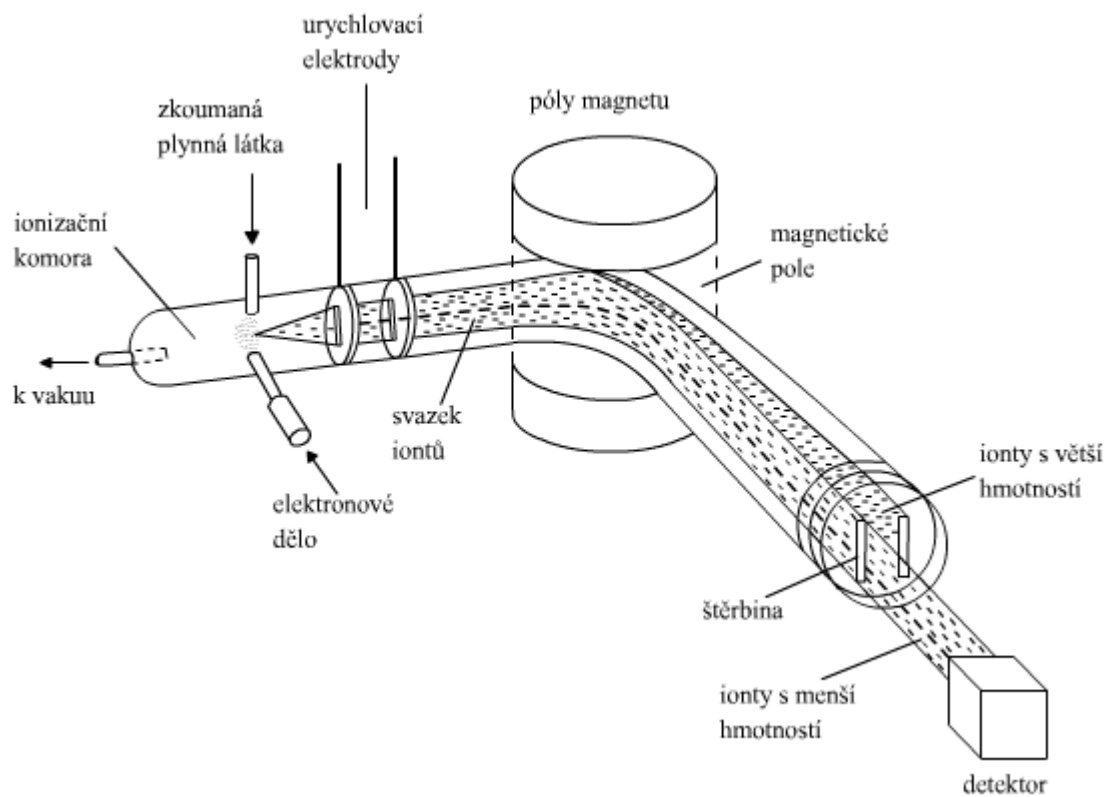
Prvek	$A_r$	Izotop	Výskyt v přírodní izotopové směsi (%)	$A_r$
Vodík	1,0179	$^1\text{H}$	99,985	1,007825
		$^2\text{H}$	0,015	2,014102
Lithium	6,941	$^6\text{Li}$	7,52	6,015126
		$^7\text{Li}$	92,48	7,016005
Uhlík	12,011	$^{12}\text{C}$	98,892	12,00000
		$^{13}\text{C}$	1,108	13,003354
Kyslík	15,9994	$^{16}\text{O}$	99,759	15,994915
		$^{17}\text{O}$	0,037	16,999133
		$^{18}\text{O}$	0,204	17,999150
Draslík	39,08	$^{39}\text{K}$	93,08	38,963714
		$^{41}\text{K}$	6,92	40,961385
Cín	118,69	$^{112}\text{Sn}$	0,96	111,904940
		$^{114}\text{Sn}$	0,66	113,902960
		$^{115}\text{Sn}$	0,35	114,903530
		$^{116}\text{Sn}$	14,30	115,902110
		$^{117}\text{Sn}$	7,61	116,903060
		$^{118}\text{Sn}$	24,03	117,901790
		$^{119}\text{Sn}$	8,58	118,903390
		$^{120}\text{Sn}$	32,85	119,902130
		$^{122}\text{Sn}$	4,72	121,903410
		$^{124}\text{Sn}$	5,94	123,905240
Uran		$^{235}\text{U}$	0,72	235,03493
		$^{238}\text{U}$	99,28	238,050760

Pojem *izobary* (používá se v množném čísle) je vyhrazen nuklidům, které mají stejné nukleonové a různé protonové číslo, např.  $^{40}\text{Ar}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{40}\text{Ca}$ . Platí Mattauchovo pravidlo, které říká, že v takové řadě nuklidů bývá prostřední radioaktivní.

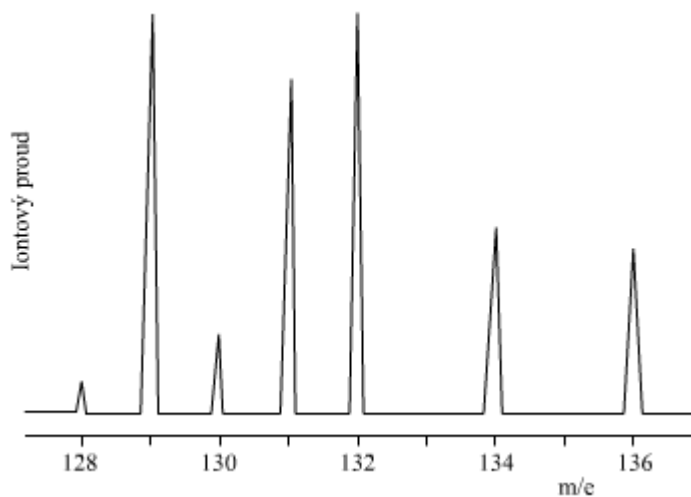
*Izotony* (příliš se nepoužívá) představují nuklidy, které mají stejný počet neutronů v jádře, např.  $^3_1\text{H}$  a  $^4_2\text{He}$ .

Hmotnost nuklidů a jejich zastoupení v přírodní směsi se dá zjistit např. hmotnostní spektrometrií

*Princip fungování hmotnostního spektrometru*



*Hmotnostní spektrum xenonu*



*Izotopové složení přírodního xenonu [%]*

$^{124}\text{Xe}$	0,095	$^{129}\text{Xe}$	26,44	$^{132}\text{Xe}$	26,89
$^{126}\text{Xe}$	0,090	$^{130}\text{Xe}$	4,08	$^{134}\text{Xe}$	10,44
$^{128}\text{Xe}$	1,915	$^{131}\text{Xe}$	21,18	$^{136}\text{Xe}$	8,87

## 2.2 Atomové jádro

Jádra běžných atomů se skládají z protonů a neutronů mezi kterými existují silné jaderné interakce. Je v nich soustředěna prakticky veškerá hmotnost atomu. Částice jádra mají své vlastní uspořádání, které popisuje např. hladinový nebo kapkový model jádra, nukleony mají svůj jaderný spin. rovný  $\frac{1}{2}$ .

### 2.2.1 Hmotnost a vazebná energie jádra

Jestliže srovnáme hmotnost jádra atomu s hmotností částic, které jádro tvoří, dojdeme k poznání, že hmotnost jádra je menší.

$$M_j < Z \cdot m_p + (A-Z) \cdot m_n$$

Rozdíl  $\Delta = M_j - [Z \cdot m_p + (A-Z) \cdot m_n]$  se nazývá *hmotnostní úbytek* (hmotnostní defekt), který má zápornou hodnotu. Jemu ekvivalentní energie je podle Einsteinova vztahu rovna  $E_v = -\Delta \cdot c^2$  a nazývá se vazebnou energií jádra. Je to energie, která by se hypoteticky uvolnila při vytvoření jádra z volných nukleonů.

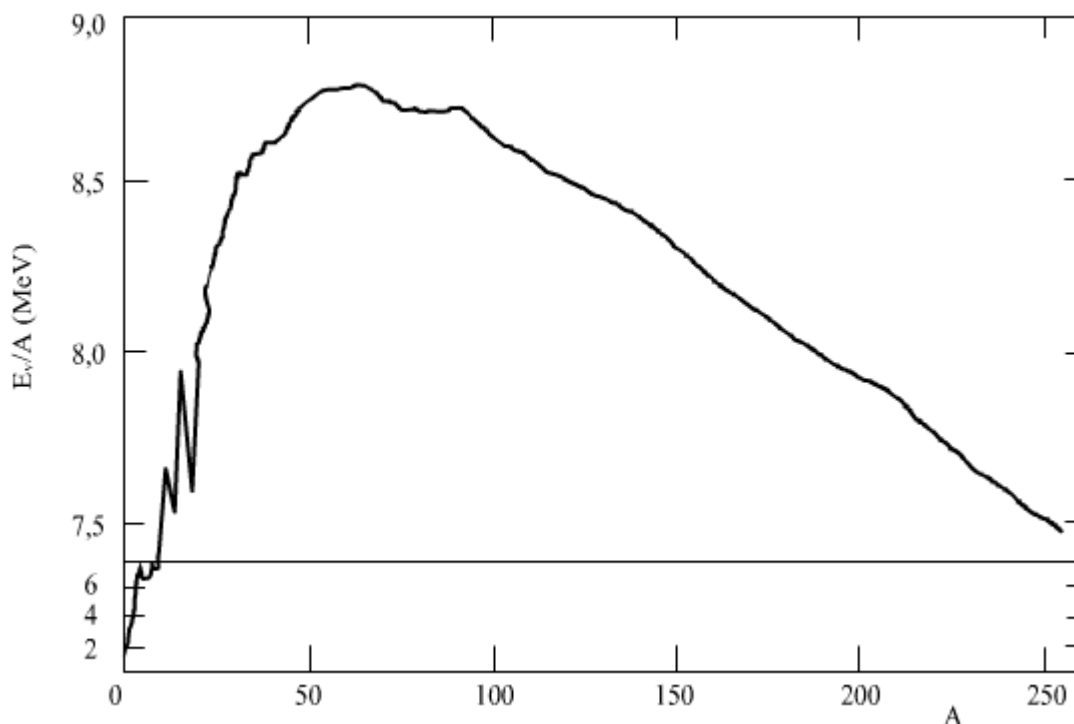
Např. pro jádro  ${}^4_2\text{He}$  je  $\Delta = 5,000618 \cdot 10^{-29} \text{ kg} \rightarrow 4,5 \cdot 10^{-12} \text{ J/atom} \rightarrow 2,71 \cdot 10^{12} \text{ J/mol}$ . Toto množství tepla ohřeje 6 500 tun vody z  $0^\circ\text{C}$  k varu.

Velikost této energie však o stabilitě jádra. neposkytuje příliš mnoho informací, neboť závisí na počtu nukleonů v jádře. Proto se zavádí vazebná energie jádra vztažená na jeden nukleon

$$\varepsilon = E_v / A,$$

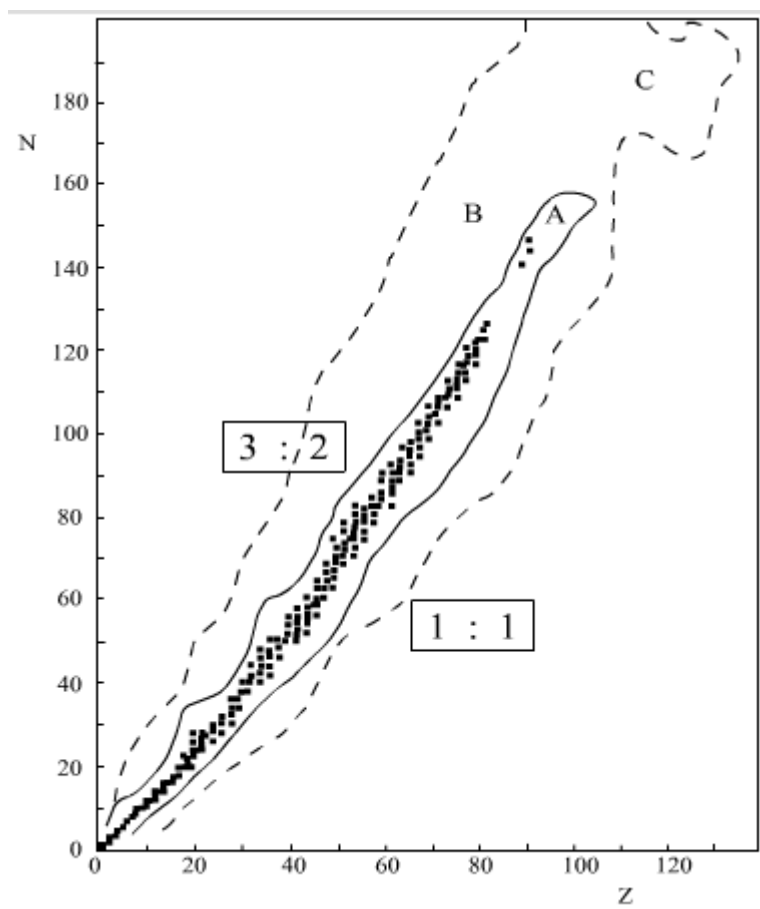
která se dá chápat jako energie potřebná k uvolnění nukleonu z jádra. O stabilitě jádra poskytuje daleko více informací.

Následující obrázek ukazuje závislost střední vazebné energie jádra připadající na jeden nukleon v závislosti na nukleonovém čísle. Z této závislosti plyne, že nejstabilnější jádra se nacházejí v oblasti  $A = 50$  (prvky skupiny železa). V oblasti lehkých jader je velmi stabilní jádro  ${}^4_2\text{He}$ .



Obecně lze konstatovat, že stabilita jader je záležitostí jejich složité vnitřní struktury. Podle velikosti vazebné energie jádra vztažené na nukleon můžeme jádra rozdělit na *nukleárně stabilní* (mají velkou vazebnou energii) a jádra *nukleárně labilní*.

Obrázek (poměry v závorkách znamenají poměr N/Z) ukazuje oblast stabilních nuklidů (oblast A), oblast nestabilních nuklidů (B) a ostrov stability C, kde se předpokládá existence tzv. supertěžkých jader.



Z prosté statistiky výskytu stabilních nuklidů v přírodě vyplývá, že nejvíce se vyskytují tzv. sudá-sudá jádra (tj. N i Z jsou sudé), pak jádra, kde jen jedno z čísel je sudé. Nejméně jsou v přírodě zastoupena jádra lichá-lichá. Z prosté statistiky výskytu stabilních nuklidů v přírodě vyplývá, že nejvíce se vyskytují tzv. sudá-sudá jádra (tj. N i Z jsou sudé), pak jádra, kde jen jedno z čísel je sudé. Nejméně jsou v přírodě zastoupena jádra lichá-lichá.

Kombinace		Počet stabilních nuklidů
Z	N	
sudé	sudé	164
sudé	liché	55
liché	sudé	50
liché	liché	4

## 2.3 Radioaktivita

je projevem nukleární nestability jader. Spočívá v jejich přeměně na jiný nuklid, přičemž dochází současně k eliminaci některé z elementárních částic, ev. jejich skupin, z prostoru rozpadajícího se jádra. Pro radioaktivní rozpad platí následující charakteristiky.

- přeměna je děj samovolný (spontánní) a exoergický děj (energie se uvolňuje)
- nezávisí na chemickém stavu atomu
- platí zákon zachování hmotnosti a energie
- radioaktivní přeměna se kineticky řídí základním zákonem radioaktivních přeměn

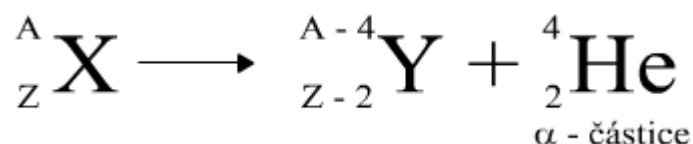
Při jednoduchých radioaktivních přeměnách vzniká z mateřského nuklidu vždy nuklid dceřinný a některá elementární částice. Následující tabulka uvádí přehled možných přeměn:

Elementární částice při radioaktivní přeměně	Symbol částice	Typ radioaktivního rozpadu
jádro ${}^4_2\text{He}$ (helion)	$\alpha$	$\alpha$ -proces
elektron pozitron (kladný elektron)	$\beta^- \beta^+$	$\beta$ -proces (negatronová nebo pozitronová přeměna)
foton	$\nu$	$\gamma$ - proces
neutron	n	samovolné štěpení

### 2.3.1 Přeměna $\alpha$

S přeměnou  $\alpha$  se setkáváme u nejtěžších jader a spočívá v eliminaci jádra helia  ${}^4_2\text{He}^{2+}$ . Rezultující nuklid má tedy o dva protony a dva neutrony méně než nuklid mateřský. Chemicky je vznikající nuklid posunut o dvě místa v periodickém systému doleva (jedno z Fajans-Soddyho posunových pravidel).

Rovnice  $\alpha$ -rozpadu



Tok  $\alpha$ -částic se nazývá  $\alpha$ -záření. Toto záření, mající hmotnou povahu a velkou kinetickou energii, má dosah ve vzduchu řádově jednotky cm, při průletu hmotným prostředím vykazuje díky náboji letící částice značné ionizační účinky (odebírání elektronů okolnímu prostředí), přičemž se náboj částice neutralizuje. Konečným produktem tohoto procesu je atom helia  ${}^4_2\text{He}$ . Lze jej v podstatě odstínit jakoukoliv hmotnou překážkou.

### 2.3.2 Přeměna $\beta$

Tento typ přeměny je záležitostí slabých interakcí mezi leptony (elektrony v obalu) a hadrony (nukleony).

Typ interakce	Zprostředkování slabé interakce mezi nukleony	Chemická změna
přeměna $\beta^-$ (negatronová přeměna)	$n \rightarrow p^+ + e^- + \tilde{\nu}_e$	${}^A_Z X \xrightarrow{\beta^-} {}^A_{Z+1} Y^+ + e^- + \tilde{\nu}_e$
přeměna $\beta^+$ (pozitronová přeměna)	$p^+ \rightarrow n + e^+ + \nu_e$	${}^A_Z X \xrightarrow{\beta^+} {}^A_{Z-1} Y^- + e^+ + \nu_e$
elektronový záchyt (EZ)	$p^+ + e^- \rightarrow n + \nu_e$	${}^A_Z X \xrightarrow{EZ} {}^A_{Z-1} Y + \nu_e$

Pozn.:  $\tilde{\nu}_e$  - elektronové antineutrino

$\nu_e$  - elektronové neutrino

*Negatronová přeměna* je běžným typem rozpadu nestabilních jader a setkáváme se s ní u přírodních i uměle připravených radionuklidů, zatímco pozitronová přeměna se vyskytuje pouze u nuklidů připravených jadernými reakcemi. Elektronový záchyt představuje zvláštní typ přeměny  $\beta$ , kdy se jádro zbavuje nadbytku protonů v jádře – proton jádra zachytí obalový elektron a přemění se na neutron.

Tok vznikajících leptonů, tj. elektronů nebo pozitronů, se pak nazývá zářením  $\beta^-$ , resp.  $\beta^+$ . Vznikající  $\beta$ -záření má ve vzduchu větší dosah než záření  $\alpha$ , rovněž má slabší ionizační účinky. Ochrana proti působení tohoto záření spočívá v jeho odstínění běžnými materiály (sklo, plexisklo apod.).

### 2.3.3 Přeměna $\gamma$

Při různých radioaktivních přeměnách se může jádro nacházet v různě vzbuzených stavech. Je to dáno tím, že při reorganizaci nukleonů v jádře nevzniká ihned stav s nejnižší energií. Nadbytečné energie se jádro zbavuje emisí jednoho či více fotonů elektromagnetického záření  $\gamma$ .

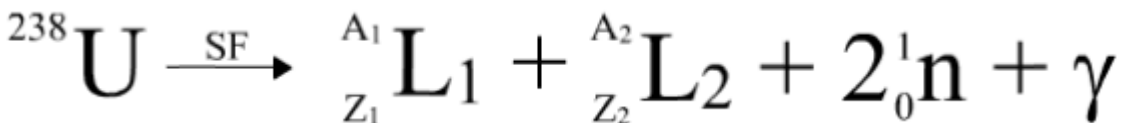
Emise kvanta  $\gamma$  může probíhat prakticky současně s rozpadem typu  $\alpha$  nebo  $\beta$ , pak hovoříme o *okamžité emisi  $\gamma$ -záření*.

Když se jádro zbavuje nadbytečné energie postupně emisí několika fotonů, může se stát, že některý ze vzbuzených stavů má delší dobu života ( $10^{-3}$  s až roky), pak jde o *zpožděnou emisi  $\gamma$ -záření*. Pokud se nuklid nachází v excitovaném stavu s delším poločasem rozpadu, pak o něm hovoříme jako o jaderném izomeru (např.  ${}^{137}\text{Ba}$ ,  $T_{1/2} = 2,7$  min.).

Zvláštním případem deexcitace vzbuzeného jádra je *vnitřní konverze*, která spočívá v přenosu energie z jádra nezářivým způsobem na obalový elektron. Tento elektron tak získá energii, která mu umožní opustit atom (tzv. konvertovaný elektron, má na rozdíl od  $\beta$ -konkrétní hodnotu energie).

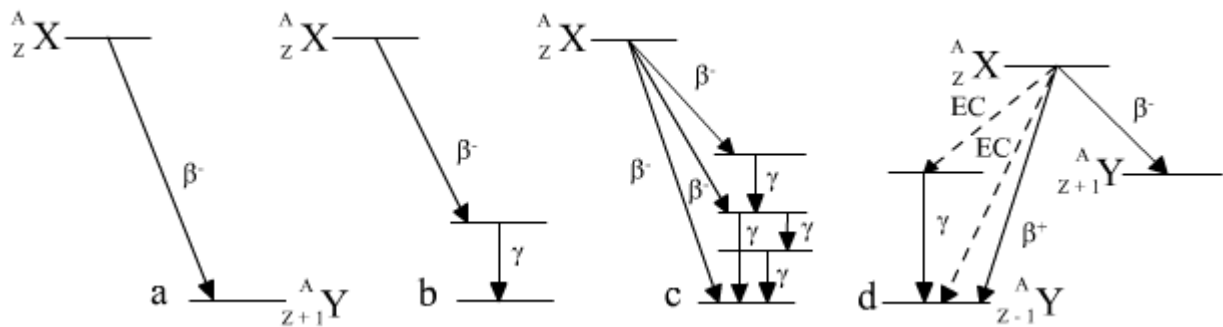
### 2.3.4 Samovolné štěpení a ostatní typy přeměn

U nejtěžších jader existuje možnost snížení protonového čísla rozštěpením jejich jádra na dvě menší jádra (trosky) za uvolnění dvou nebo tří neutronů:



Zcela výjimečně může docházet k rozpadu za současné emise těžších jader či nukleonů.

Jadernou přeměnu lze popsat schématem přeměny.



- a) čistý  $\beta^-$ -rozpad
- b)  $\beta^-$ -rozpad kombinovaný s  $\gamma$  přeměnou
- c) různé druhy  $\beta^-$ -přeměn mateřského nuklidu
- d) kombinované přeměny

### 2.3.5 Kinetika jednoduché radioaktivní přeměny

Přeměna radionuklidu na dceřiné produkty má svou rychlost, která je pro daný typ přeměny charakteristická. Z hlediska kinetického lze na jadernou přeměnu nahlížet jako na reakci 1. řádu.

Pro rychlost procesu platí základní zákon radioaktivních přeměn, který říká, že

„za dostatečně krátký časový interval se přemění stejný podíl z přítomného počtu radioaktivních jader“.

**Přeměnová konstanta ( $\lambda$ ):**

$$\lambda = \frac{\Delta N}{N \cdot \Delta t} \quad [\lambda] = s^{-1}$$

**Aktivita ( $A$ )**

Aktivitou se rozumí časová změna počtu (úbytku) radioaktivních jader za časovou jednotku

$$A = \frac{\Delta N}{\Delta t} \Rightarrow A = \lambda \cdot N$$

Rozměrem aktivity je Becquerel (Bq), což představuje rozpad jednoho atomu radionuklidu za sekundu. S aktivitou souvisí hmotnost radioaktivního nuklidu vztahem:

kde  $A$  je aktivita radionuklidu o relativní nuklidové hmotnosti  $A_r$ .

Jestliže provedeme integraci výše uvedených vztahů, obdržíme vztahy, které jsou použitelné pro praktické výpočty změny počtu atomu radionuklidu či jejich aktivity s časem.

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \text{ resp. } A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

Pro každý radionuklid je charakteristickou konstantou *poločas přeměny*  $T_{1/2}$ , což je čas, za který se přemění právě polovina z přítomného počtu atomů radionuklidu. Jeho souvislost s přeměnovou konstantou vyplývá z následujícího odvození:

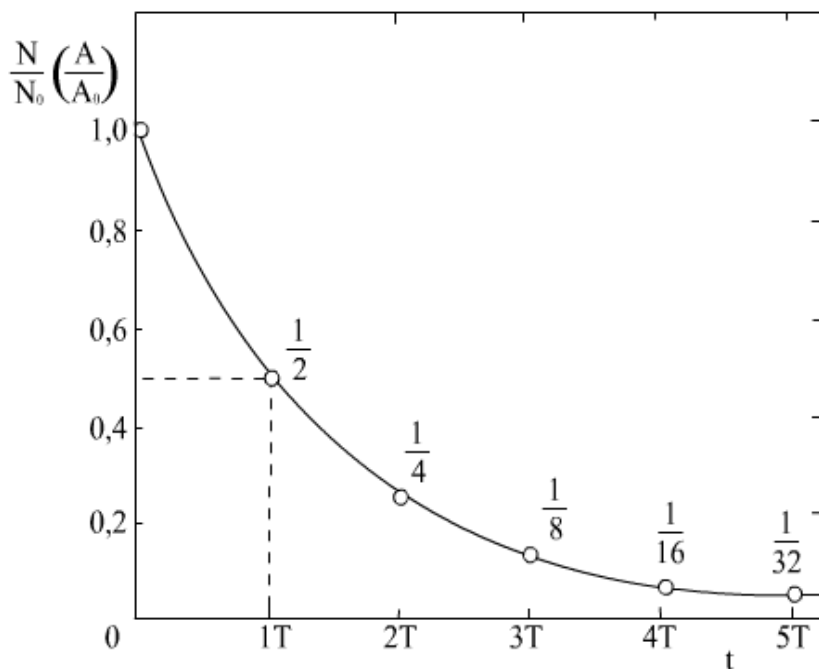
$$N(T_{1/2}) = \frac{1}{2} N_0$$

$$\frac{1}{2} N_0 = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda}$$

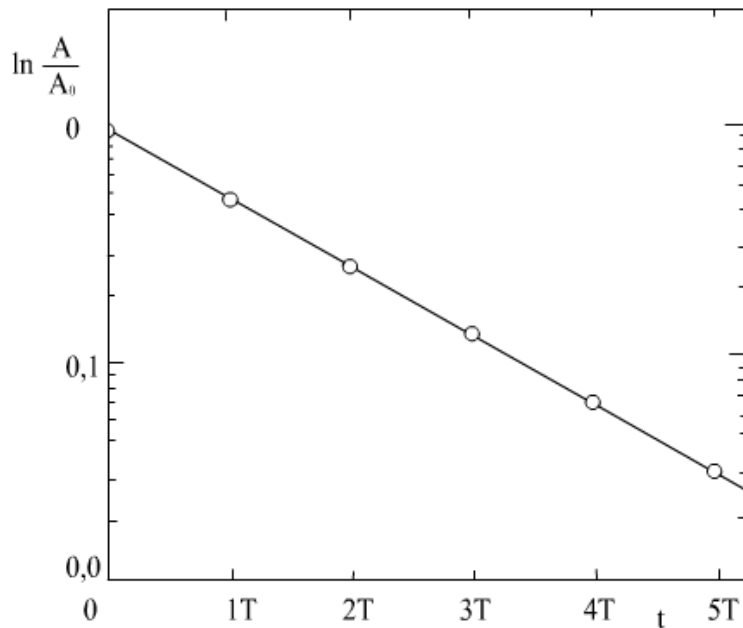
Na následujících obrázcích jsou uvedeny grafické závislosti  $N = f(t)$  ve dvou způsobech vyjádření. Směrnice přímky na druhém obrázku odpovídá hodnotě přeměnové konstanty radionuklidu.

*Exponenciální pokles počtu atomů, resp. aktivity radionuklidu v závislosti na čase:*





Logaritmický pokles počtu atomů, resp. aktivity radionuklidu v závislosti na čase:



## 2.4 Elektronový obal atomu

### 2.4.1 Rutherfordův model (1911)

planetární model

### 2.4.2 Bohrův model atomu

- Elektron se musí pohybovat jen po takových drahách, kde moment hybnosti se rovná celistvému násobku  $h/2\pi$

$$m v r = n h/2\pi$$

$n$  - nazváno jako hlavní kvantové číslo

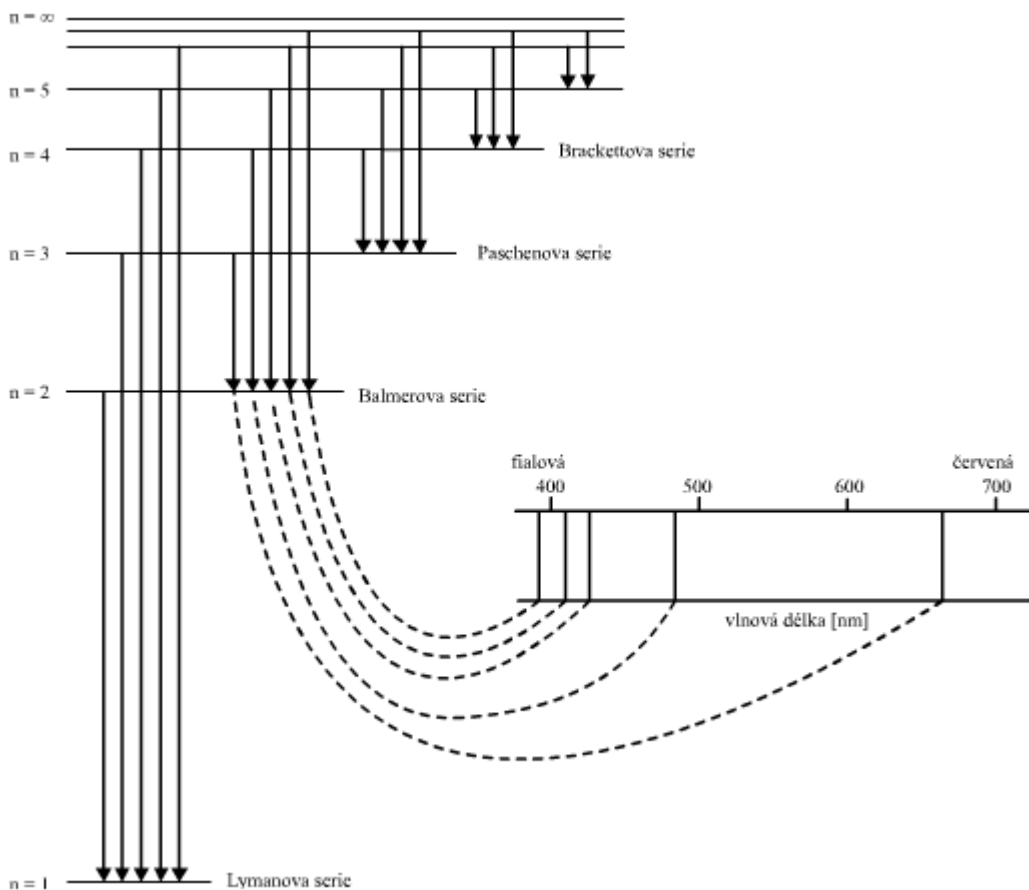
- Při pohybu elektronu na dráze, která splňuje předchozí podmínku, se nevyzařuje energie. Vyzařování nebo pohlcování energie nastává pouze při přechodu z jedné dráhy na jinou.
- Rozdíl energií mezi drahami se vyzaří v podobě světelného kvanta.

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

Schéma vzniku spektrálních čar a sérií v emisním spektru vodíkového atomu

$$\tilde{\nu} = R \left[ \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

Rydbergova konstanta  
 $R = 109666,56 \text{ cm}^{-1}$   
 $m = 1, 2, 3, 4, \dots$   
 $n = m+1, m+2, m+3, \dots$



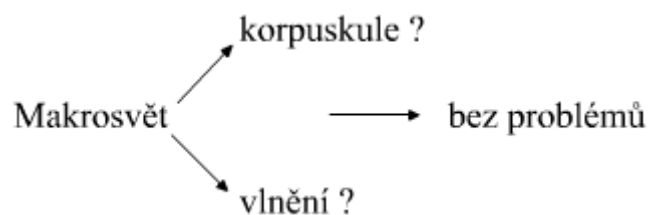
### 2.4.3 Kvantově-mechanický model atomu

Vychází z:

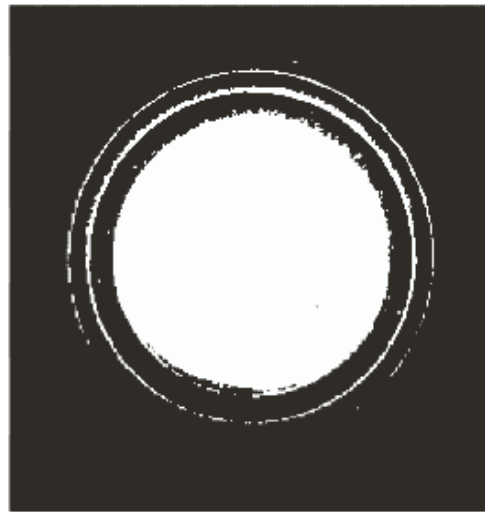
- Bohrovy teorie zcela určitých stálých energetických stavů elektronu v atomu (stacionární stavy), kvantování energie;
- de Broglieho představy o dualistickém charakteru hmoty (hmota nebo vlnění?);
- Heisenbergova principu neurčitosti (nemožnost určovat s libovolnou přesností fyzikální veličiny charakterizující stav dané mikročástice)

#### **Korpuskulárně-vlnový charakter mikroobjektu**

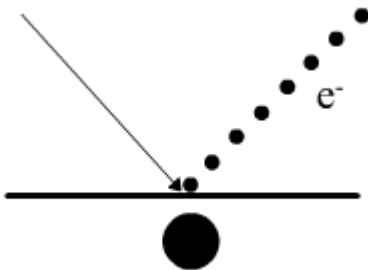
- Částice - útvar o nenulové hmotnosti, který lze lokalizovat v prostoru, má definovanou křivku dráhy (trajektorii) při pohybu, má ostře vymezený povrch.
- Vlnění - šíření vzruchu v jakémkoliv prostředí (vysvětluje difrakci a interferenci)



- Mikrosvět - nutno uvažovat dvojakost chování - dualismus



Fotoefekt



Planck: Emise a absorpce světelné energie se nedějí spojitě, jak by to vyplývalo z vlnové teorie záření, ale v celistvých násobcích kvanta energie.

$$\epsilon = h \nu$$

**Heisenbergův princip neurčitosti**

Součin každé dvojice dynamicky proměnných veličin, který má rozměr Planckovy konstanty, nemůže být stanoven s menší nepřesností, než je hodnota Planckovy konstanty.

Příklad:

- pro hybnost částice a její polohu  $\Delta p_x \Delta x \geq h$
- nepřesnost v určení energie v čase

$$\Delta E \cdot \Delta \tau \geq h$$

$$\left. \begin{array}{l} [\Delta E] = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} \\ [\Delta \tau] = \text{s} \end{array} \right\} [h] = \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}}$$

Důsledky Heisenbergova principu neurčitosti

- u časově stacionárních objektů (izolovaný atom) je jejich struktura nezávislá na čase, lze tedy určit energii stacionárního stavu relativně přesně
- zákony jistoty jsou nahrazeny zákony pravděpodobnosti

### Vlnová funkce

- Schrödingerova rovnice

nebyla odvozena, ale postulována

$$H\Psi = E.\Psi$$

- Hamiltonův operátor

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2} \right) + E_p$$

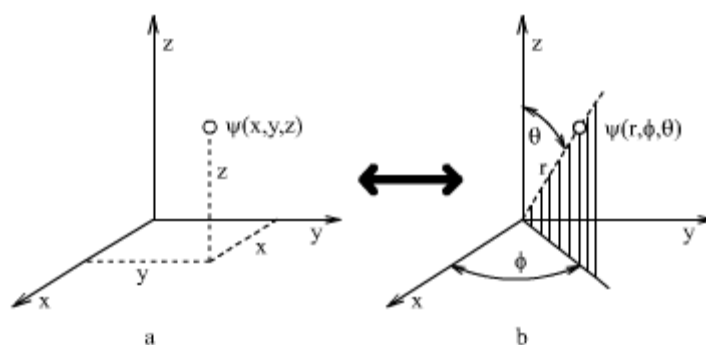
$E_p$  - potenciální energie

Řešení Schrödingerovy rovnice: vlastní funkce ( $\psi$ ) a vlastní hodnota ( $E$ )

*Funkce  $\psi$  (vlnová funkce)* - popisuje chování vln charakterizujících stav libovolného mikroobjektu ( $\Psi$ )<sup>2</sup> - má fyzikální význam pravděpodobnosti, tj. lze určit místo maximální elektronové hustoty v atomu, které je charakterizováno určitou energií – atomový orbital.

*Atomový orbital* – je veličina závislá na souřadnicích a vymezuje se tak, aby v určitém prostoru mohl existovat elektron (s ohledem na princip neurčitosti lépe elektronová hustota)

Užívané souřadnicové systémy



a) pravoúhlé souřadnice b) sférické souřadnice

Vlnová funkce popisující AO obsahuje:

- fyzikální konstanty ( $\hbar$ ,  $m_e$ , náboj elektronu aj.)
- veličiny charakterizující systém ( $Z$ , souřadnice  $x$ - $y$ - $z$ , event.  $r$ ,  $\phi$ ,  $\theta$ )
- kvantová čísla  $n$ ,  $l$ ,  $m$

Vlnové funkce atomu vodíku pro orbitály 1s

$$\Psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi} a_0^{3/2}} e^{-r/a_0}$$

## 2.4.4 Kvantová čísla

### Hlavní kvantové číslo $n$

(odpovídá  $n$  v Bohrově pojetí)  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 \dots$  Číslo sloupky (souhlasí s číslem periody v periodickém systému) prvku, charakterizuje širší energetické stavy v atomu

typ	K	L	M	N	O	P	Q
$n$	1	2	3	4	5	6	7

### Vedlejší kvantové číslo $l$

Vedlejší kvantové číslo určuje směr a tvar rozložení elektronové hustoty. U složitých elektronových systému ovlivňuje také poněkud energii AO.

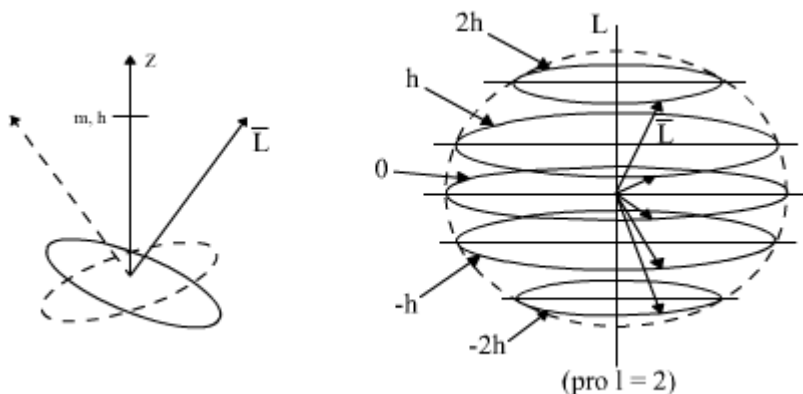
typ	s	p	d	f	...
$l$	0	1	2	3	...

### Magnetické kvantové číslo $m_l$

Celá čísla  $m_l = -l, -(l-1), \dots, 0, +1, \dots, +(l-1), +l$  celkem  $(2l + 1)$  hodnot

Vystihuje energetické rozdíly mezi orbitaly téhož typu (projeví se až účinkem magnetického pole)

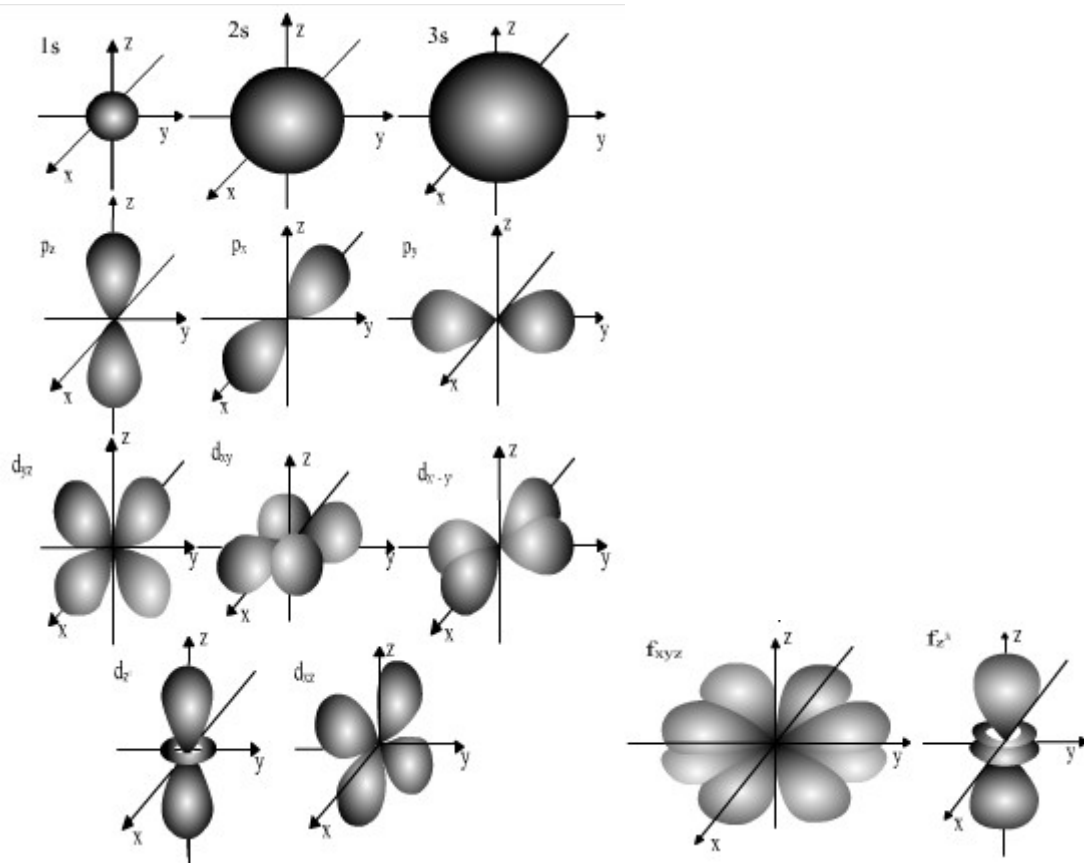
*Kvantování průmětu orbitálního momentu hybnosti*



### Spinové kvantové číslo $s$ (spin)

$s = +1/2$  nebo  $-1/2$  ( $s \equiv m_s$ )

Existence spinu znamená existenci elektronu se stejnými  $n$ ,  $l$  a  $m_l$  ve dvou různých kvantových stavech, lišících se spinem



## 2.4.5 Výstavbový princip

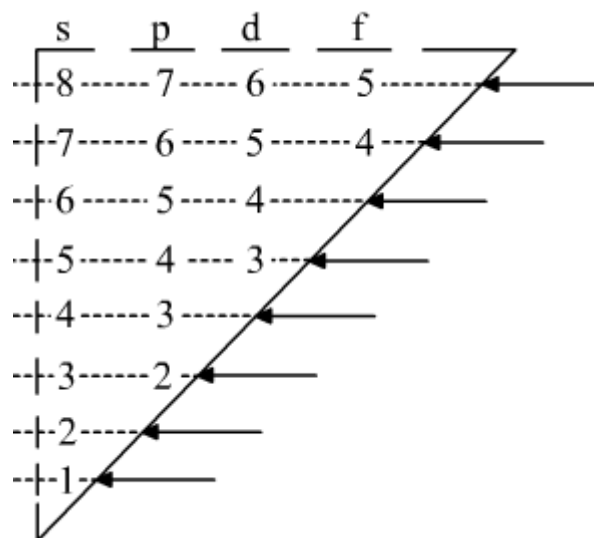
### Pravidlo součtu $n + l$

Ze dvou orbitalů má menší energii ten, který má menší hodnotu součtu  $n + l$ .  
Při stejném  $n + l$  pak ten, který má menší  $n$ .

Příklad:

Srovnávané orbitaly	$n+l$	menší energie
4s, 3d	$4 + 0 = 4, 3 + 2 = 5$	4s
4f, 5p	$4 + 3 = 7, 5 + 1 = 6$	5p
4s, 3p	$4 + 0 = 4, 3 + 1 = 4$	3p

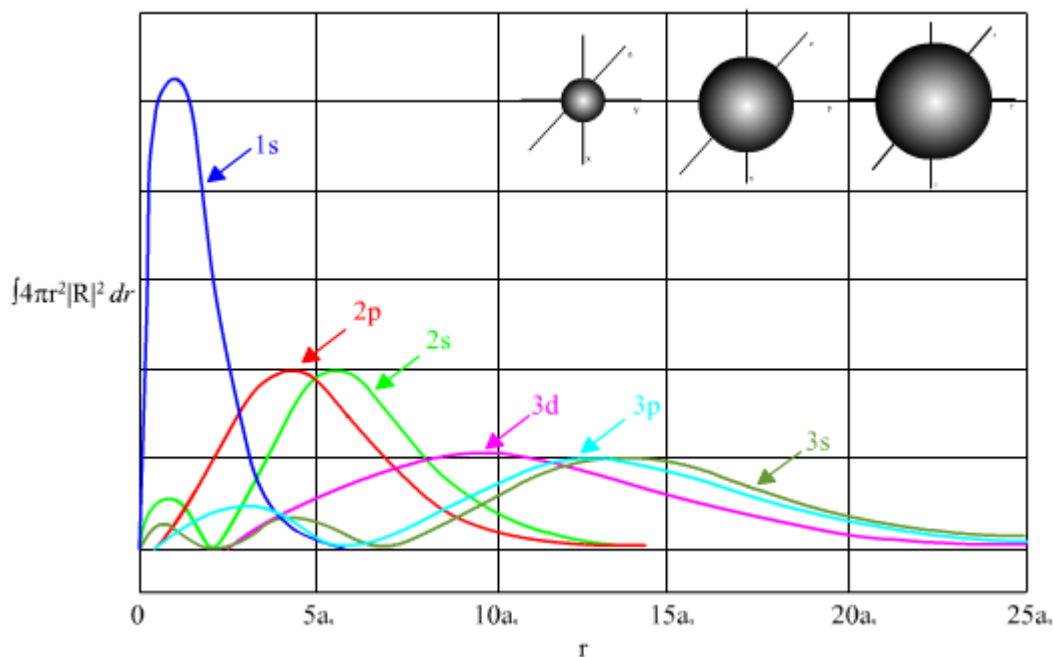
Výstavbový trojúhelník



Rozvoj kvantových čísel (možné atomové orbitály)

<b>n</b>	<b>l</b>	<b>m<sub>l</sub></b>	<b>Symbol orbitalu</b>	<b>Počet elektronů</b>	<b>celkem</b>
1(K)	0	0	1s	2	2
2(L)	0	0	2s	2	8
	1	1 0 -1	2p <sub>x</sub> 2p <sub>y</sub> 2p <sub>z</sub>	6	
3(M)	0	0	3s	2	18
	1	1 0 -1	3p <sub>x</sub> 3p <sub>y</sub> 3p <sub>z</sub>	6	
	2	2 1 0 -1 -2	3d <sub>xy</sub> 3d <sub>xz</sub> 3d <sub>yz</sub> ...	10	
4(N)	0	0	4s	2	32
	1	1 0 -1	4p <sub>x</sub> 4p <sub>y</sub> 4p <sub>z</sub>	6	
	2	2 1 0 -1 -2	4d <sub>xy</sub> 4d <sub>xz</sub> 4d <sub>yz</sub> ...	10	
	3	3 2 1 0 -1 -2 -3	4f <sub>xyz</sub> ...	14	

Rozložení pravděpodobnosti výskytu elektronu vodíkového atomu ve stavech 1s až 3d



### Pauliho princip vylučnosti

„Žádné dva elektrony v atomu nemohou existovat ve stejném kvantovém stavu“ → vlnové funkce se musí lišit v hodnotě nejméně jednoho z kvantových čísel

### Hundovo pravidlo (maximální multiplicity)

Elektrony se v degradovaném souboru orbitalů rozmístí tak, aby co největší počet AO byl obsazen jen jedním elektronem.

*Multiplicita* – číslo udávající přítomnost nepárových elektronů

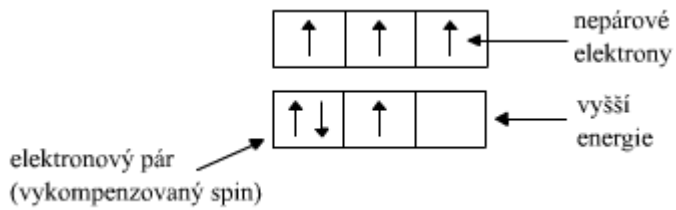
$$M = 2 \sum m_s + 1$$

Obsazení AO (symbolicky)	Počet nepárových elektronů	Spinové číslo $\sum m_s$	Multiplicita M	Označení stavu
$\uparrow \downarrow$	0	0	1	singlet
$\uparrow \downarrow \uparrow$	1	1/2	2	dublet
$\uparrow \uparrow \downarrow \uparrow$	2	1	3	triplet
$\uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$	3	3/2	4	kvartet

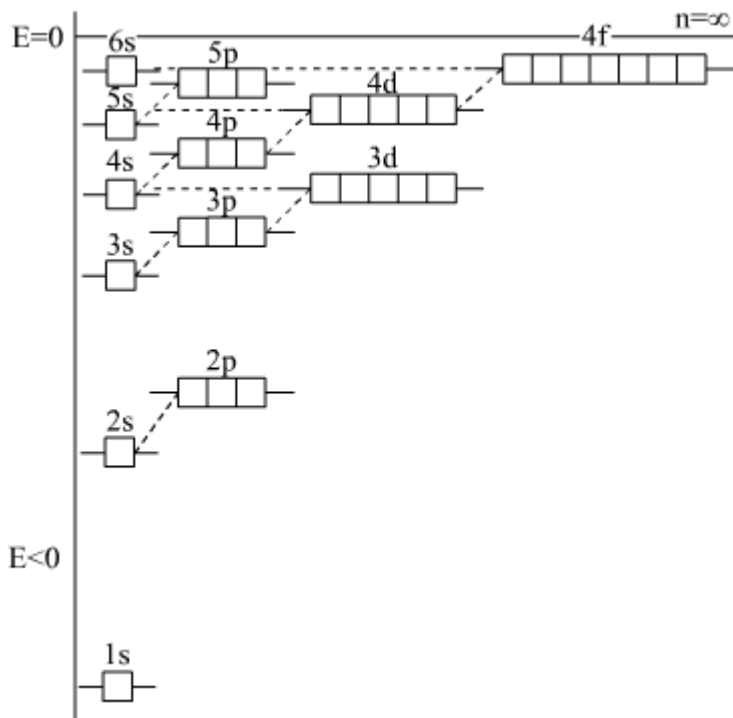
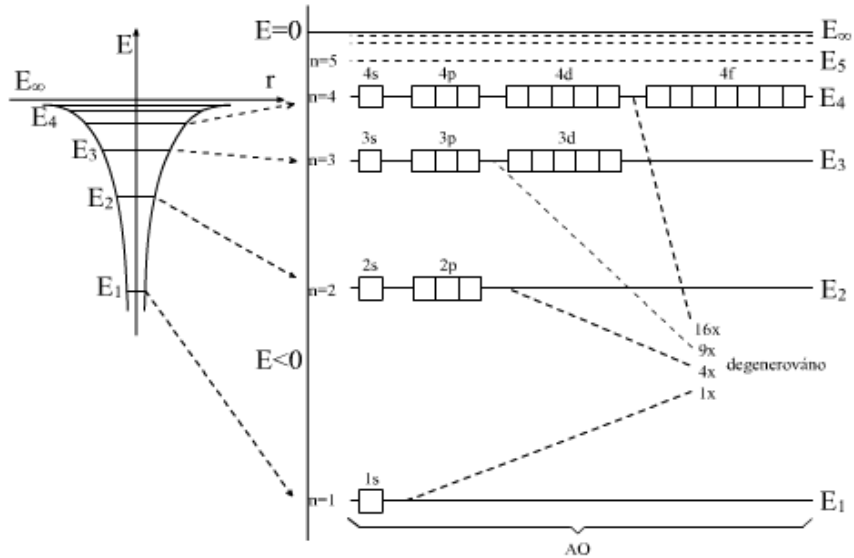
Stav atomu s nejnižší energií odpovídá maximální multiplicitě (tj. co největšímu počtu nepárových elektronů)



Příklad: obsazení p-orbitalů



Energie atomových orbitalů jednoelektronového atomu ( $H$ )



Závislost energie atomu na jeho atomovém čísle

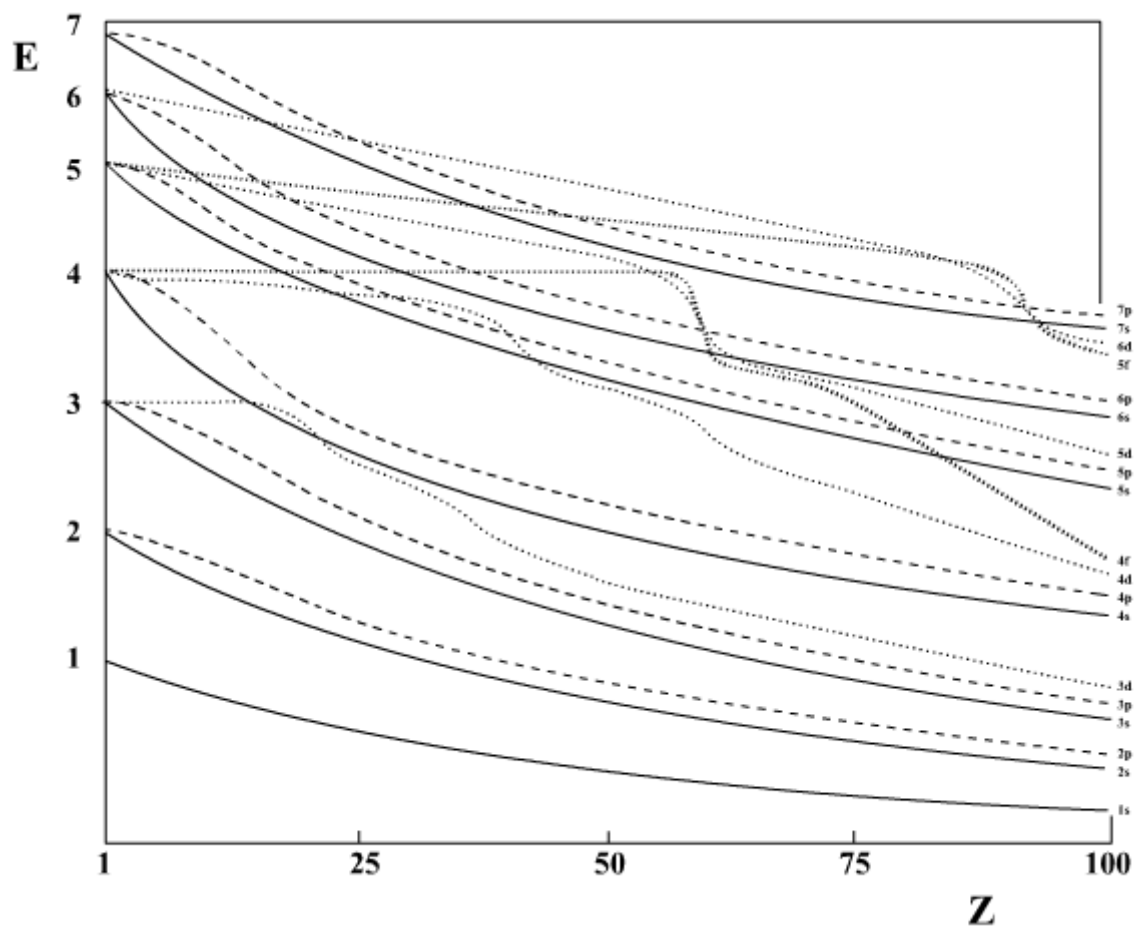
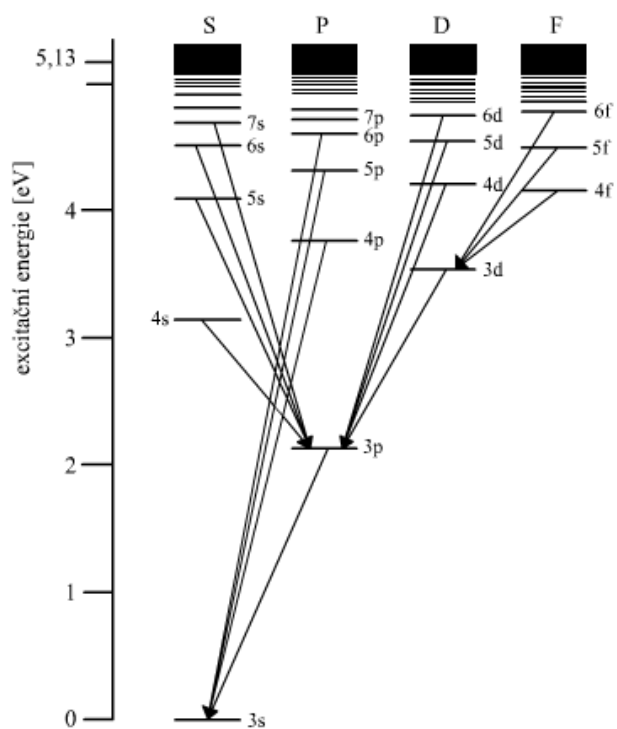


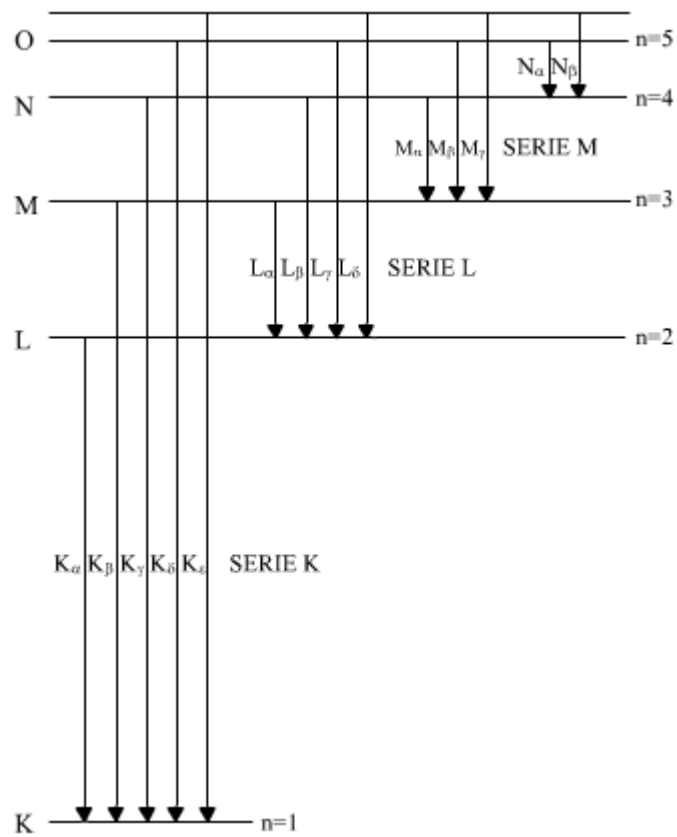
Schéma spektrálního přechodu v atomu sodíku



*Emisní a absorpční spektrum sodíkových par*



*Vznik čar a sérií v rentgenovém spektru*



## Moseleyho zákon

$$\sqrt{\tilde{\nu}} = a(Z - b)$$

a – konstanta úměrnosti, b – konstanta pro zvolenou čáru dané série, Z – atomové číslo

Posun čar v rentgenovém spektru v závislosti na protonovém čísle

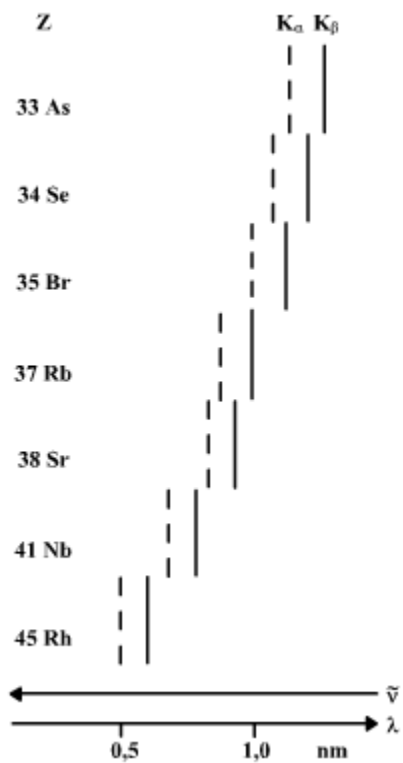
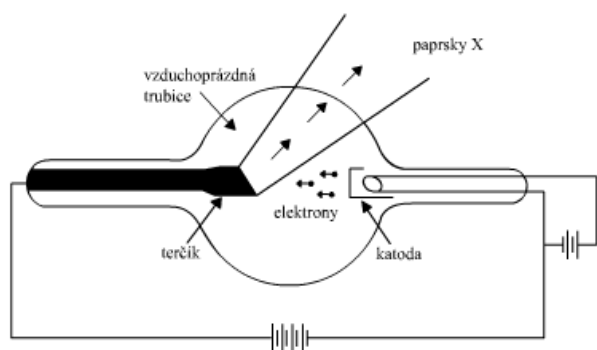
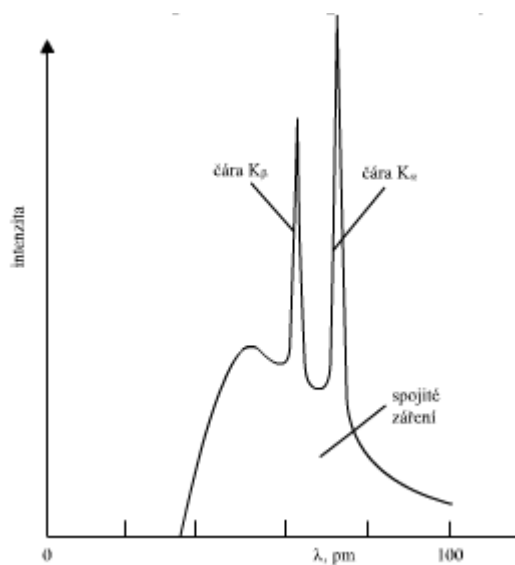


Schéma rentgenové lampy

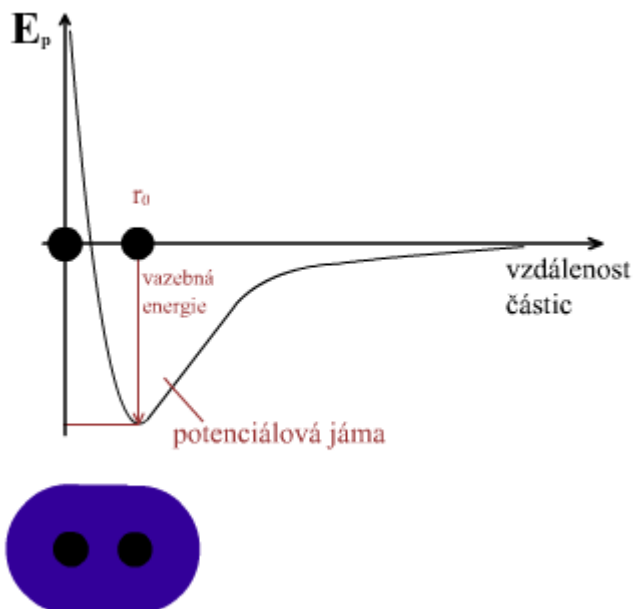


Část rentgenového spektra molybdenu

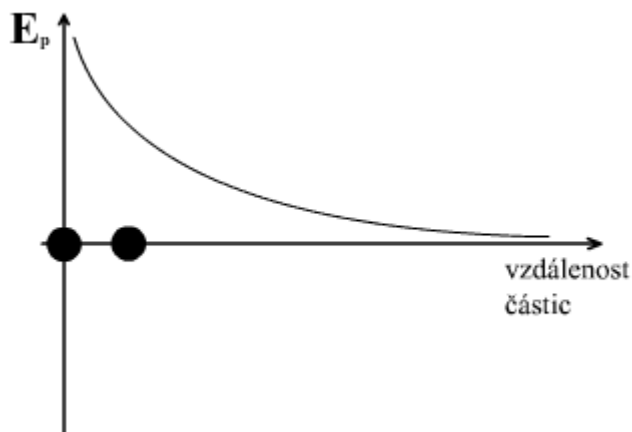


# 3 Chemická vazba

Závislost potenciální energie soustavy dvou atomů A a B na jejich vzájemné vzdálenosti. Atomy vytvářejí při přiblížení chemickou vazbu.



Závislost potenciální energie dvojice atomů na jejich vzájemné vzdálenosti při nevazebné interakci.



## 3.1 Vlnově-mechanický model vazby

- *Metoda valenčních vazeb (VV)*

kovalentní vazby jsou lokalizovány mezi sousedními páry atomů, které si přitom z převážné míry zachovávají svůj individuální charakter

- *Teorie molekulových orbitalů*

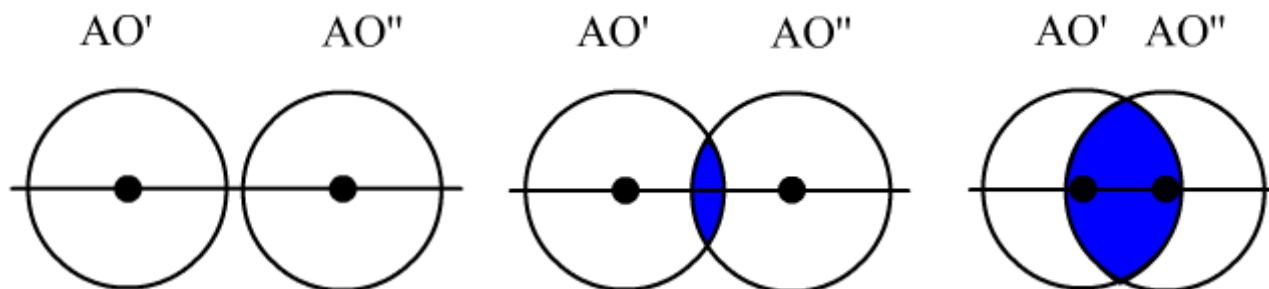
vazebné elektrony přísluší celé molekule, v níž zaniká individualita jednotlivých atomů

→ vzniká delokalizovaný vícestředový vazebný systém (MO); elektrony podléhají vlivu všech jader atomů molekuly

### 3.1.1 Teorie LCAO – MO

(linear combination of atomic orbitals).

Překryv AO oblast překryvu je šrafována.



$$\Psi_{MO^b, MO^*} = \Psi_A \pm \Psi_B$$

#### Pravidla pro vznik vazby

- překryv AO je účinný, jestliže se AO a AO' nepříliš liší svou energií
- počet MO =  $\sum$  AO
- vhodná symetrie AO

#### $\sigma$ -překryv

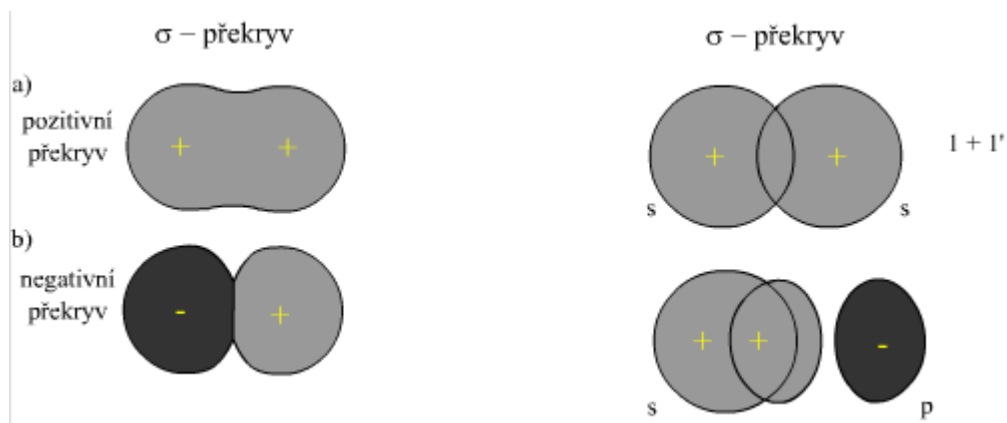
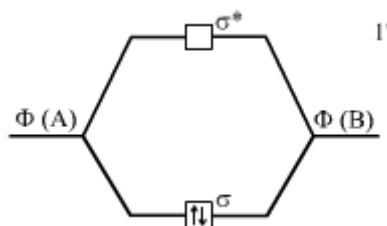
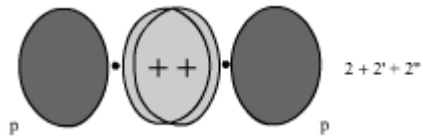


Diagram molekulových orbitalů pro  $H_2$  a analogické molekuly



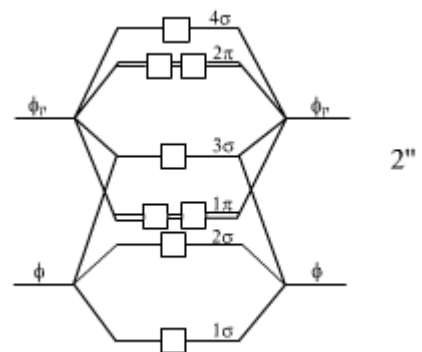
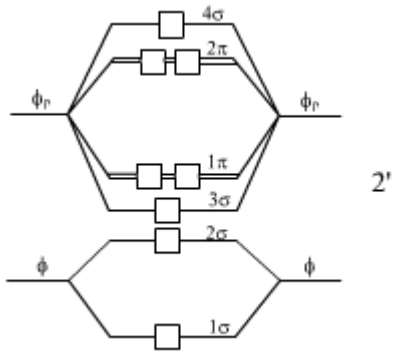
$\sigma$ -překryv orbitalů p



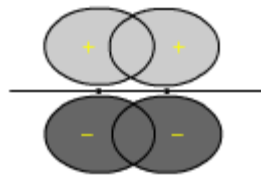
Molekulový diagram homonukleárních molekul prvků 2. periody

bez s-p interakce

s s-p interakcí (Li<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, ...)



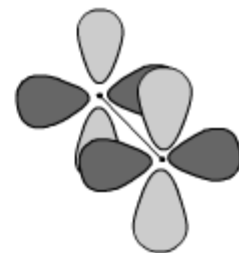
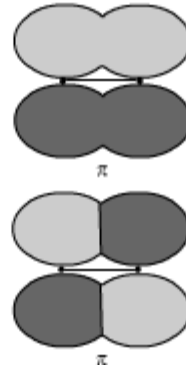
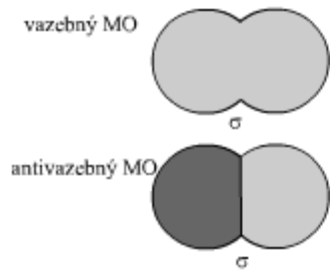
$\pi$ -překryv



$\sigma$  - vazebná interakce

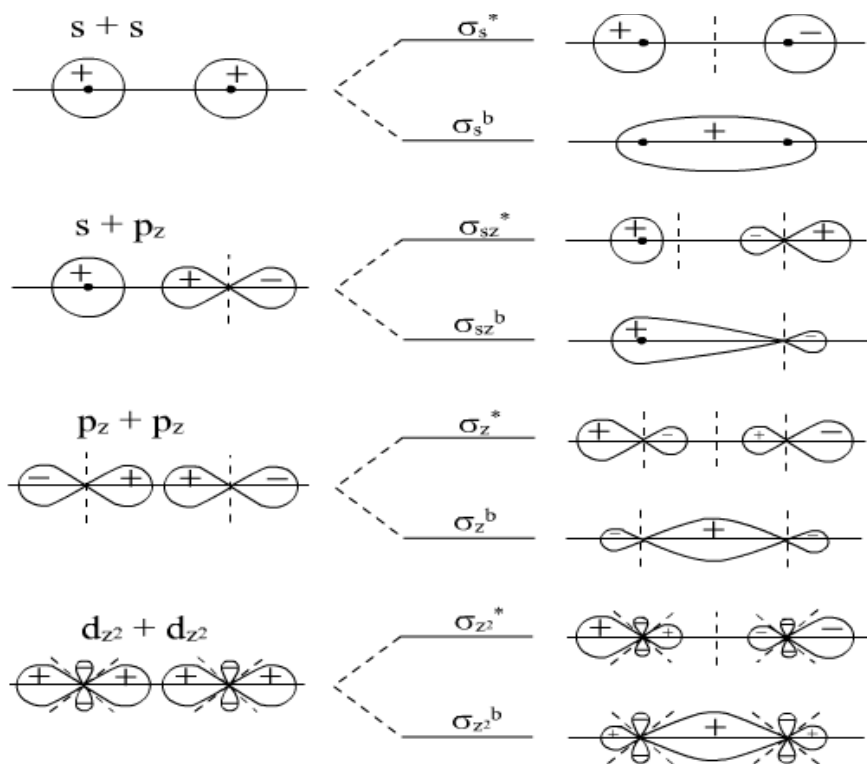
$\pi$  - vazebná interakce

$\sigma$  - vazebná interakce

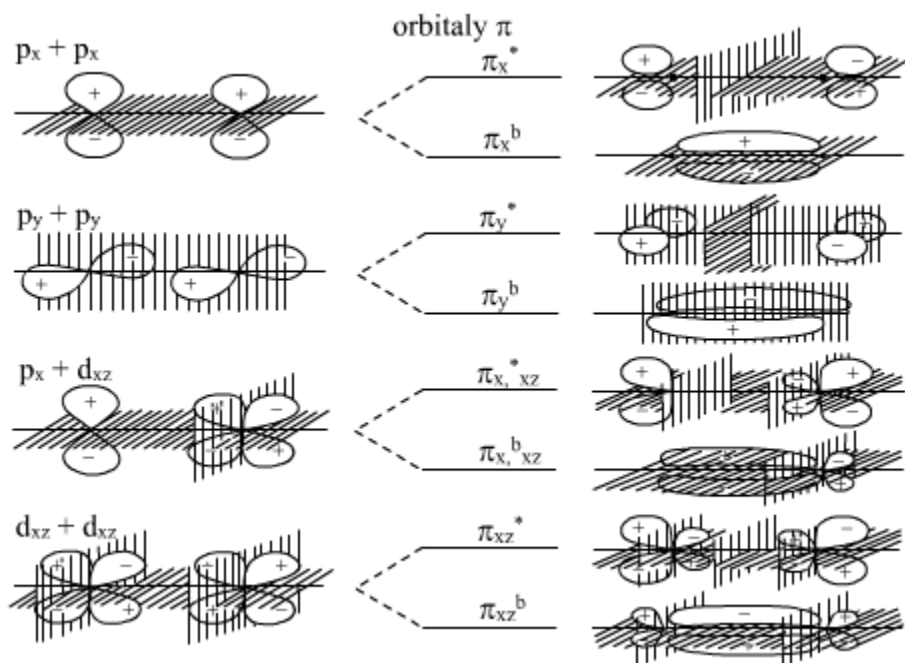


## Překryvy a tvary některých orbitalů

### Orbitaly $\sigma$



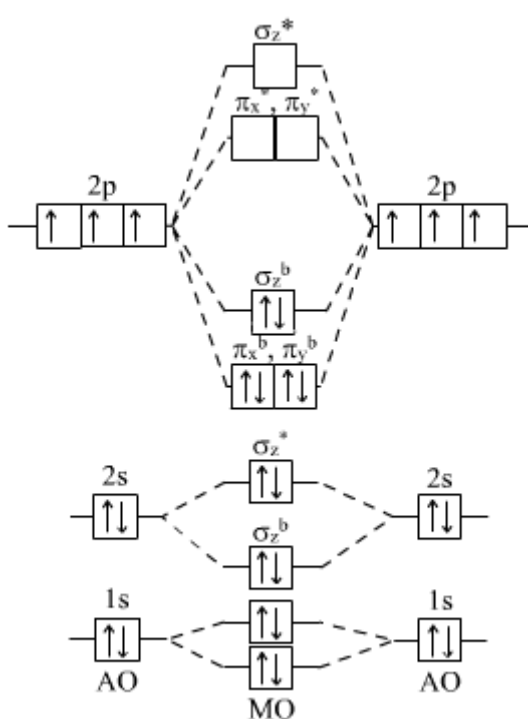
### Orbitaly $\pi$



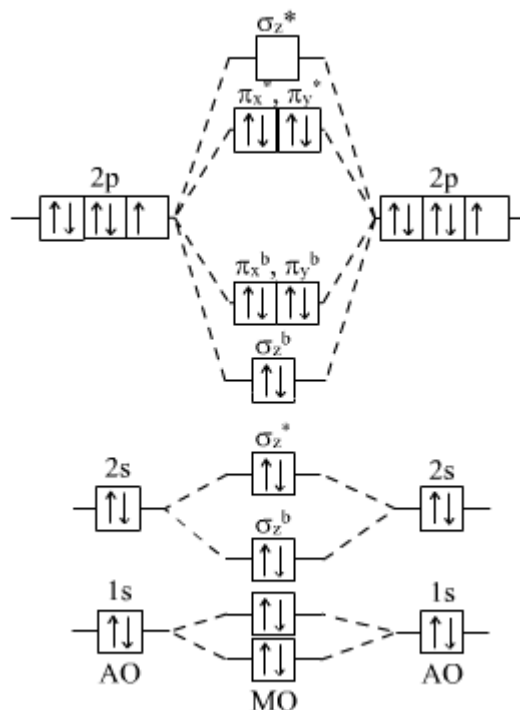


## Řád a délka některých vazeb

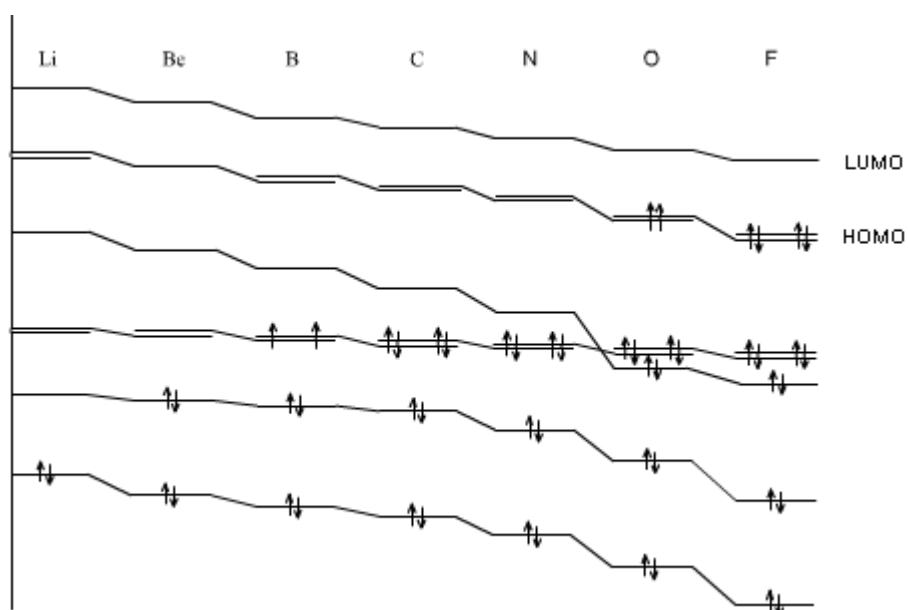
vářád vazby = $\frac{n(\text{MO})^b - m(\text{MO})^*}{2}$		řád		Energie vazby (ev) (kJ/mol)	
F—F	1	128	C—C	1	3,6 346,9
O=O	2	121	C=C	2	6,3 607,0
N≡N	3	109	C≡C	3	8,7 838,3
C—C	1	154	N—N	1	1,6 154,2
C=C	2	135	N=N	2	3,9 375,8
C≡C	3	121	N≡N	3	9,8 944,2



Molekula  $N_2$

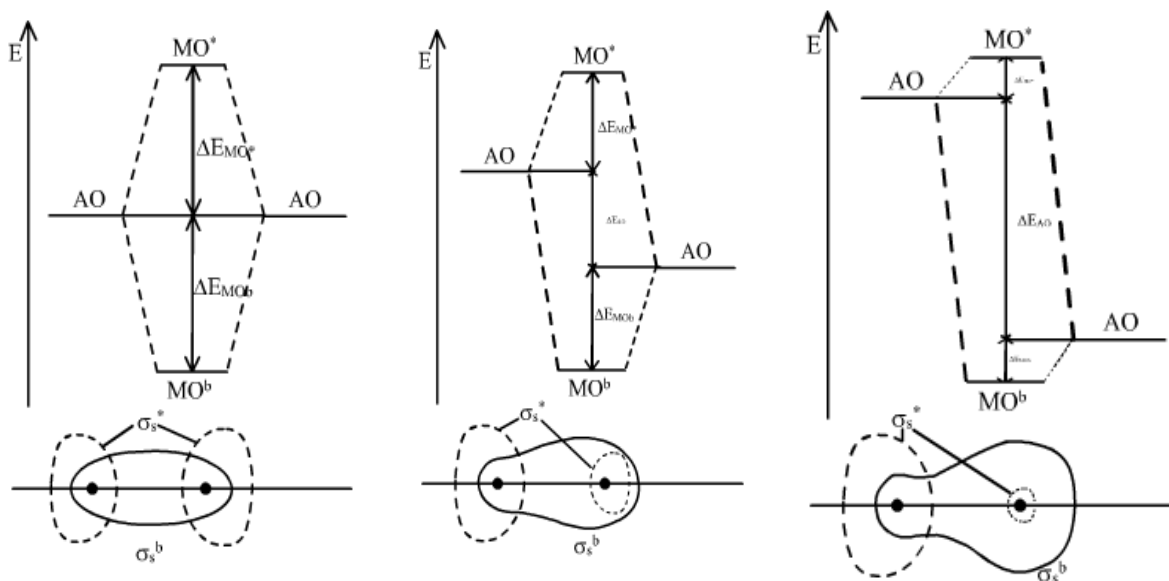


Molekula  $F_2$



### Nevazebné elektrony

- ty, které jsou energeticky často i tvarově shodné s původními AO. Za nevazebné se považují i ty AO, které nepodléhají překryvu.

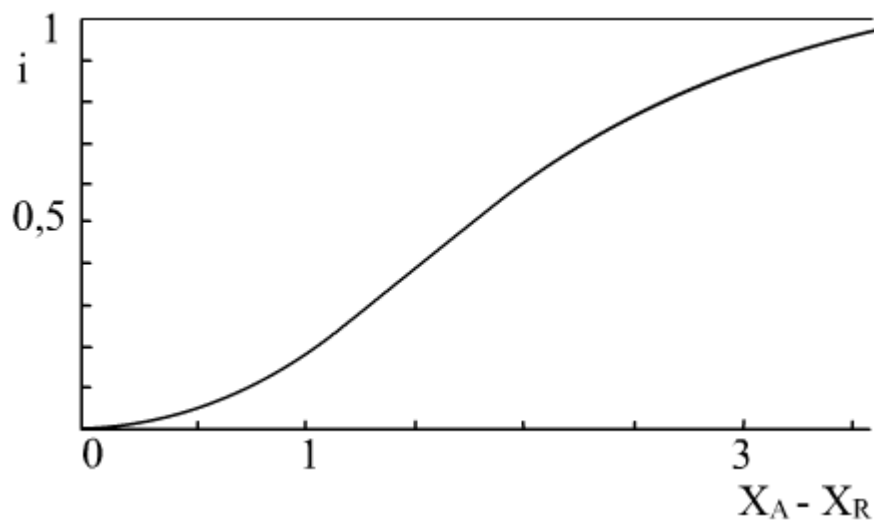


Ideální kovalentní vazba

$$\Delta E_A^0 > 0$$

$$\Delta E_A^0 \gg 0$$

Závislost zlomku iontovosti vazby na rozdílu elektronegativit



Příklad 1: Určete iontovost vazeb

a) NaCl

$X_{\text{Na}} = 0,9$   $\Delta = 2,2 \rightarrow i = 0,64$  (tj. 64 % iontovosti)

$X_{\text{Cl}} = 3,1$

Je-li iontovost vazby vyšší jako 50 %, pak se považují tyto sloučeniny za iontové

b) HCl

$X_{\text{H}} = 2,15$   $\Delta = 0,95 \rightarrow i = 0,18$  (tj. 18 % iontovosti)

$X_{\text{Cl}} = 3,1$

### 3.1.2 Hybridizace

≡ představa energetického sjednocení orbitalů v rámci jednoho atomu (uplatní lineární kombinace)

Příklad : hybridizace  $2s + 2p_z$

$$\Psi_{\text{h}'} = \lambda\Psi(2s) - \Psi(2p_z) \quad 0 \leq \lambda \leq 1$$

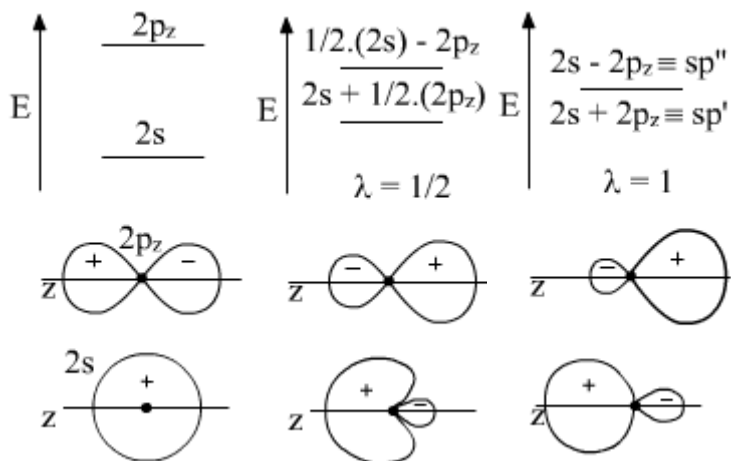
$$\Psi_{\text{h}''} = \Psi(2s) - \lambda\Psi(2p_z) \quad \lambda = 0 \text{ hybridizace nenastává}$$

$$\lambda = 1 \text{ hybridizace úplná}$$

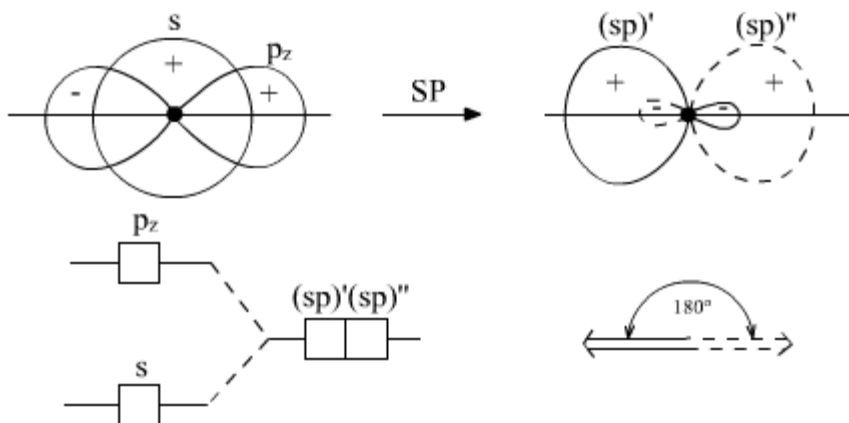
K hybridizaci dochází tehdy, když

- energie AO není příliš rozdílná
- orbitaly mají vhodnou symetrii
- počet HAO =  $\sum$ AO

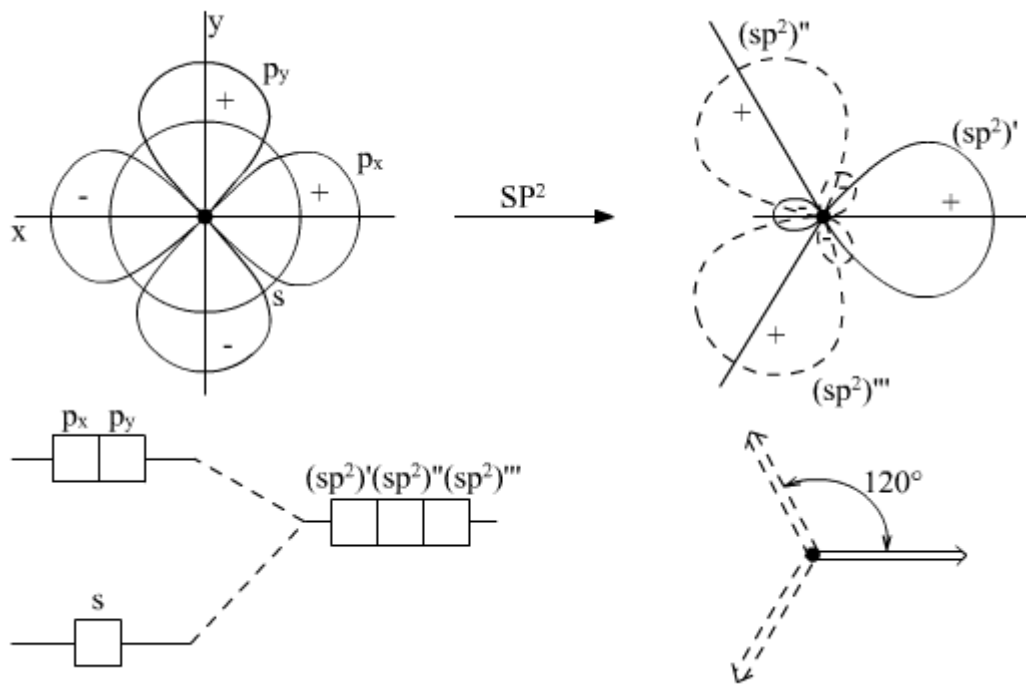
Změna energie a prostorového uspořádání s a p<sub>z</sub> při jejich směšování



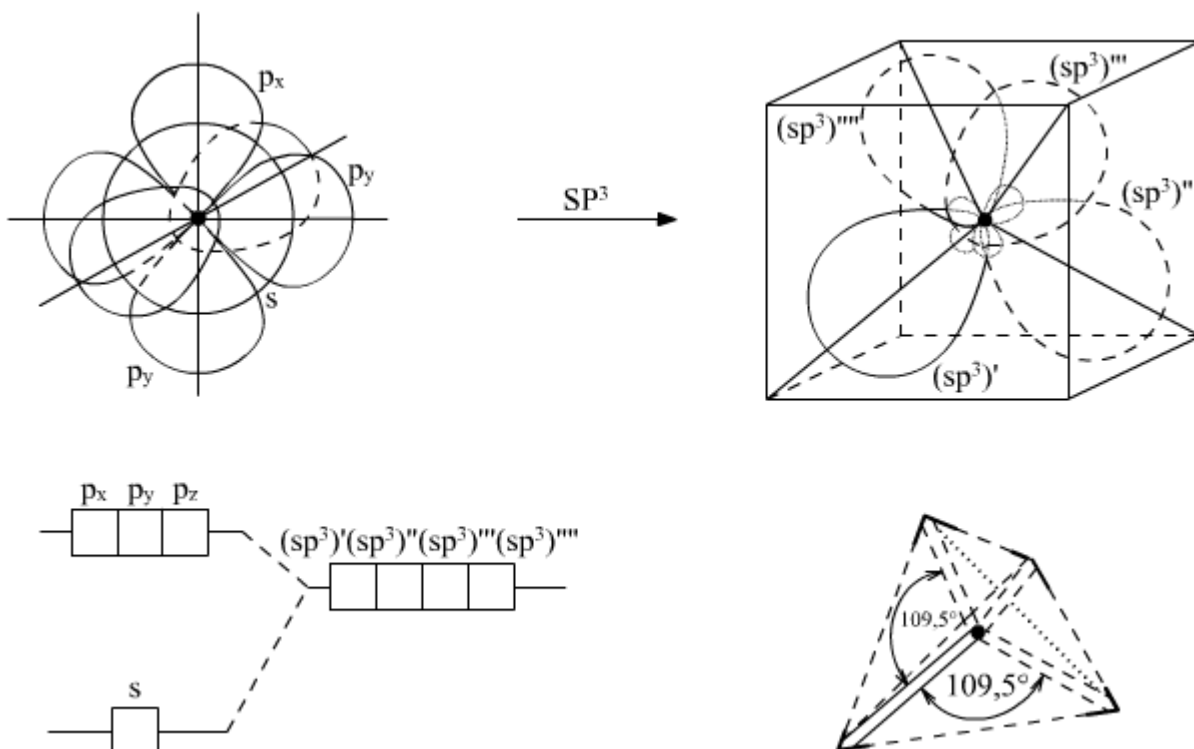
**Hybridizace orbitalů s a p<sub>z</sub> (sp)**



**Hybridizace orbitalů s, p<sub>x</sub> a p<sub>y</sub> (sp<sup>2</sup>)**



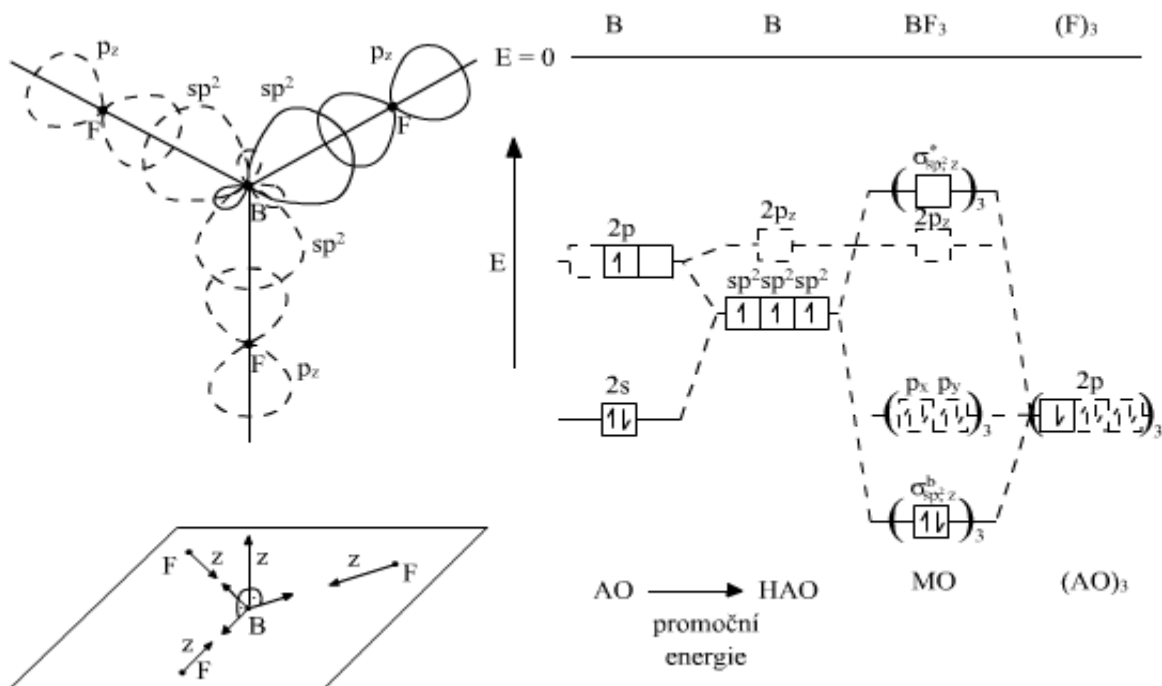
**Hybridizace orbitalů  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  a  $p_z$  ( $sp^3$ )**



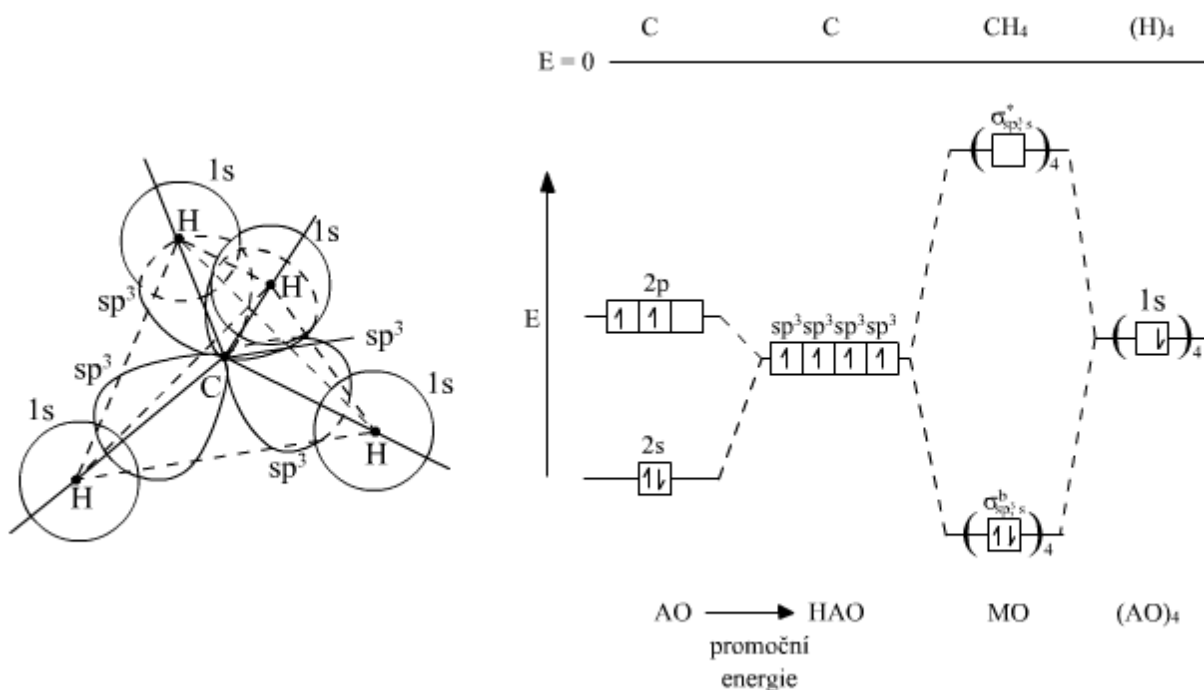
Hybridizace	Užité AO	Energetické schéma	Směry vývinu HAO, název geometrického tvaru	Počet HAO
$SD^3$	$n(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ $ns$		 čtyřstěn (tetraedr)	4
$D^3S$	$ns$ $(n-1)(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$			
$SP^2D$	$nd_{x^2-y^2}$ $n(p_x, p_y)$ $ns$		 čtverec (tetragon)	4
$DSP^2$	$n(p_x, p_y)$ $ns$ $(n-1)d_{x^2-y^2}$			
$SP^3D_z^2$	$nd_z^2$ $n(p_x, p_y, p_z)$ $ns$		 trojboký dvojjehlan (trigonální bipyramida)	5
$D_z^2SP^3$	$n(p_x, p_y, p_z)$ $ns$ $(n-1)d_z^2$			
$SP^3D_{x^2-y^2}$	$nd_{x^2-y^2}$ $n(p_x, p_y, p_z)$ $ns$		 čtyřboký jehlan (tetragonální bipyramida)	5
$D_{x^2-y^2}^2SP^3$	$n(p_x, p_y, p_z)$ $ns$ $(n-1)d_{x^2-y^2}$			
$SP^3D^2$	$n(d_z^2, d_{x^2-y^2})$ $n(p_x, p_y, p_z)$ $ns$		 osmistěn (oktaedr)	6
$D^2SP^3$	$n(p_x, p_y, p_z)$ $ns$ $(n-1)(d_z^2, d_{x^2-y^2})$			

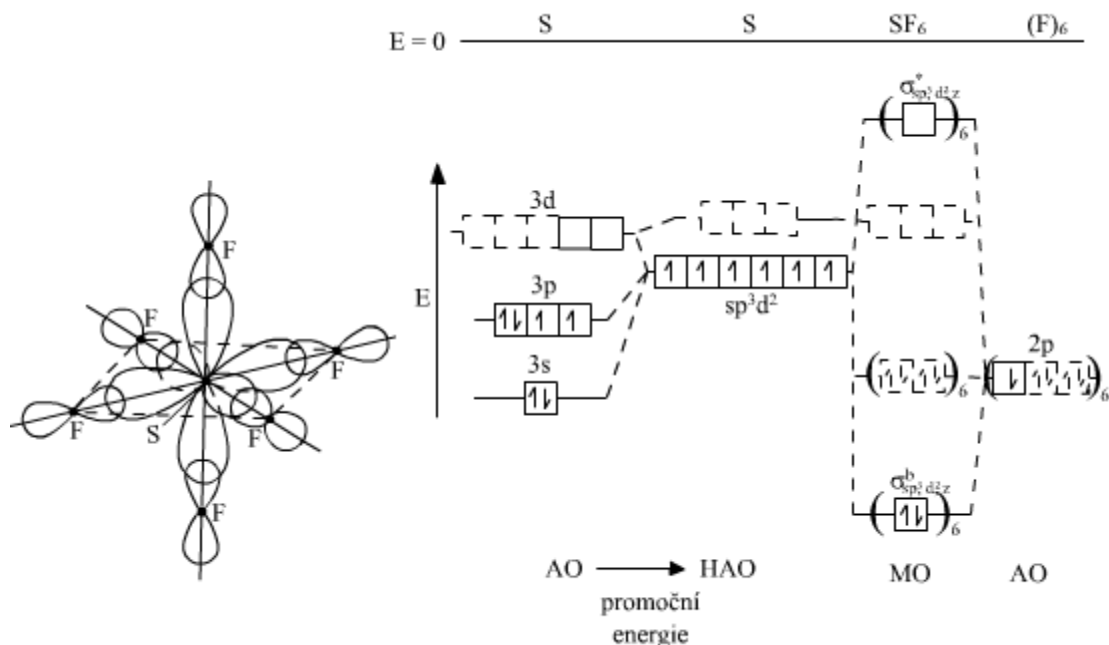
Schématické znázornění jednoduché představy překryvu v molekule  $BF_3$

volba souřadného systému a diagramu MO molekuly  $BF_3$



Překryv v molekule  $CH_4$  a její diagram MO





### 3.2 VSEPR

Metoda pro určení tvaru kovalentních molekul nepřechodných prvků (Valence Shell Electron Pair Repulsion).

„Tvar molekuly je dán polohou všech atomů molekulu tvořících“

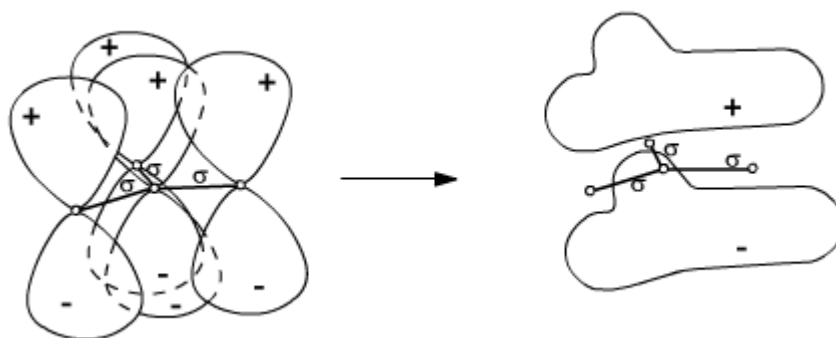
Pravidla pro aplikaci VSEPR:

- tvar molekuly ovlivňují všechny elektronové páry (vazebné i nevazebné) vycházející ze středového atomu (jsou tzv. stereoaktivní)
- jednotlivé páry (vazebné i nevazebné) z valenční vrstvy středového atomu se soustředí do prostoru tak, aby byly co nejdále od sebe a co nejméně se odpuzovaly
- nevazebný elektronový pár odpuzuje ostatní elektronové páry více než pár vazebný, tj. odpuzování elektronových párů ve valenční vrstvě středového atomu klesá v pořadí: nevazebný - nevazebný > nevazebný - vazebný > vazebný - vazebný
- dvojná a trojná vazby mají větší odpuzivý účinek než vazby jednoduché
- na odpuzování elektronových párů má vliv elektronegativita vázajících se partnerů

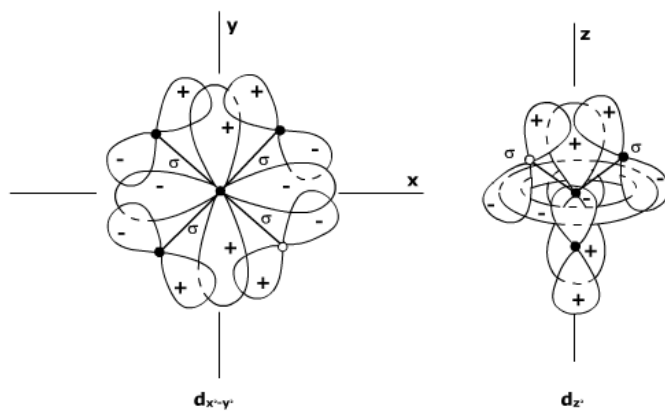
Delokalizované  $\pi$ -elektronového systému ( $\pi$ p-vazba)



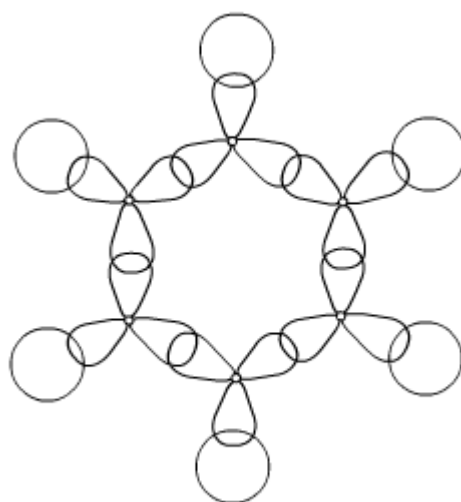
Vznik vazebného čtyřcenterního p-orbitalu v aniontu  $\text{NO}_3^-$



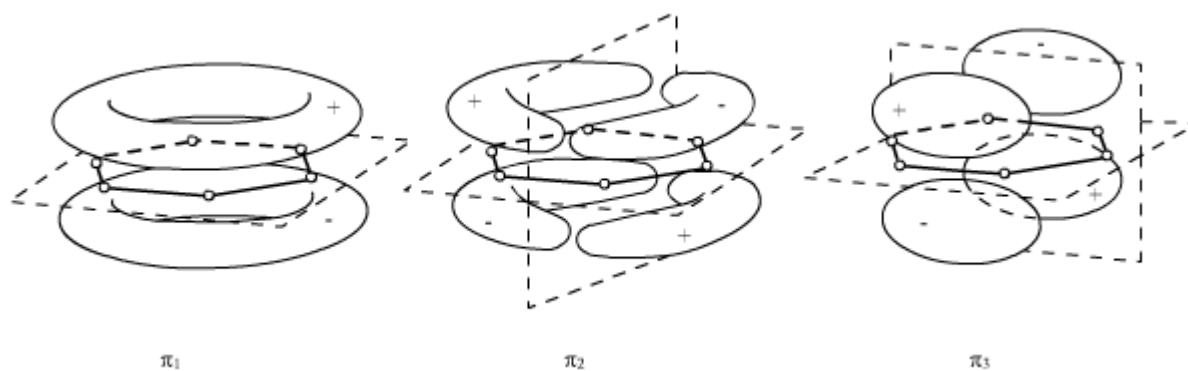
Využití orbitalů pro vznik  $\pi$ -vazeb



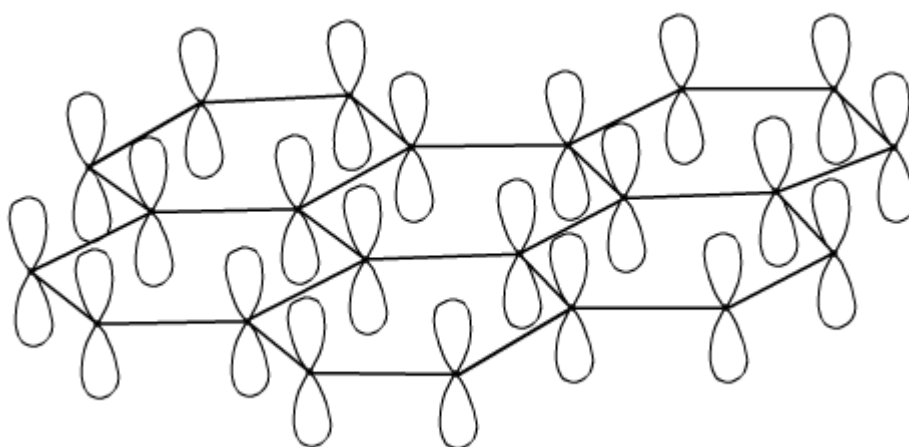
Vznik  $\sigma$ -vazeb v molekule benzenu



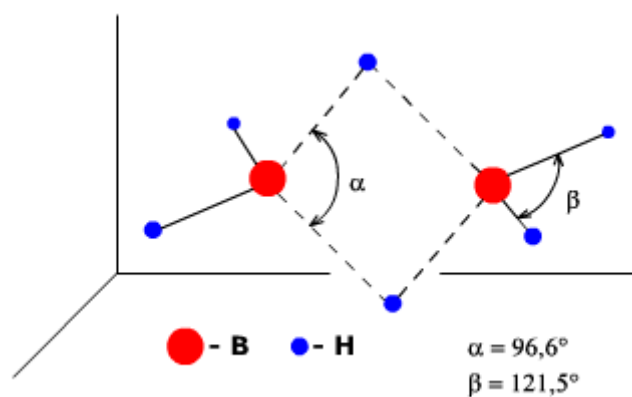
Tvar  $\phi$ -vazebných orbitalů v molekule benzenu



Orientace  $2p_z$  orbitalu atomu uhlíku ve vrstvě tuhy



Elektronově deficitní vazby

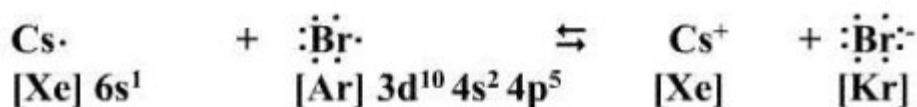
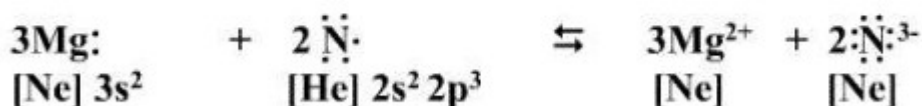
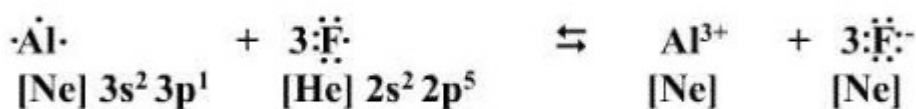
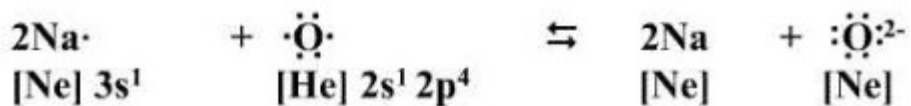


### 3.2.1 Iontové sloučeniny

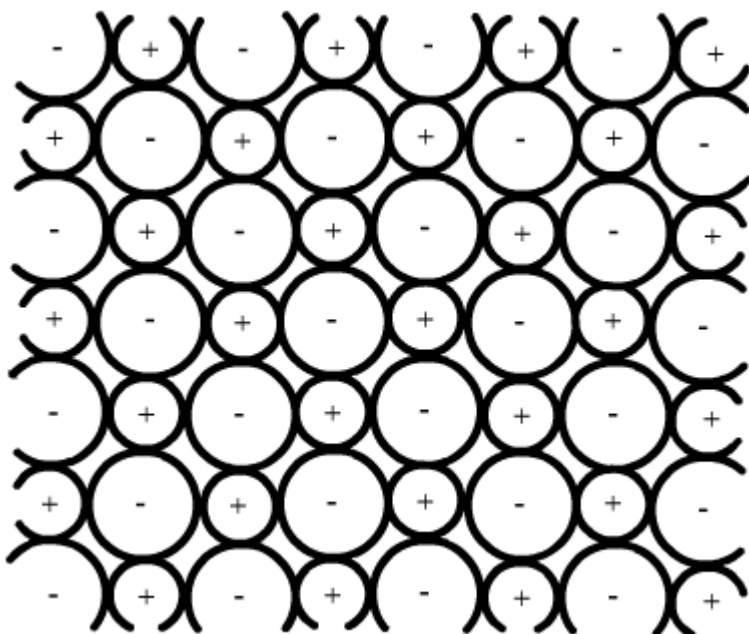
- charakteristické pro sloučeniny, kdy na vázajících se atomech existují elektrické náboje
- vazba má výrazný elektrostatický charakter

#### ***Iontová vazba***

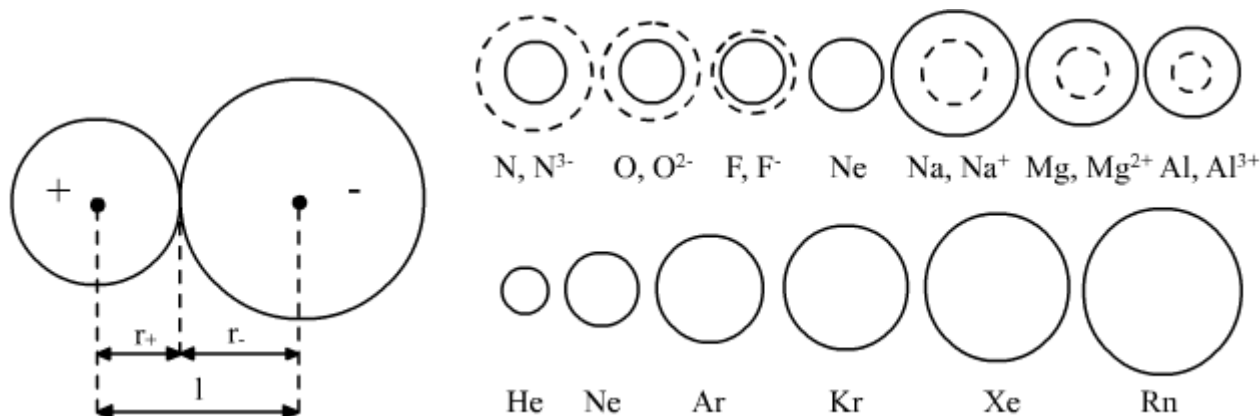
Předpokládá vznik kationtů a aniontů → oxidačně-redukční procesy.



*Vznik iontových krystalů*



## Poloměry iontů



## Poloměr kationtu a aniontu

Srovnání účinku náboje a hmotnosti iontů a atomů na jejich poloměry (tomy plně, ionty čárkovaně)

## Velikosti iontů

- vliv náboje na poloměr iontu je velmi výrazný
- kationty jsou vždy menší než příslušné atomy
- anionty jsou naopak větší než příslušné atomy
- u prvků stejné elektronové konfigurace vzrůstá poloměr iontů s  $n$   $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$
- tvoří-li atom více kationtů, je ion s největším nábojem menší
- u stejně nabitých kationtů přechodných prvků (obsahují neúplně zaplněné d-orbitály) se iontové poloměry s  $Z$  výrazně nezvětšují
- poloměry iontů lanthanoidů (aktinoidů) se s rostoucím  $Z$  mírně zmenšují (lanthanoidová nebo aktinoidová kontrakce)

## Efektivní náboj iontu

U reálných iontových sloučenin má vazba částečně kovalentní charakter → přenos náboje mezi ionty není úplný → efektivní náboj iontu

Srovnání skutečných a formálních nábojů iontů v některých sloučeninách

Sloučenina	Ion	Formální náboj iontu	Skutečný náboj iontu
NaCl	$\text{Na}^+\text{Cl}^-$	+1 -1	+0,9-0,9
MgO	$\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$	+2 -2	+1,0-1,0
AlN	$\text{Al}^{3+}\text{N}^{3-}$	+3 -3	+1,3-1,3

### 3.2.2 Parametry chemické vazby

#### *Energie vazby (v eV nebo v J/mol)*

	H	B	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I
H	4,5											
B	3,0	3,0										
C	4,3	-	3,6									
N	3,7	4,0	3,1	1,6								
O	4,4	8,0	3,6	2,1	1,4							
F	5,9	8,5	4,6	2,8	1,9	1,6						
Si	3,0	-	3,0	-	3,8	5,6	1,8					
P	3,3	-	2,7	2,2	3,6	5,1	2,2	2,2				
S	3,5	-	2,7	-	-	2,9	2,3	2,4	2,2			
Cl	4,5	5,1	3,4	2,1	2,1	2,6	3,7	3,4	2,6	2,5		
Br	3,8	4,2	2,9	2,5	-	2,4	3,0	2,8	2,2	2,3	2,0	
I	3,1	-	2,5	-	2,1	2,0	2,2	2,2	-	2,2	1,9	1,6

C-C	C=C	C≡C	N-N	N=N	N≡N	C-N	C=N	C≡N	C-O	C=O	C≡O	N-O	N=O	N≡O
3,6	6,3	8,7	1,6	3,9	9,8	3,1	6,4	9,2	3,6	7,7	11,1	2,1	6,3	7,0

*Energie některých běžných kovalentních vazeb (hodnoty jsou udány v eV)*

## Délka vazby

(vzdálenost mezi středy atomů) zjišťuje se metodami elektronové a neutronové difrakce, RTG difrakcí a jinými spektrálními metodami

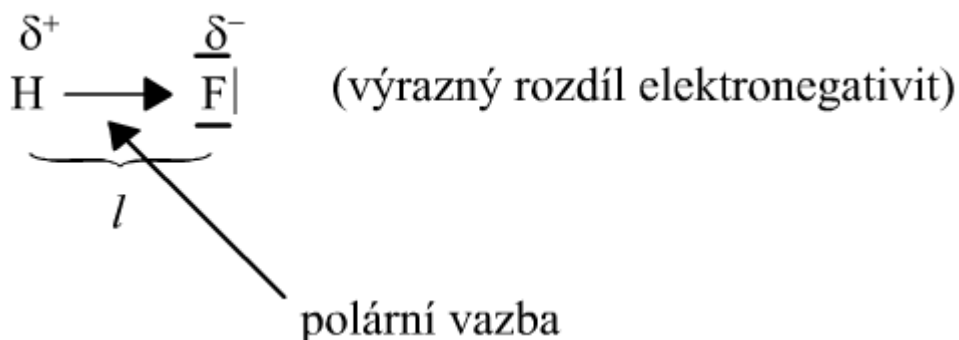
Experimentálně nalezené délky vazeb O-H a N-H v některých sloučeninách

Vazba	Sloučenina	<u>délka vazby</u> pm
O-H	hydroxylový radikál OH	97
	voda H <sub>2</sub> O	96
	peroxid vodíku H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	97
	methanol CH <sub>3</sub> OH	96
	Mravenčí kyselina HCOOH	96
N-H	amoniak NH <sub>3</sub>	101
	amoniový ion NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	103
	hydraziniový ion N <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	107
	močovina CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	104
	kyselina thiokyanatá HNCS	101

$$\text{kovalentní poměr prvku} = \frac{I(\text{A-A})}{2} \quad \underbrace{\text{A} \quad \text{A}}_l$$

## Dipólový moment

$$p = d \cdot l$$



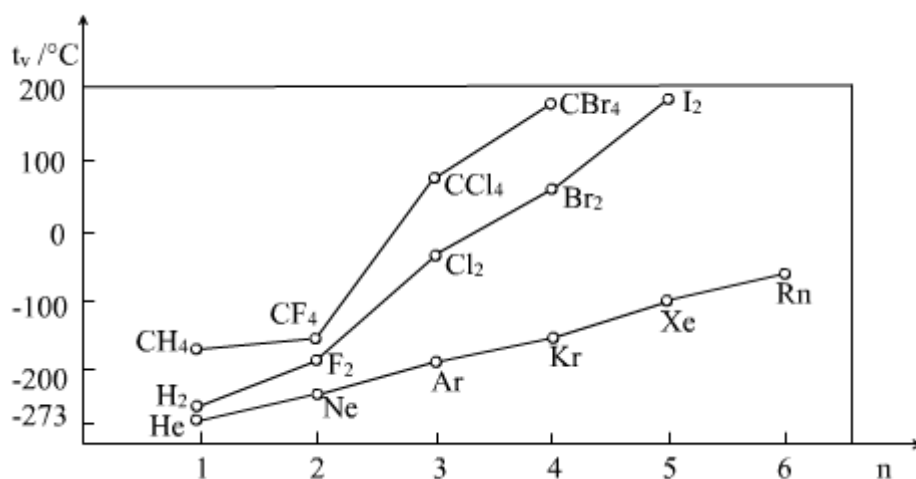
U polyatomických molekul je dipólový moment vektorovým součtem dipólových momentů všech vazeb v molekule

Polární molekuly se stálým dipólovým momentem tvoří permanentní dipól

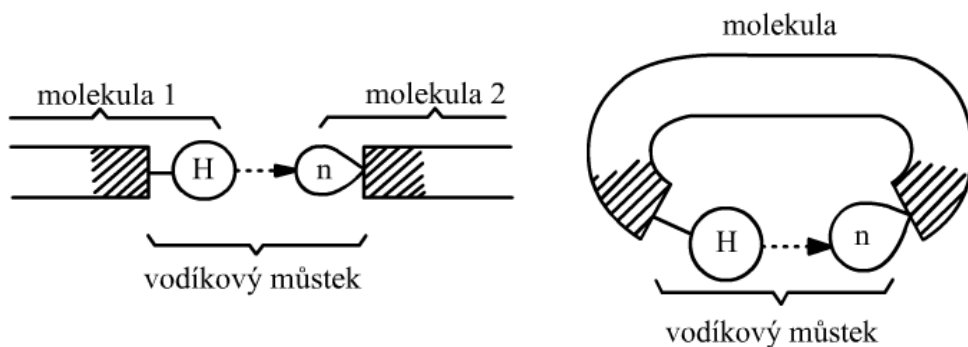
Dipólové momenty některých jednoduchých molekul

Molekula	Dipólový moment $\frac{P}{Cm} \cdot 10^{30}$	Molekula	Dipólový moment $\frac{P}{Cm} \cdot 10^{30}$
HF	6,08	ICl	2,17
HCl	3,57	H <sub>2</sub>	0
HBr	2,64	O <sub>2</sub>	0
HI	1,27	N <sub>2</sub>	0
HCN	9,79	CO <sub>2</sub>	0
NH <sub>3</sub>	4,88	CS <sub>2</sub>	0
H <sub>2</sub> O	6,15	CH <sub>4</sub>	0
H <sub>2</sub> S	3,67	LiH	19,64
CO	0,40	KF	28,72
NO	0,50	KI	30,86

Závislost bodu varu některých těkavých látek na hlavním kvantovém čísle valenční sféry vnějšího atomu molekuly



### 3.2.3 Vodíkové můstky



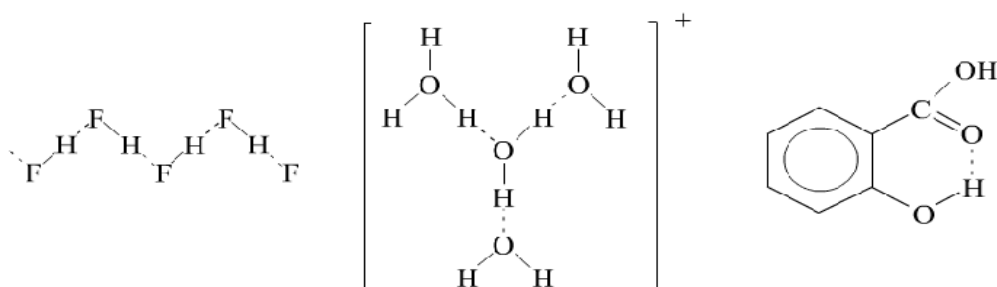
Intermolekulární vodíkový můstek

Intramolekulární vodíkový můstek

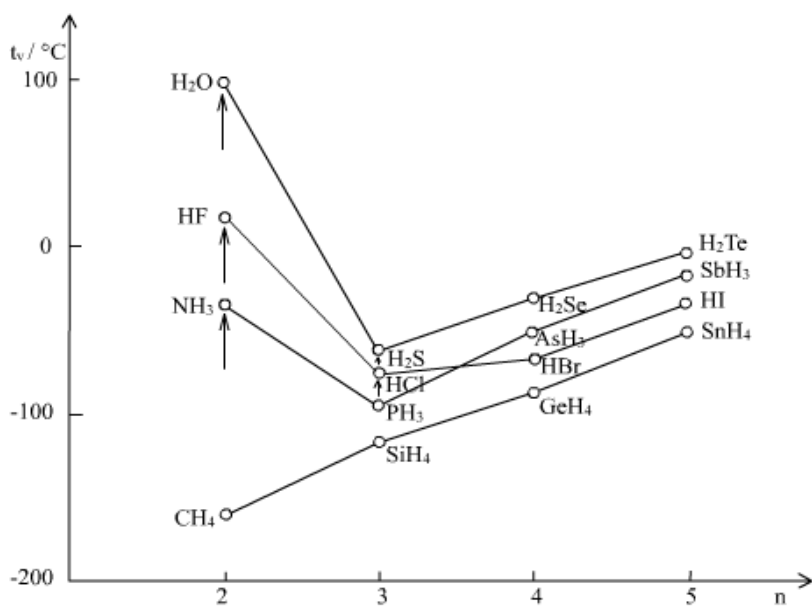
H- atom vodíku

n - nevazebný elektronový pár

šrafovaná místa jsou obsazena silně elektronegativním atomem F, O, N ....



Těkavost některých binárních hydridů



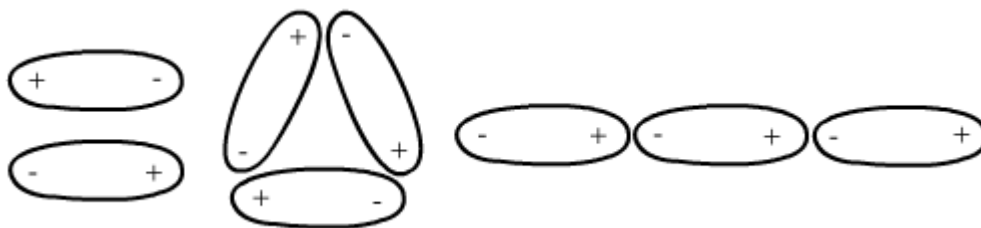
Zvýšení bodu varu v důsledku přítomnosti vodíkové vazby je vyznačeno šipkami..



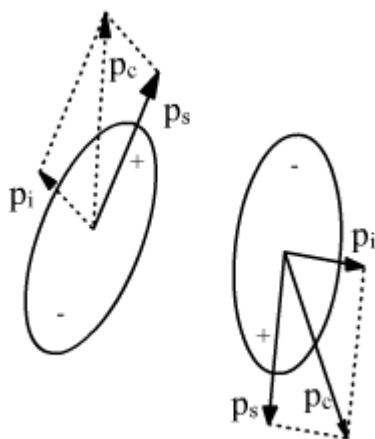
### 3.2.4 Slabé interakce mezi molekulami

#### **Keesonův efekt**

Příklady orientační interakce permanentních dipólů.

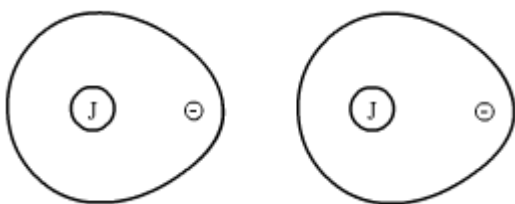


#### **Debyeův efekt**



Vznik indukovaného dipólového momentu. Permanentní dipóly označeny  $p_s$ , indukované  $p_i$  a celkový dipólový moment  $p_c$ . Tečkovaně je znázorněno zpětné působení druhého permanentního dipólu na prvou částici.

#### **Londonovy disperzní síly**



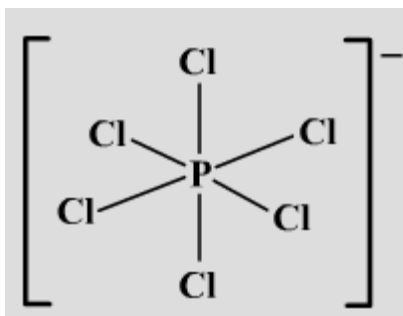
Hodnoty van der Waalovy interakční energie některých molekul

Molekula	Permanen- tní dipólový moment $\frac{p}{Cm} \cdot 10^{30}$	Molární polarizova- telnost $\frac{P_m}{m^3mol^{-1}} \cdot 10^7$	Energie van der Waalovy vazby $\frac{E_w}{eV} \cdot 10^3$				Bod varu $\frac{t_v}{^\circ C}$
			efekt Keesonův	efekt Debyeův	efekt Londo- nův	součet	
Ar	0	9,6	0	0	1,8	1,8	-186
CO	0,40	12,0	0,00017	0,0031	2,9	2,9	-192
Xe	0	24,0	0	0	11,2	11,2	-108
CCl <sub>4</sub>	0	63,2	0	0	72,4	72,4	+76
HCl	3,57	15,6	0,7	0,2	4,9	5,8	-85
HBr	2,64	21,6	0,2	0,1	9,5	9,8	-67
HI	1,27	32,5	0,02	0,1	20,6	20,7	-36
H <sub>2</sub>	6,15	9,0	7,4	0,5	1,6	9,5	+100
NH <sub>3</sub>	4,58	13,2	3,2	0,5	3,5	7,2	-33

# 4 Základy koordinační chemie

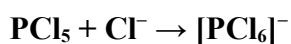
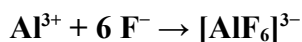
## 4.1 Komplexní částice

Komplexní částice (komplex) vzniká vazbou, která se uskutečňuje donor-akceptorovým způsobem mezi centrálním atomem a donorovým atomem ligandu. Z hlediska Lewisovy teorie kyselin a zásad jde o acidobazickou reakci.



Komplexní částice je ta, ve které je mezi centrálním atomem a jej obklopujícími seskupeními (ligandy) větší počet vazeb, než činí hodnota oxidačního čísla tohoto atomu.

Příklady:  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ,  $[\text{PF}_6]^-$  jsou komplexy,  $\text{SF}_6$  však již komplexní částicí není.



Centrální atom i ligandy jsou zpravidla schopny samostatné existence, event. je centrální atom součástí existující molekuly.

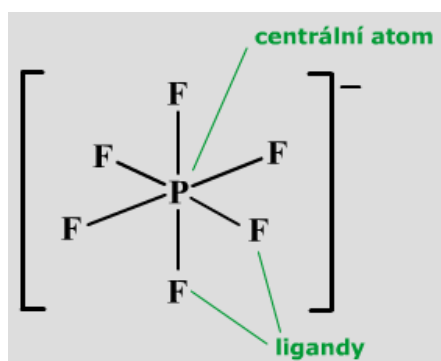
Komplexní částice mají charakter:

- kationtu –  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- aniontu –  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- sloučeniny, kde je komplexní kation i anion –  $\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- neutrální sloučeniny -  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

## 4.2 Stavba komplexních částic

Komplexní částice obsahují jeden nebo více centrálních atomů. Komplex s jedním centrálním atomem se nazývá jednojaderný, komplex se dvěma centrálními atomy, které jsou spojeny jedním nebo skupinou atomů (tzv. můstky) jsou dvojjaderné atd. Komplexy s více centrálními atomy se obecně nazývají polynukleární.

Ligandy jsou částice tvořené jedním atomem, skupinou atomů nebo celou molekulou. Ligand obsahuje donorové atomy, tj. ty, které nesou ne vazebný elektronový pár a pomocí kterých se uskutečňuje donor-akceptorová vazba směrem k centrálnímu atomu.

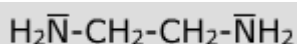


### 4.2.1 Rozdělení ligandů

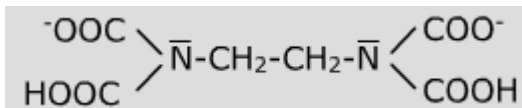
- podle náboje
  - *aniontové ligandy*:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ , aj.
  - *neutrální ligandy*:  $H_2O$  (aqua-komplexy),  $NH_3$  (ammin-komplexy), aminy, pyridin, aj.
- podle vaznosti (tj. podle počtu vazeb, které se z jednoho ligandu koordinují k jednomu centrálnímu atomu)

- *ligandy jednovazné* (jednodonorové, monodentátní)  
 $Cl^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$

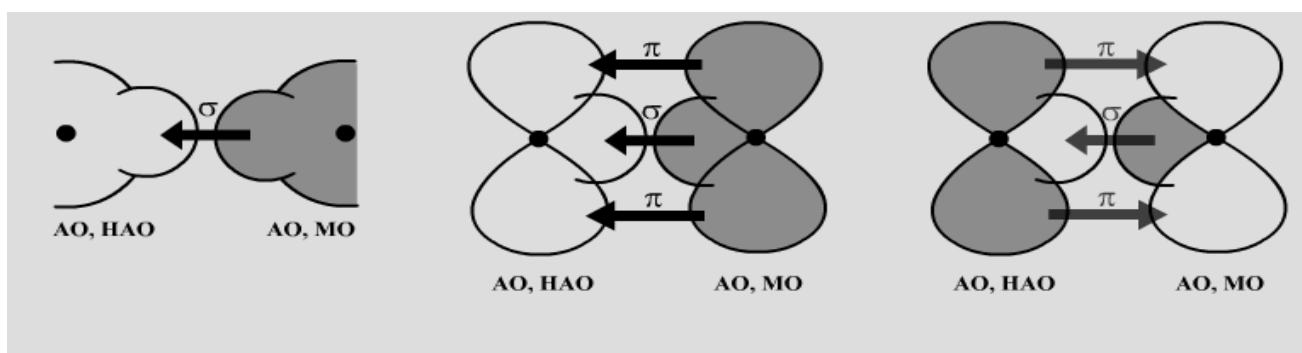
- *ligandy dvojevazné* (dvojdonorové, bidentátní)  
1,2-diaminoethan („ethylendiamin“ – „en“)



- ligandy obecně *více vazné* (vícedonorové, polydentátní)  
EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová) –  $H_4edta$



- podle typu vazby mezi centrálním atomem a ligandy
  - ligandy typu donor  $\sigma$ :  $F^-$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NH_2OH$ ,  $RNH_2$ ,  $R_2NH$ ,  $R_3N$  aj.
  - ligandy typu donor  $\sigma$ , donor  $\pi$ : ostatní halogenidy,  $OH^-$ ,  $O_2^-$ ,  $NH_2^-$



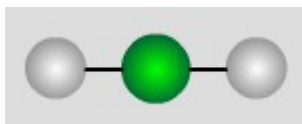
## 4.2.2 Kordinační číslo a kordinační polyedry

Počet vazeb vycházejících z centrálního atomu směrem k ligandům určuje *kordinační číslo* centrálního atomu. Donorové atomy ligandů vymezují v prostoru kolem centrálního atomu *kordinační polyedr*.

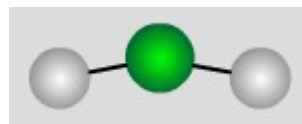
**kordinační číslo**

**tvar polyedru**

2

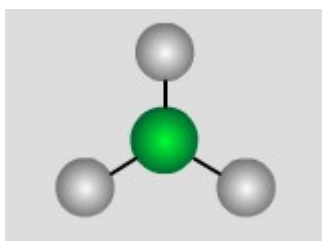


lineární

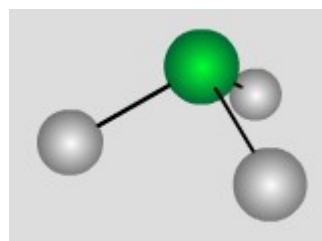


lomený

3

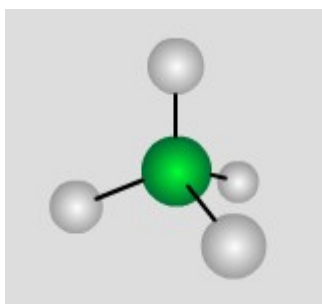


trigon (trojúhelník)

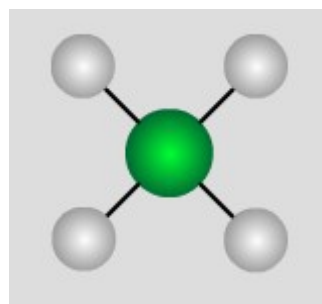


trigonální pyramida

4

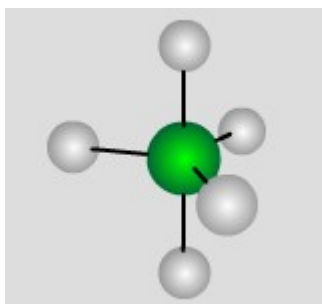


tetraedr

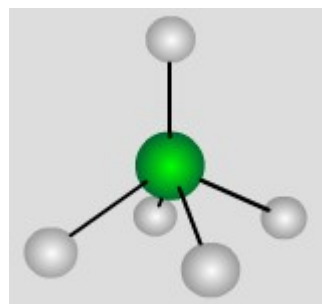


tetragon (čtverec)

5

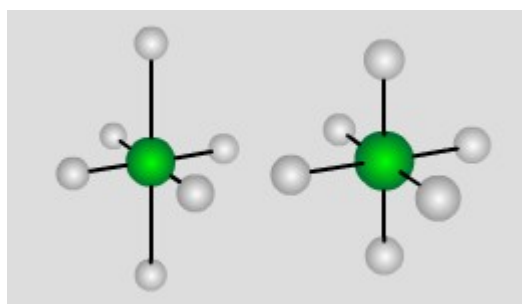


trigonální bipyramida

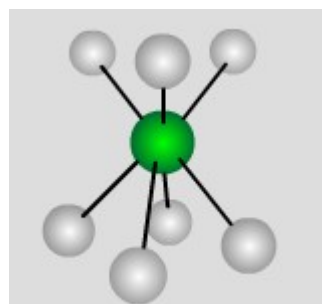


tetragonální pyramida

6



tetragonální bipyramida,oktaedr

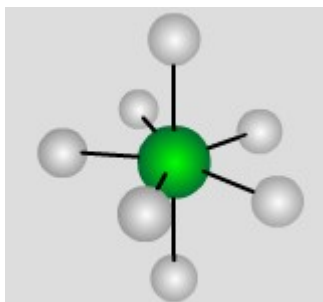


trigonální antiprizma

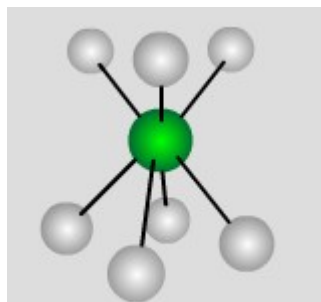
koordináční  
číslo

tvar polyedru

7

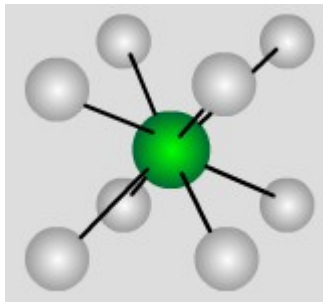


pentagonální bipyramida

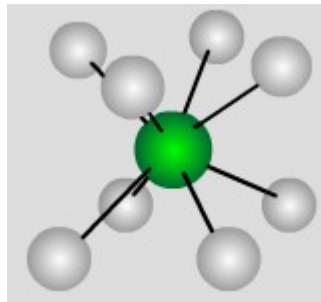


deformované trigonální prizma

8

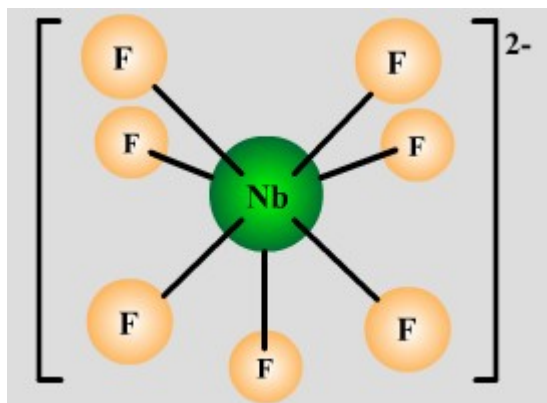


krychle

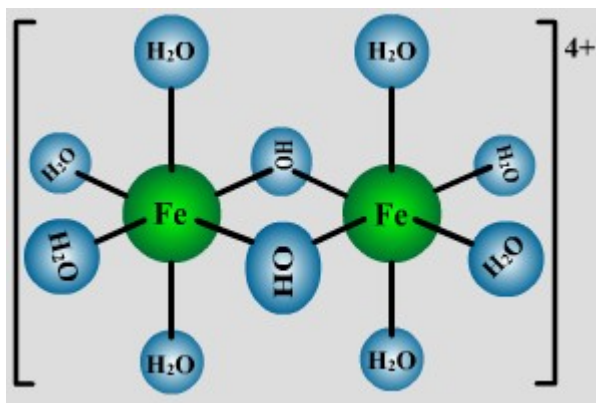


tetragonální antiprizma

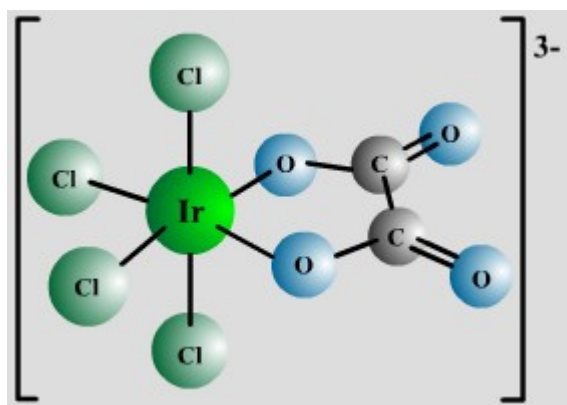
Příklady komplexních částic:



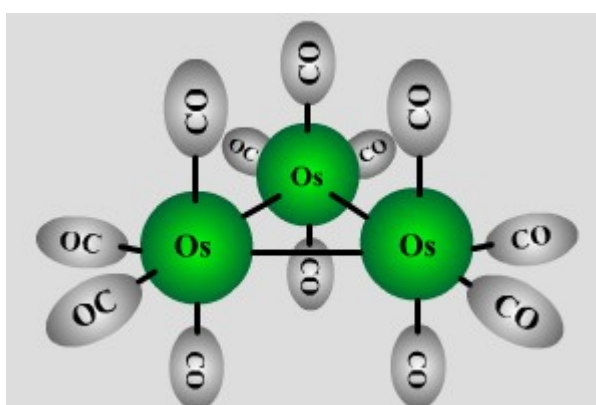
anion heptafluoroniobičnanový



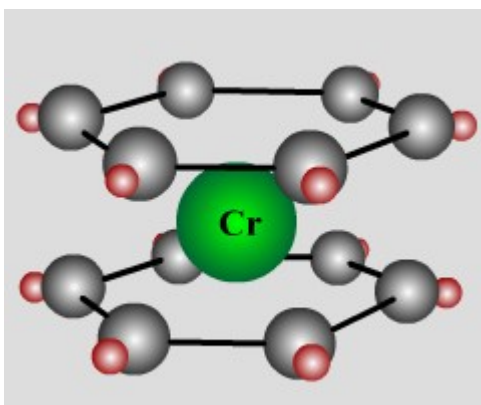
kation di- $\mu$ -hydroxo-bis(tetraaquaželezitý)



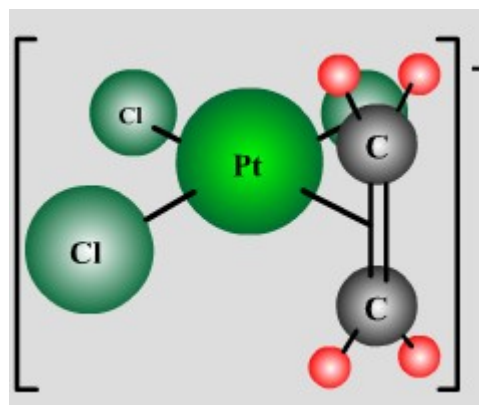
anion tetrachloro-oxaláto-iriditanový



dodekakarboxyl-triangulo-triosmium



bis-( $\eta^6$ -benzen)chrom



anion trichloro-( $\eta^2$ -ethylen)platnatanový

**Poznámka:**

Symbol  $\mu$  v názvu komplexu vyjadřuje skutečnost, že jde obecně o tzv. *můstek*, který spojuje dva centrální atomy. Komplex je tedy minimálně dvojjaderný.

Symbol  $\eta^x$  vyjadřuje tzv. *hapticitu*. Týká se komplexů, kdy není možno přesně specifikovat donorové atomy ligandu. V případě obou uvedených komplexů je donorem  $\pi$ -elektronový systém ligandu. Číslo vyjadřuje počet atomů, které se na vytvoření  $\pi$ -elektronového systému podílejí.

### 4.3 Stabilita komplexních sloučenin

Stabilita komplexních sloučenin se posuzuje na základě velikosti rovnovážné konstanty komplexotvorného děje. Často se setkáváme s tím, že v systému se vyskytuje více typů komplexů s jedním druhem centrálního atomu a jedním druhem ligandů.

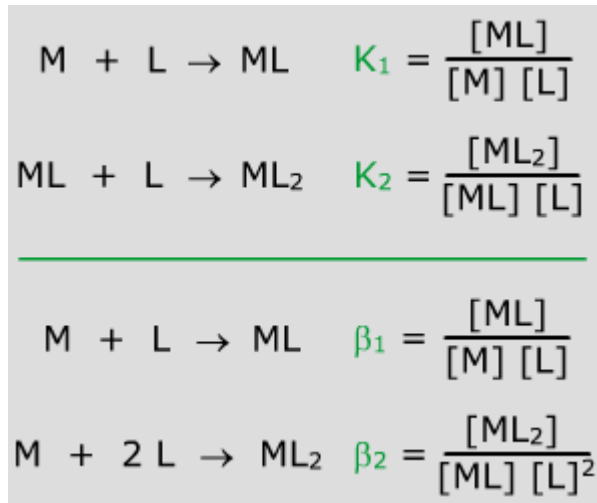
Komplexy v roztoku vznikají totiž postupným přikládáním ligandů k centrálnímu atomu, až je vysyceno jeho koordinační číslo - jde o stupňovitou tvorbu komplexů a jí odpovídají konsektivní (postupné) konstanty stability (obecně se značí písmenem K, písmeno udává počet ligandů).

Kromě tohoto typu konstanty se používají také tzv. celkové konstanty stability komplexu, kdy se předpokládá vznik komplexu z centrálního atomu a příslušného počtu ligandů najednou (tyto konstanty se označují písmenem  $\beta$ , index udává počet ligandů).

Přepočet mezi oběma typy konstant udává následující vztah:

$$K_{\text{nestability}} = \frac{1}{K_{\text{stab.}}}$$

Definuje se také konstanta nestability komplexu, která je vlastně rovnovážnou konstantou opačného děje



k tvorbě komplexu, tedy děje, který popisuje disociaci komplexní částice.

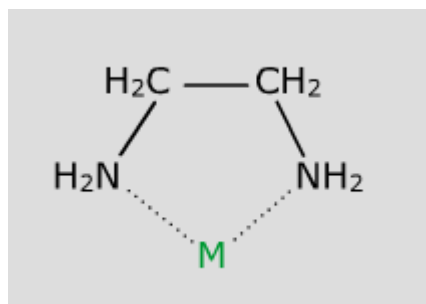
$$\beta_k = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots = \prod_{i=1}^k K_i$$

Často se setkáváme s tím, že konstanty jsou v tabulkách uváděny vzhledem ke své velikosti ve formě jejich logaritmu.

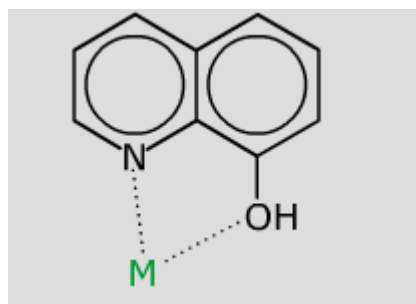
### 4.3.1 Cheláty

Cheláty jsou komplexní sloučeniny, které vznikají reakcí centrálního atomu s bi- nebo vícedentátními ligandy. Jejich donorové atomy se váží na jeden centrální atom, a proto mají tyto komplexy cyklický charakter. Mají, ve srovnání s komplexy, které obsahují pouze jednodonorové ligandy s podobným typem vazby, podstatně zvýšenou stabilitu, což je dáno tzv. chelátovým efektem.

Příklady bidentátních ligandů:



ethylen diamin „en“



8-hydroxy chinolin

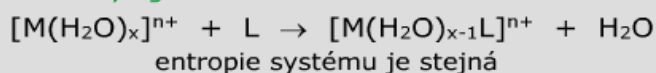


	log $\beta$
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	5.00
$\text{Ni}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	7.87
$\text{Ni}^{2+} + 6 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	8.61
$\text{Ni}^{2+} + \text{en} \rightarrow [\text{Ni}(\text{en})]^{2+}$	7.51
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{en} \rightarrow [\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$	13.86
$\text{Ni}^{2+} + 3 \text{en} \rightarrow [\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$	18.28

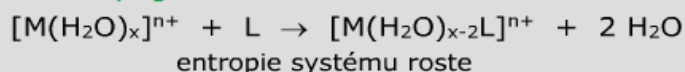
### Chelátový efekt

Růst stability chelátu ve srovnání s podobným komplexem s jednovaznými ligandy je důsledkem růstu entropie.

**jednovazný ligand:**



**dvouvazný ligand:**



S ohledem na platné vztahy

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

a

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Ize logicky odvodit, že růst entropie systému při tvorbě chelátu znamená vyšší konstantu stability komplexu.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \qquad \Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta S \uparrow \rightarrow \Delta G \downarrow \rightarrow K \uparrow$$

Vliv velikosti cyklu má rovněž vliv na stabilitu komplexu. Obvykle jsou nejstabilnější ty cheláty, jejichž cyklus je pěti- nebo šestičlenný.

	log $\beta$	k
$\text{Cu}^{2+} + \text{en} \rightarrow [\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$	10,72	5
$\text{Cu}^{2+} + \text{pn} \rightarrow [\text{Cu}(\text{pn})]^{2+}$	9,98	6
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{en} \rightarrow [\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$	20,03	5
$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{pn} \rightarrow [\text{Cu}(\text{pn})_2]^{2+}$	17,17	6

**en** je 1,2-diamninoethan ("ethylendiamin")  
**pn** je 1,3-diaminopropan ("propylendiamin")  
**k** udává počet atomů v cyklu

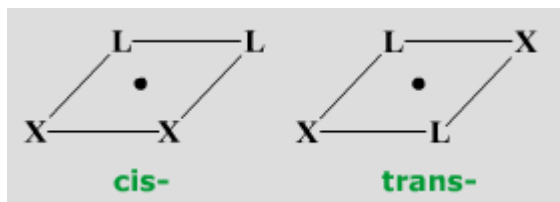
## 4.4 Izomerie komplexních sloučenin

Izomerie je obecný jev, kdy lze při stejném stechiometrickém složení formulovat více molekulových vzorců látek (minimálně dva). Tyto látky se pak liší zpravidla svou molekulovou, případně krystalovou strukturou, a liší se i svými vlastnostmi. Pojem izomerie lze nejlépe poznat na následujících příkladech.

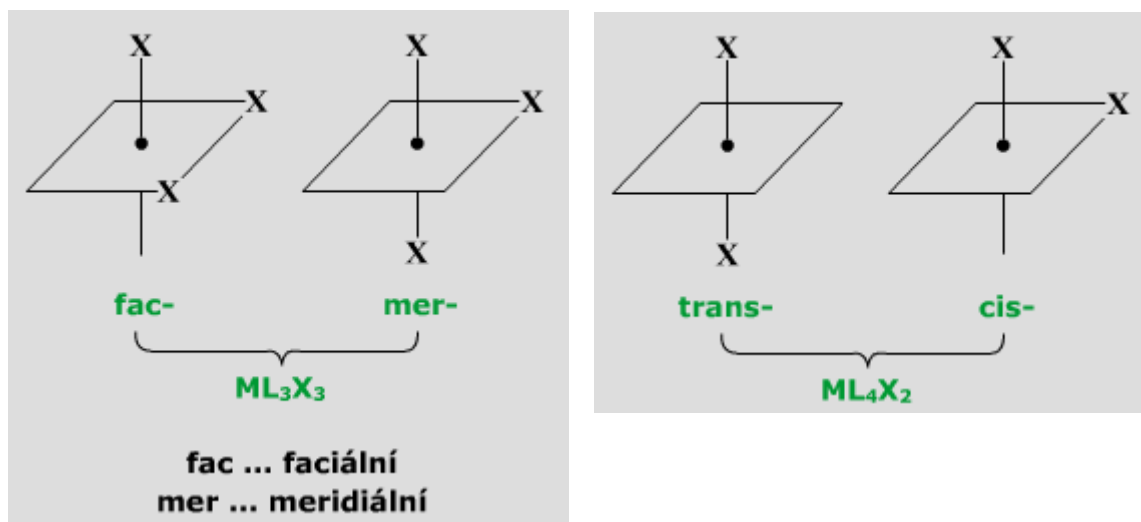
### 4.4.1 Geometrická izomerie

Geometrická izomerie souvisí s rozdílným geometrickým uspořádáním ligandů kolem centrálního atomu. Vyskytuje se u čtvercově planárních a oktaedrických komplexů.

#### Čtvercově planární komplexy $ML_2X_2$

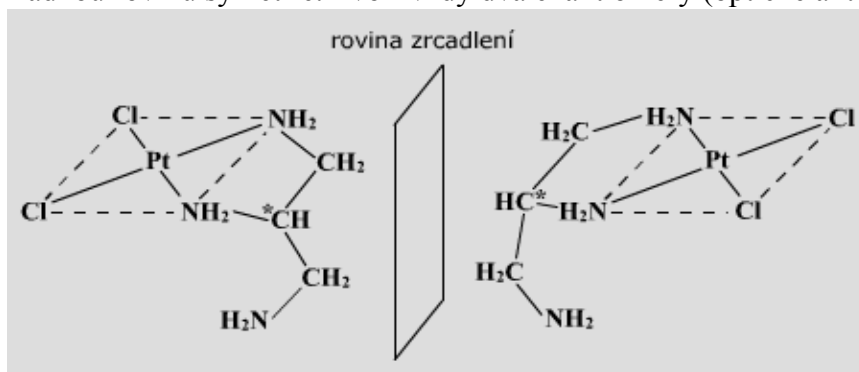


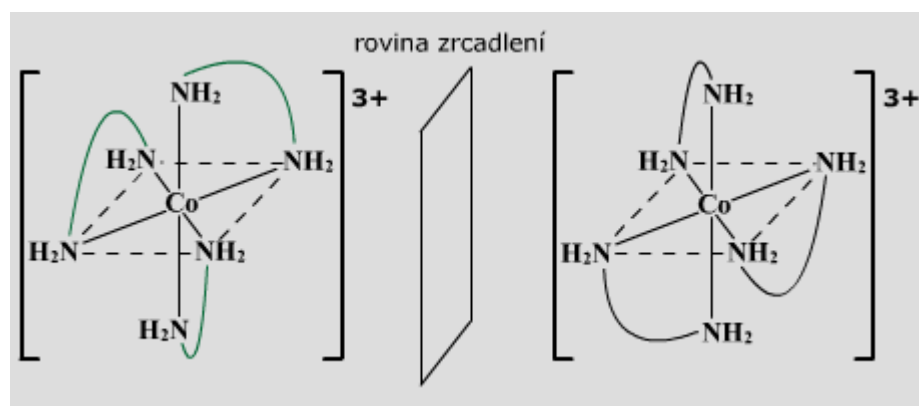
#### Oktaedrické komplexy



### 4.4.2 Optická izomerie

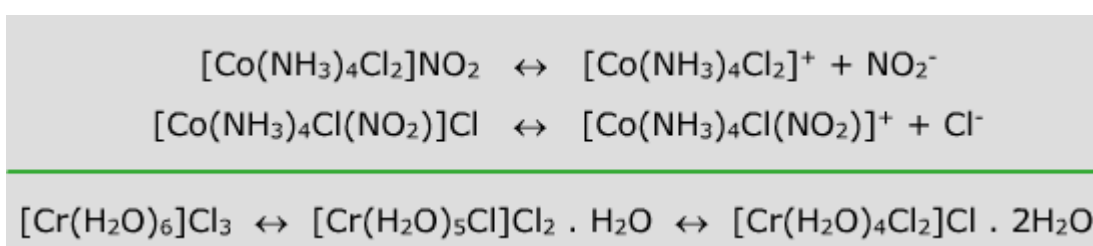
Optické izomery (tj. izomery stáčeající rovinu polarizovaného světla) jsou tak málo symetrické, že nemají střed symetrie ani žádnou rovinu symetrie. Tvoří vždy dva enantiomery (optické antipody).





### 4.4.3 Ionizační a hydratační izomerie

Ionizační a hydratační izomerie je spojena s více možnostmi disociace komplexu.



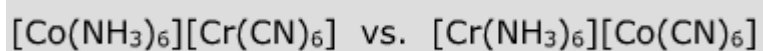
### 4.4.4 Vazebná izomerie

Vazebná izomerie se vyskytuje u těch jednoduchých ligandů, které mají více donorových atomů a tím také více vazebných možností. Příklady vazebně izomerních ligandů:  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CNO}^-$ ,  $\text{SCN}^-$



### 4.4.5 Koordinační izomerie

Koordinační izomerie znamená, že sloučenina obsahuje komplexní kation i komplexní anion. Izomery se liší centrálními atomy v obou těchto částech.



## 4.5 Vazba v koordinačních sloučeninách

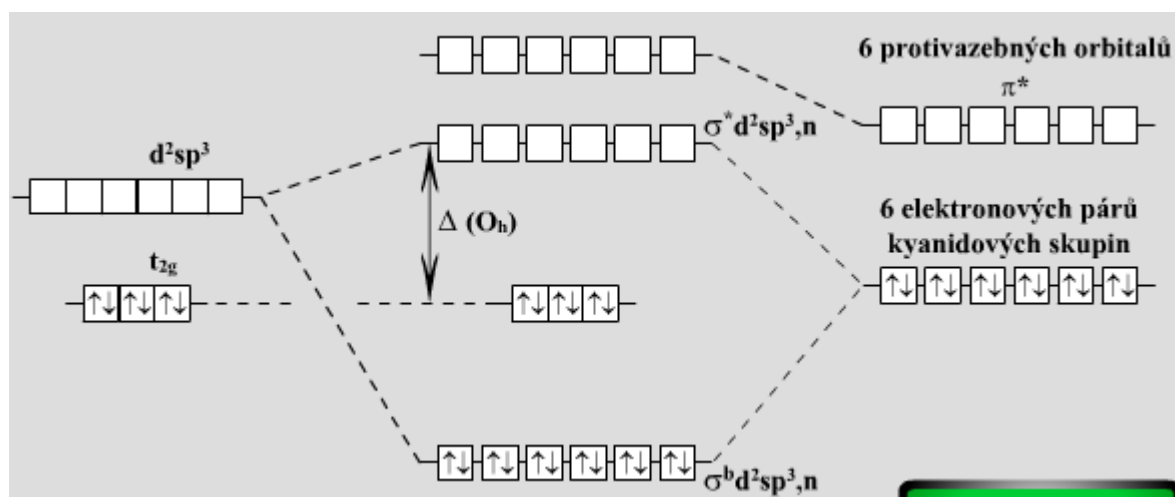
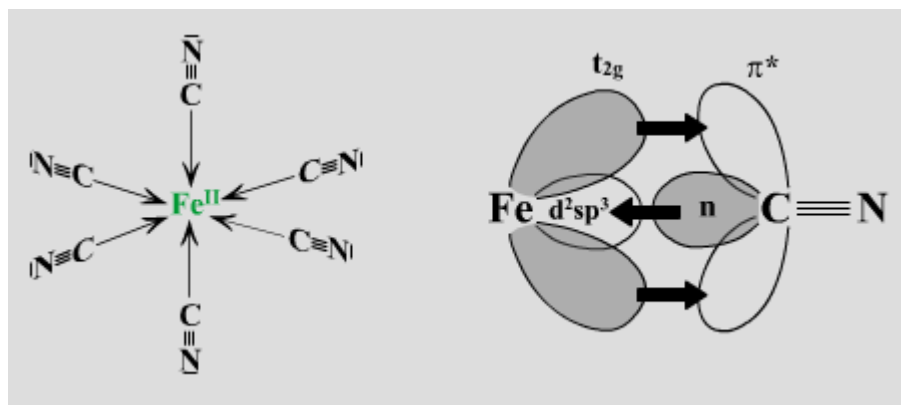
Vazbu v koordinačních sloučeninách popisuje *elektrostatická teorie ligandového pole*. Ligandy vytvářejí kolem centrálního atomu (silové) ligandové pole. Komplexní působení tohoto pole na centrální atom se nazývá účinek ligandového pole a projeví se energetickým rozštěpením d-orbitalů (v závislosti na budoucí geometrii komplexu) a celkovým zvýšením jejich energie.

Zvýšení energie d-orbitalů je pro jednotlivé orbitály rozdílné a závisí na směru, ze kterého se při tvorbě komplexu ligand k centrálnímu atomu přibližuje.

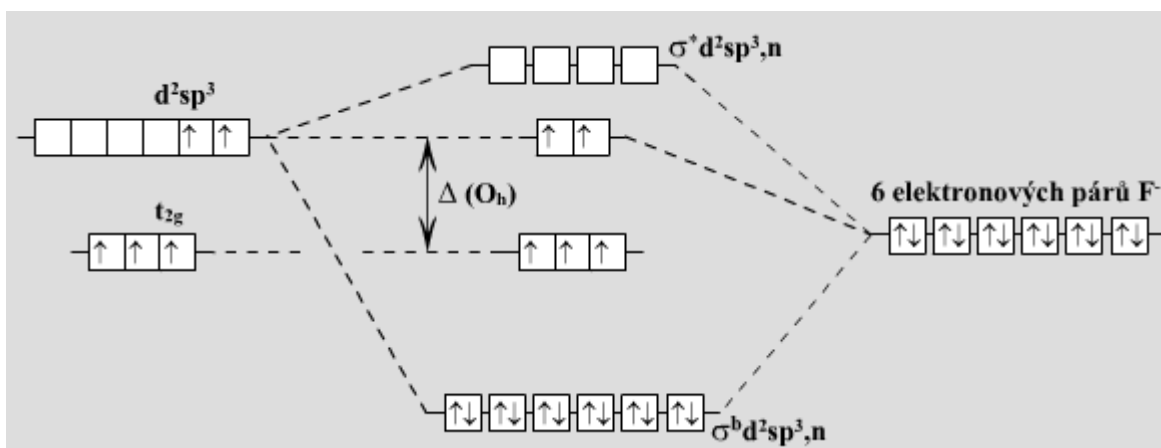
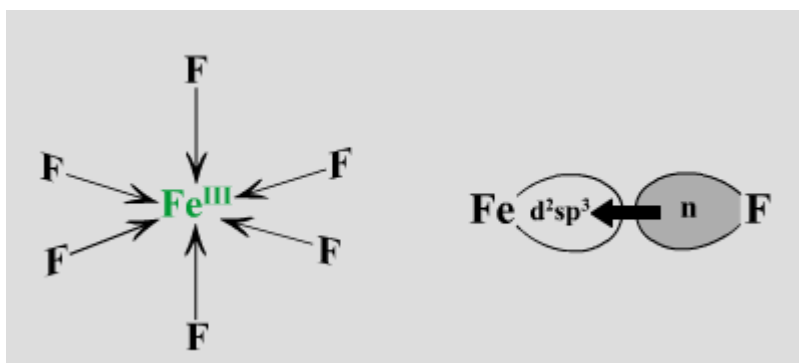
Nejlépe se problém vzájemného silového působení ligandového pole a d-orbitalů pochopí na příkladu působení ligandového pole oktaedrické symetrie (ligandem je kyanid, ligand typu donor  $\sigma$  - akceptor  $\pi$ ) na centrální atom (zde  $\text{Fe}^{2+}$ ).

Při přibližování ligandů ve směru os x, y, z dochází k nejsilnější interakci mezi ligandovým polem a orbitály centrálního atomu  $d_{z^2}$  a  $d_{x^2-y^2}$ , a proto se jejich energie zvýší více (skupina  $e_g$ ) než u zbylých d-orbitalů, které při přibližování ligandů méně „energeticky překážejí“. Proto se jejich energie zvýší méně a vznikne skupina tří degenerovaných orbitalů  $t_{2g}$ . Orbitály skupiny  $e_g$  se účastní hybridizace se zbylými valenčními orbitály centrálního atomu (4s a 4p). Těchto šest hybridních orbitalů se účastní vazby s donorovým atomem ligandu. Zbylé elektrony centrálního atomu vytvářejí systém nevazebných orbitalů.

Příklad 1: komplexní anion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$



Příklad 2: komplexní anion  $[\text{FeF}_6]^{3-}$

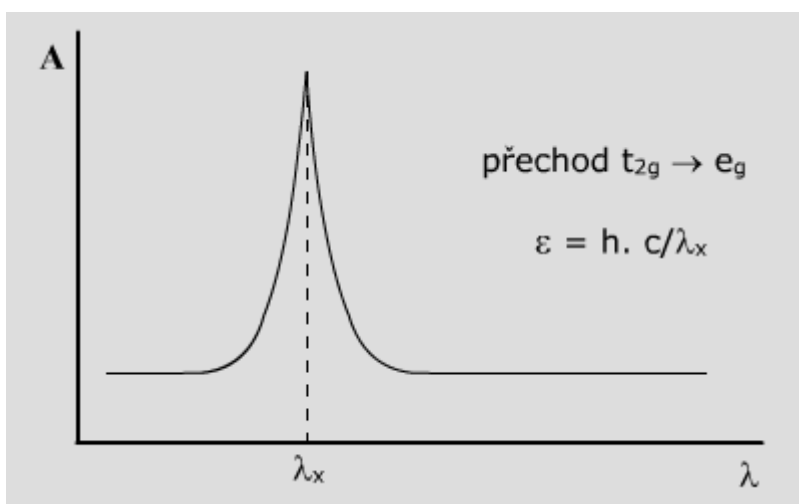


Z obou příkladů je zřejmé, že rozdělení d-elektronů je rozdílné. Tento jev souvisí se silou ligandového pole, které jsou schopny ligandy vytvořit.

Ligandy vytvářející silné ligandové pole tvoří *nízkospinové komplexy*. Ligandy vytvářející slabé ligandové pole tvoří *vysokospinové komplexy*.

Síla ligandového pole energeticky odpovídá energii elektromagnetického záření v UV nebo VIS oblasti. Energetické přechody se tedy zkoumají metodami elektronové spektroskopie.

Příklad absorpčního spektra

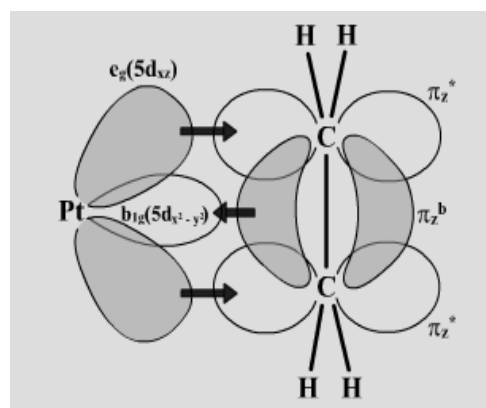
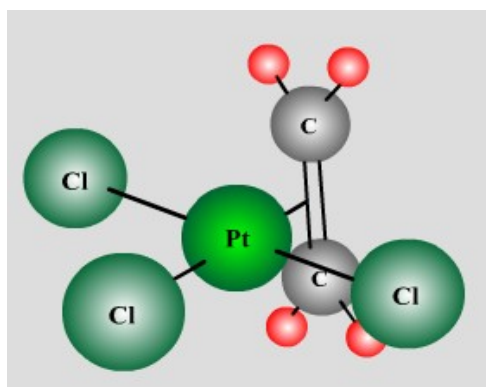


Uspořádání ligandů podle vzrůstající síly ligandového pole udává *spektrochemická řada ligandů*:

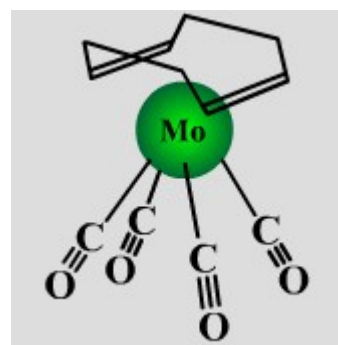
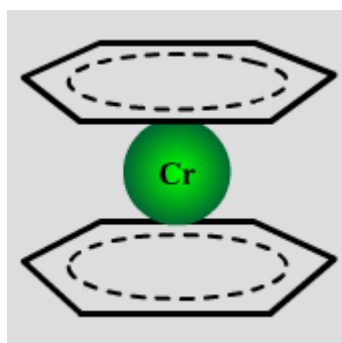
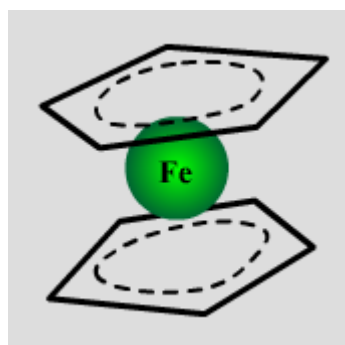
$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cr}_2\text{O}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{SCN}^- < \text{N}_3^- < \text{F}^- < \text{S}_2\text{O}_3^{2-} < \text{CO}_3^{2-} < \text{OH}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} \ll \text{H}_2\text{O} < (\text{COO})_2^{2-} < \text{NCS}^- < \text{NH}_3 < \text{pyridin (N)} < 1,2\text{-diaminoethan (N,N)} \ll \text{hydroxylamin (N)} < \text{NO}_2^- < \text{H}^- < \text{CH}_3^- < \text{C}_6\text{H}_5^- < \text{C}_5\text{H}_5^- < \text{CO} < \text{CN}^-$

Srovnání diferenciacce d-orbitalů středového atomu u geometricky jiných komplexů:

Vazba v komplexech s nespécifikovanými donorovými atomy



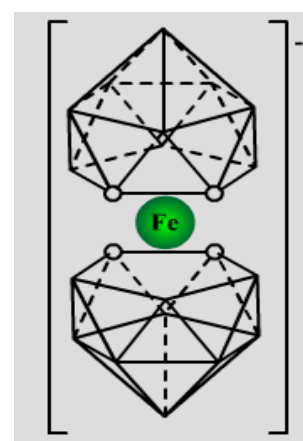
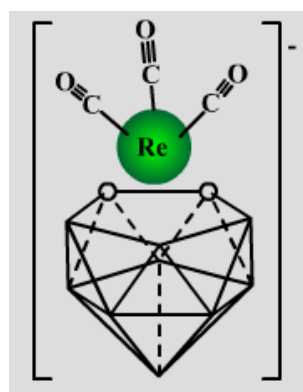
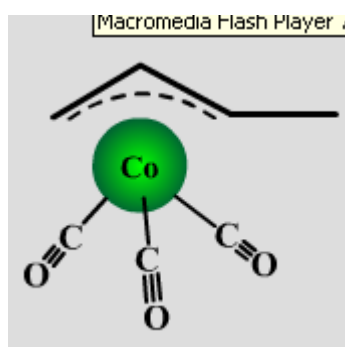
atomová konfigurace komplexního aniontu Zeisovy soli      vazba mezi molekulou ethylenu a středovým atomem  $Pt^II$  v anionu Zeisovy soli



bis( $\eta^5$ -cyklopentadienyl) železnatý komplex

bis( $\eta^6$ -benzen)chrom

( $\eta^4$ -cyklookta-1,5-dien)-tetrakarbonylmolybden



bis( $\eta^2$ -but-2-enyl)-trikarbonyl-kobaltný komplex

ion [ $(\eta^5$ - $C_5H_5Me_5)Re(CO)_3$ ]<sup>-</sup>

ion [ $(\eta^5$ - $C_5H_5Me_5)_2Fe$ ]<sup>-</sup>

### Poznámka

Symbol  $\eta^x$  vyjadřuje tzv. *hapticitu*. Týká se komplexů, kdy není možno přesně specifikovat donorové atomy ligandu. Číslo vyjadřuje počet atomů, které se na vytvoření  $\pi$ -elektronového systému podílejí.

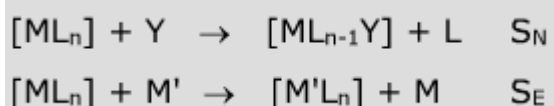
## 4.6 Reakce koordinačních sloučenin

Koordinační sloučeniny, pokud se nacházejí v roztocích (nejčastěji vodných) podléhají především disociaci v závislosti na jejich konstantě stability. Znamená to tedy, že po přidání jiného typu ligandu (zde Y) může dojít k vytěsnění ligandu původního (L) za vzniku jiného komplexu (substituce nukleofilní  $S_N$ ).

K tomuto procesu dojde pouze tehdy, jestliže vznikající komplex bude mít vyšší stabilitu. V případě, že rozdíl mezi konstantami stability potenciálně přítomných komplexů není příliš velký, pak je třeba počítat s tím, že v systému budou přítomny komplexy nejrůznějšího složení.

Podobně lze přidat do roztoku komplexu jiný centrální atom (zde  $M'$ ). Ze stejných důvodů může dojít k tvorbě komplexu s tímto centrálním atomem (substituce elektrofilní  $S_E$ ).

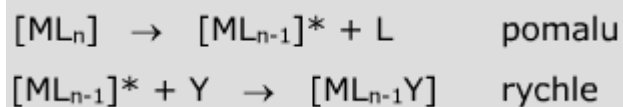
### 4.6.1 Substituce



#### **Monomolekulární nukleofilní substituce $S_{N1}$**

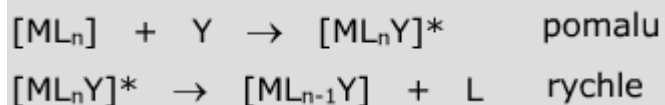
Probíhá tak, že se z komplexu pomalu odštěpí jeden ligand, přičemž vznikne přechodný útvar, kde koordinační číslo centrálního atomu je o jednotku (či více – záleží na typu ligandu) menší.

V druhé fázi substituce se rychle naváže další ligand a koordinační číslo centrálního atomu se obnoví v původní velikosti.



#### **Bimolekulární nukleofilní substituce $S_{N2}$**

Tento typ substituce je častější a probíhá přes stadium přechodného útvaru, kdy je koordinační číslo centrálního atomu zvýšeno minimálně o jednotku. Tento útvar se pak rychle rozpadá za uvolnění jednoho z původních ligandů a vzniká komplex nový.



Oba dva procesy si lze stěží představit jako procesy striktně oddělené. System je dynamický, v míře, ve které se uvolňuje (přidává) jeden ligand se zpravidla váže ligand (uvolňuje) druhý.

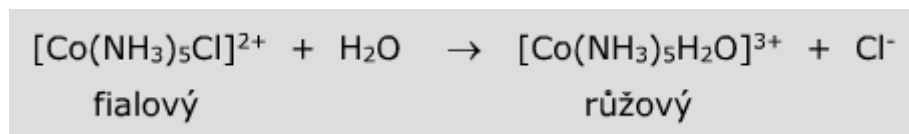
Rychlost substituce ovlivňují:

- náboj centrálního atomu
- elektronová konfigurace
- poloha a geometrické uspořádání ligandů
- typ nukleofilního činidla
- rozpouštědlo
- sterické podmínky

## 4.6.2 Měření rychlosti substitučních reakcí:

### Pomalé reakce

Pomalé reakce lze studovat pomocí řady fyzikálně-chemických metod.



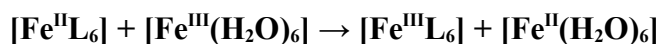
- změna koncentrace  $\text{Cl}^-$
- změny elektrické vodivosti
- změna absorbance při určité vlnové délce  $\lambda$
- měření pH (kation  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  je kyselinou)

### Opticky aktivní komplexy

Opticky aktivní komplexy se dají studovat navíc ještě polarimetricky na základě změny optické otáčivosti.

### Komplexy s radioaktivním centrálním atomem

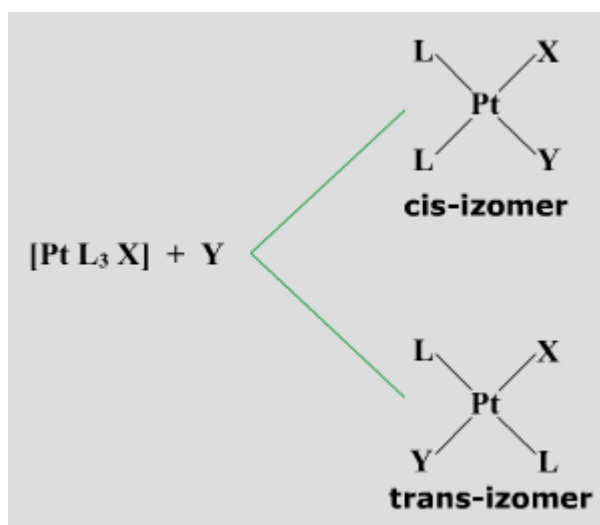
Změny v komplexním chování částic, kdy je centrální atom radioaktivním nuklidem, se projeví změnou jejich vlastností např. při jejich separaci metodou kapalinové extrakce. Jsou použitelné i radionuklidové metody.



## 4.6.3 Trans-efekt

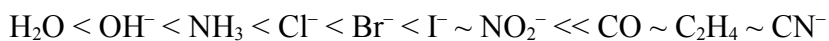
Tento efekt ligandů se uplatňuje tehdy, jestliže vznikající komplexy mohou být připraveny v konfiguraci *cis*- nebo *trans*-. Týká se to tedy případů, kdy chceme připravit komplex minimálně se dvěma typy ligandů postupnou substitucí nějakého výchozího komplexu (či sloučeniny).

Při cílené přípravě komplexu vždy záleží na pořadí substituce. První substituovaný ligand pak ovlivňuje substituci dalšího ligandu buď do polohy *trans*- nebo do polohy *cis*- v závislosti na jeho tzv. trans-efektu. Pořadí ligandů podle jejich schopnosti dirigoval druhou substituci do polohy *trans*- bylo stanoveno experimentálně.



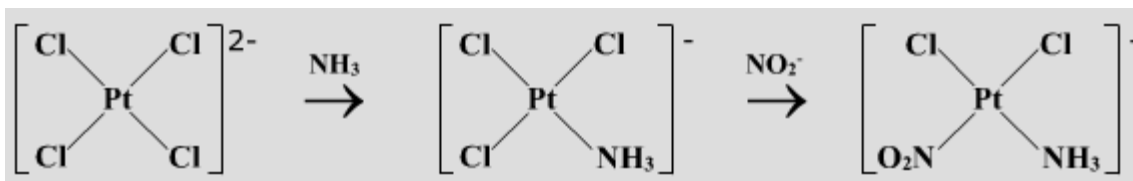


Pořadí ligandů vyvolávajících trans efekt:

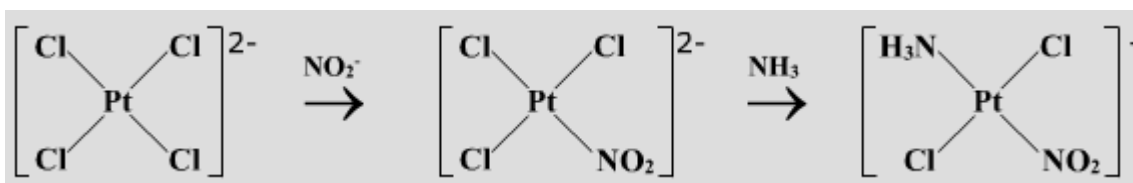


Praktický význam trans efektu spočívá v přípravě komplexních sloučenin s předem definovanou strukturou a vyplyne nejlépe z následujícího příkladu (v obou případech je výchozí komplexní částicí tetrachloroplatnatan):

Příprava *cis*-[Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>:



Příprava *trans*-[Pt(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>:



# 5 Klasifikace chemických látek

## 5.1 Obecný úvod

Příroda, která nás obklopuje, má hmotnou podstatu, přičemž látkové formy hmoty mají diskrétní povahu. Stavebními jednotkami většiny látkových forem hmoty jsou atomy v různém stupni uspořádání.

Aby bylo možno jednoznačně identifikovat a pojmenovat typy uskupení atomů do větších celků, nalézt souvislosti mezi strukturou těchto celků a jejich vlastnostmi, je zapotřebí definovat především prvek a sloučeninu, jakožto základní stavební jednotky chemické látky. V současné době známe cca 30 000 000 anorganických i organických látek.

Chemická látka může být tvořena:

- prvkem  
prvek je látka obsahující atomy či molekuly o stejném atomovém čísle  $Z$
- sloučeninou  
sloučenina je látka, která je vystavěná z atomů alespoň o dvou hodnotách  $Z$ , spojených do molekul (nebo formálně do vzorcových jednotek) jediného typu
- jejich směsmi  
směsi jsou homogenní nebo heterogenní

### 5.1.1 Čistota látek

V přírodě se látky nacházejí v čistém stavu jen zřídka. Většina přírodních surovin je tvořena směsmi, které se skládají z většího nebo menšího počtu jedinců. Získání čisté látky (chemického individua) je záležitostí separačního procesu, který se použije k oddělení žádané chemické látky.

Je spíše pravidlem, že izolované chemické individuum je přesto směsí, neboť žádný separační proces nevede ke 100% čistotě látky. Látky, které jsou v chemickém individuu i nadále přítomny v nepatrném množství se pak nazývají nečistoty, v případě jejich většího zastoupení jde o příměsi. Za čistou látku je obecně považována ta, která má konečné specifické vlastnosti, tj. vlastnosti, které se dalším čištěním již nemění.

K oddělení chemické látky lze ze směsi použít celou řadu separačních postupů, při kterých se využívá rozdílných fyzikálních vlastností jednotlivých látek přítomných ve směsi. Jde o filtraci, sedimentaci, plavení, flotaci, magnetické třídění, destilaci, sublimaci.

Z chemických postupů lze vyjmenovat srážení, spolusrážení, vytěsňování, elektrolýzu aj.

Čistota látek pro účely jejich aplikace se označuje následujícím způsobem:

technické chemikálie    čisté chemikálie

surové (crudum)        čisté (puriss.)

technické (techn.)    pro analýzu (pro analysi, p.a.)

čištěné (purum)        chemicky čisté (puriss. speciale)

### 5.1.2 Kvalita čisté chemické látky

Kvalitu látky určuje chemické složení a struktura látky.

Čisté látky, které mají stejné stechiometrické složení, ale liší se strukturou, nazýváme izomery.

Naopak látky, které mají stejnou strukturu, ale liší se svým složením (např.  $\text{KClO}_4$  vs.  $\text{KMnO}_4$ ), jsou *izostrukturní* (nebo také izomorfni).

*Polymorfie* je jev, kdy se látka vyskytuje ve více strukturách (modifikacích), např. oxid sírový tvoří v tuhé fázi lineární polymerní molekuly nebo se vyskytuje jako cyklický trimer.

*Allotropie* je jev, kdy se prvek vyskytuje ve více strukturách. např. uhlík se vyskytuje v několika allotropických modifikacích (diamant, grafit, fullereny).

*Izomorfie* je jev, kdy různé látky (zpravidla iontové a anorganické) krystalují ve stejných strukturách, které se téměř neliší svými parametry, a proto se mohou jejich některé atomy v těchto krystalových strukturách vzájemně zastupovat - vznikají tak směsné krystaly.

Je to zpravidla tehdy, kdy se stejně nabití ionty neliší ve svém poloměru o více než 15 %, např. kamence  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

### 5.1.3 Vlastnosti látek

Kvalitu čistých látek posuzujeme na základě jejich vlastností. Shodnost vlastností u dvojice látek lze považovat za doklad totožnosti látek.

*Fyzikální vlastnosti* čisté látky jednoznačně danou látku určují a často se využívají k identifikaci látky. K tomu se využívají specifické vlastnosti chemického individua, tedy vlastnosti, které nezávisí na velikosti, množství a tvaru látky, např. barva, hustota, tvrdost, bod tání, bod varu, index lomu, aj.

Hmotnost, zrnitost nebo pórovitost nepatří mezi specifické vlastnosti.

Míru fyzikálních vlastností látek vyjadřujeme číselně (fyzikální konstanty látek) a jsou zpravidla publikovány ve formě různých srovnávacích tabulek, které se neustále doplňují o nové údaje.

*Chemické vlastnosti* čisté látky jsou např. způsob reakce látky s vodou, s kyslíkem, kyselinami, stálost v různých podmínkách, acidobazické vlastnosti, aj.

### 5.1.4 Skupenské stavy látek

Chemické látky se vyskytují v přírodě v různých skupenstvích. Kritériem pro zařazení do skupenství je především vzdálenost mezi molekulami a velikost přitažlivých sil.

skupenský stav	charakteristika stavu
plynný	volná pohyblivost molekul, rozpínavost objemu do volného prostoru, velké vzdálenosti mezi molekulami
kapalný	objem kapaliny je za dané teploty konstantní, tvar se mění podle nádoby, pohyblivost molekul je v důsledku přitažlivých sil menší
tuhý	vznik relativně rigidní krystalové struktury
plasmatický	existuje při velmi vysokých teplotách, je pro něj charakteristický volný pohyb iontů

## 5.2 Plyny

### 5.2.1 Pojem ideálního plynu

Ve velmi zředěném plynu jsou síly vzájemného působení zanedbatelné (potenciální energie je nulová), uplatňuje se pouze kinetická energie částic, zanedbává se vlastní objem molekul.

### 5.2.2 Pojem reálného plynu

V tomto plynu mají jeho molekuly nenulovou potenciální energii (vzájemné působení nelze zanedbat), zmenšují se vzdálenosti mezi molekulami, zanedbává se ani vlastní objem molekul plynu.

Stavové veličiny pro plyn svazuje obecně stavová rovnice:

$$f(T, p, V) = 0$$

Vztahy pro stavové veličiny ideálního plynu

#### **Zákon izotermický (zákon Boyleův)**

$$p \cdot V = c$$

#### **Zákon izochorický (zákon Charlesův)**

$$\frac{p}{T} = c$$

T ... absolutní teplota

#### **Zákon izobarický (zákon Gay-Lussacův)**

$$\frac{V}{T} = c$$

#### **Zákon Avogadrův**

Za téže teploty a tlaku mají stejné objemy plynů tentýž počet molekul. Za normálních podmínek ( $T^0 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p^0 = 101\,325 \text{ Pa}$ ) má jeden mol plynu objem  $V^0 = 22,415 \text{ l}$ . ( $V^0$  ... molární objem)

#### **Stavová rovnice ideálního plynu**

(R ... univerzální plynová konstanta)

$$\frac{p^0 \cdot V^0}{T^0} = \frac{p \cdot V}{T} = n \cdot R \quad \frac{p^0 \cdot V^0}{T^0} = R$$
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Další časté tvary stavové rovnice: (M ... molární hmotnost)

$$n = \frac{m}{M} \qquad r = \frac{m}{V}$$
$$p \cdot V = \frac{m \cdot R \cdot T}{M} \qquad p = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{M}$$

### **Zákon Daltonův**

Celkový tlak plynné směsi se rovná součtu parciálních tlaků všech jeho složek. Parciální tlak je tlak, který by daná složka měla, kdyby zaujímala celý objem směsi.

$$p = \sum p_i$$
$$p = (n_1 + n_2 + \dots) \frac{R \cdot T}{V} = n \cdot R \cdot T$$
$$\frac{p}{p_i} = \frac{n}{n_i} \qquad p_i = x_i \cdot p$$

### **Zákon Amagatův**

Celkový objem plynné směsi se rovná součtu parciálních objemů všech jeho složek. Parciální objem je objem, který by daná složka měla, kdyby se za daného tlaku a teploty nacházela sama.

$$V = \sum V_i$$
$$V = n_i \frac{R \cdot T}{p} = x_i \cdot V$$

### **Zákon Grahamův**

rychlost difuze plynu přes pórovitou membránu je nepřímo úměrná odmocnině z jeho  $M_r$ .

$$\frac{V_A}{V_B} = \sqrt{\frac{M_r(B)}{M_r(A)}}$$

### **Stavová rovnice reálného plynu – van der Waalsova rovnice:**

$$\left( p + \frac{n^2 \cdot a}{V^2} \right) (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

a ... koeficient zavádějící opravu na tzv. vnitřní (kohézní) tlakb ... koeficient související s vlastním objemem molekul

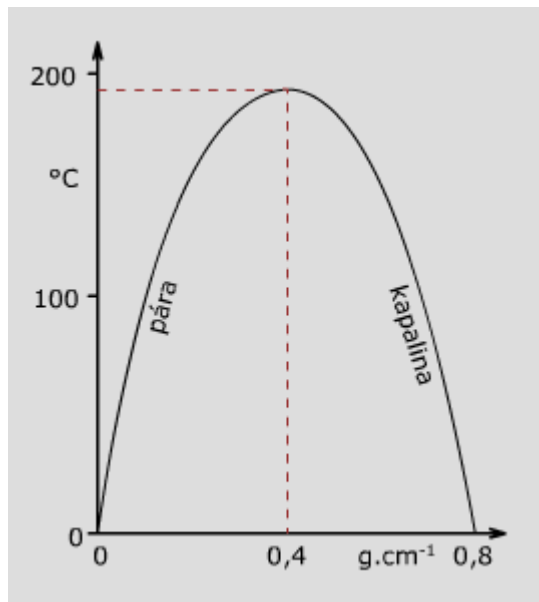
Van der Waalsova rovnice dává uspokojivé výsledky pro střední tlaky (tehdy jsou a, b opravdu konstantami).

### 5.2.3 Kritický stav plynů a jejich zkapalňování

Kritický stav plynu je takový stav, při kterém má látka kritickou teplotu, kritický tlak a kritický objem.

Kritická teplota je taková teplota, nad kterou plyn nemůže za jakýchkoli tlakových podmínek existovat v kapalném stavu.

Kritický tlak a objem jsou hodnoty tlaku a objemu plynu při kritické teplotě.



*ether v uzavřené trubici*

#### **Teorém korespondujících stavů**

Různé plyny mají při stejném redukovaném tlaku a redukované teplotě stejný redukovaný objem.

$$\begin{array}{ll} T_r = \frac{T}{T_k} & T_k = \frac{8a}{27Rb} \\ p_r = \frac{p}{p_k} & p_k = \frac{a}{27b^2} \\ V_r = \frac{V}{V_k} & V_k = 3b \end{array}$$

Odtud plyne redukovaná van der Waalsova rovnice:

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T$$

Redukovaná van der Waalsova rovnice neobsahuje žádné individuální koeficienty, které by vystihovaly charakter jednotlivých plynů.

## 5.3 Kapaliny

Kapaliny tvoří přechod mezi plyny a pevnými látkami. Zachovávají si svůj objem a jsou velmi málo stlačitelné. Nemají krystalickou strukturu, jsou považovány za látky amorfni (tuhé amorfni látky jako sklo nebo živice je nutno považovat za kapaliny ve stavu silného podchlazení, jedná se o metastabilní stav). Kapalina se považuje za soubor chaoticky se pohybujících molekul.

U polárních kapalin lze někdy najít pseudokrystalickou strukturu, která se týká malého počtu molekul a trvá krátkou dobu (dá se zjistit rtg. metodami).

### 5.3.1 Stavová rovnice pro kapaliny

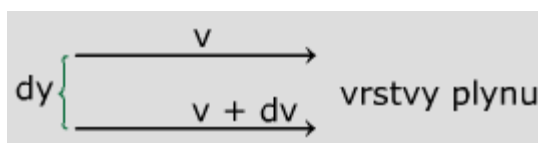
např. Tumlirzova rovnice: ( $\pi$ ,  $b$  a  $k$  jsou konstanty)

$$(p + \pi)(V - b) = k$$

### 5.3.2 Transportní jevy v kapalinách

#### Viskozita (vnitřní tření)

Projevuje se při proudění plynu (kapaliny) a představuje odpor prostředí při pohybu jedné vrstvy média vzhledem k jiné. Jde o přenos hybnosti mezi vrstvami proudícího plynu nebo kapaliny.



$$\text{tečné napětí } \tau: \quad \tau = \frac{F}{S}$$

#### Dynamická viskozita $\eta$

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy}$$

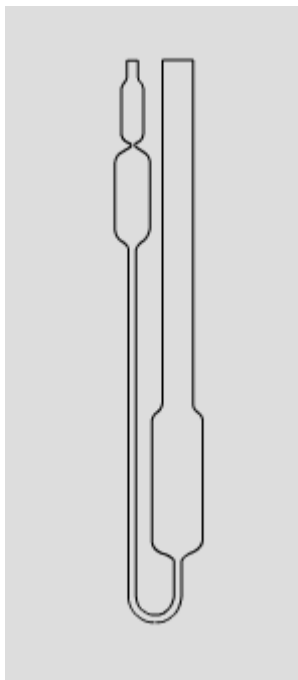
jednotka 1 P (Poise) = 0,1 N.J.m<sup>-2</sup>

#### Kinematická viskozita $\mu$

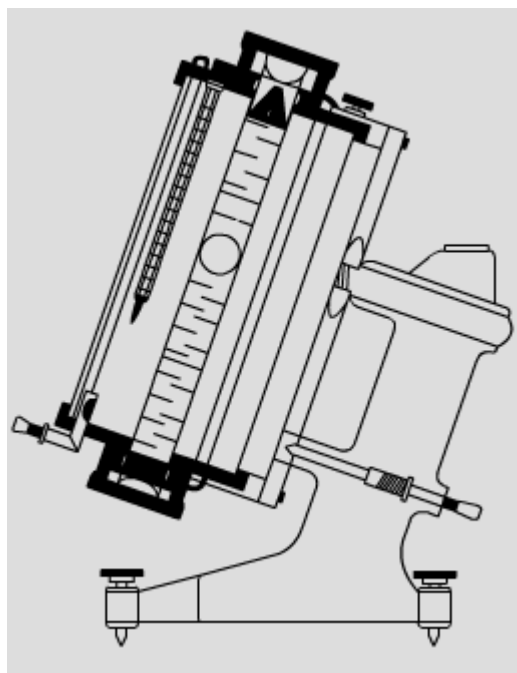
$$\mu = \frac{\eta}{\rho}$$

jednotka 1 St (Stokes) = 10<sup>-4</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>

Měření viskozity se provádí *viskozimetry*:



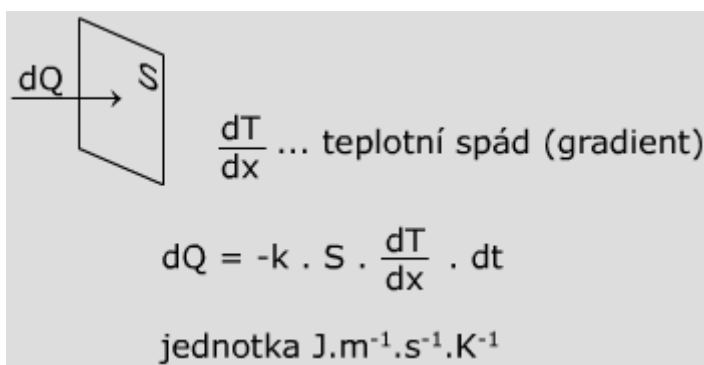
*Ostwaldův viskozimetr*



*Höpplerův viskozimetr*

### **Tepelná vodivost**

Koeficient tepelné roztažnosti  $k$  udává množství tepla, které projde jednotkou plochy za jednotku času při jednotkovém teplotním spádu (gradientu).



### **Difuze (přenos samotných molekul)**

Difuzí se vyrovnávají koncentrační (u plynu tedy i tlakové) rozdíly v plynu nebo kapalině (existence koncentračního gradientu). Je podmíněna vzájemnými srážkami molekul.

#### **1. Fickův zákon ( $D$ ... difúzní koeficient plynu)**

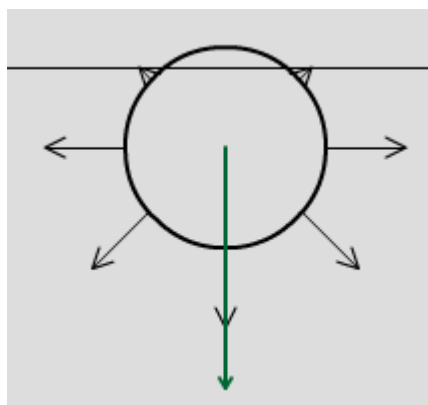
$$dn = -D \cdot S \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt$$

Povrchové napětí kapalin - důsledkem povrchového napětí kapalin je skutečnost, že se kapalina snaží zaujmout vždy co nejmenší objem.



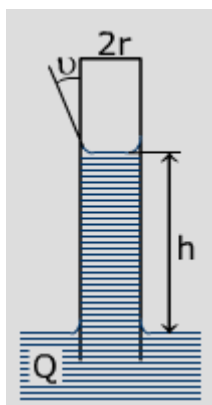
$$\rho = \frac{F}{l}$$

vztah pro povrchové napětí:

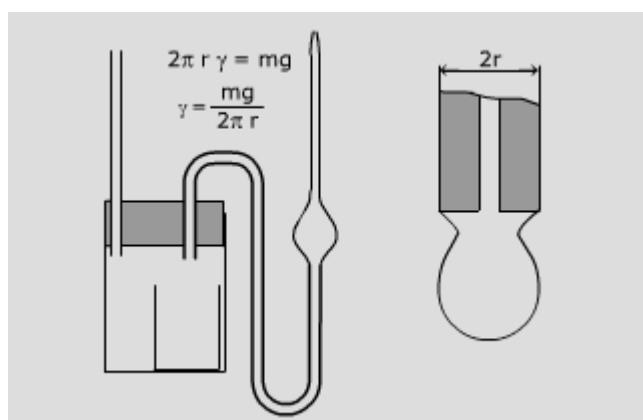


### Metody stanovení povrchového napětí kapalin:

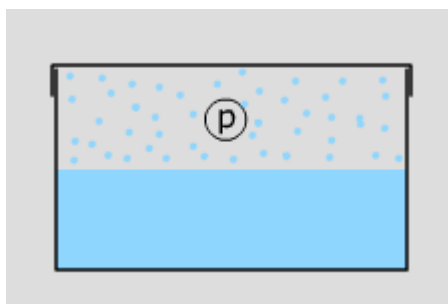
metoda kapilární elevace (deprese)



metoda vážení kapek



Tlak páry nad kapalinou



Bod varu kapaliny je teplota, při níž se tlak páry nad kapalinou vyrovná vnějšímu tlaku (např. barometrickému). Platí empirické *Troutonovo pravidlo*:

$$\frac{L_{\text{výp}}}{T_v} = \text{konst.} \quad (84 - 92 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$$

## 5.4 Tuhé látky

- mají stabilní prostorové uspořádání
- čistá tuhá látka má proto přesně definovaný bod tání, v okamžiku tání se mění skokem fyzikální vlastnosti látky
- amorfni látka mění při zahřívání své vlastnosti spojitě (nemá definovaný bod tání, ale body měknutí, skelného přechodu apod.)

Další charakteristické vlastnosti tuhých látek:

- skupenské teplo tání
- těkavost, možnost sublimace
- tvorba krystalů (iontové, kovalentní)

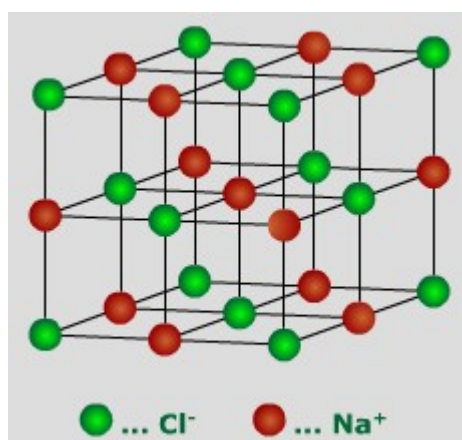
### 5.4.1 Mřížková energie a Madelungova konstanta

NaCl si lze představit jako idealizovanou iontovou látku, jejíž ionty jsou:

- kulovitého tvaru
- jsou nestlačitelné
- mají definovaný povrch

Kationty zaujmou v prostoru takový stav, že mají minimální objem a minimální elektrostatickou energii.

*Struktura chloridu sodného:*



Na<sup>+</sup> je obklopen:

- 6 Cl<sup>-</sup> ve vzdálenosti  $r$
- 12 Na<sup>+</sup> ve vzdálenosti  $2\frac{1}{2}r$
- 8 Cl<sup>-</sup> ve vzdálenosti  $3\frac{1}{2}r$
- 6 Na<sup>+</sup> ve vzdálenosti  $2r$

Pro elektrostatickou energii vzájemného působení zvoleného kationtu  $\text{Na}^+$  s každým z iontů v okolí platí:

$$E = \frac{6e^2}{r} (Z^+)(Z^-) + \frac{12e^2}{\sqrt{2}r} (Z^+)^2 + \frac{8e^2}{\sqrt{3}r} (Z^+)(Z^-) + \frac{6e^2}{2r} (Z^+)^2 + \dots$$

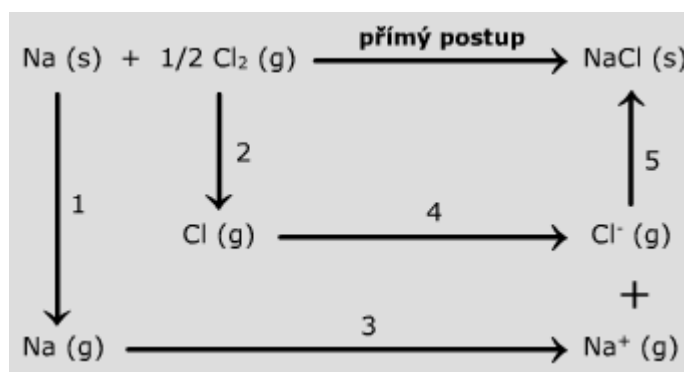
$$E = -\frac{e^2|Z|^2}{r} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{25}{\sqrt{5}} \dots \right)$$

Madelungova konstanta pro NaCl je 1,7474588...

### 5.4.2 Bornův vztah pro mřížkovou energii:

$$U = N (Z^+)(Z^-) A \frac{e^2}{r^0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

Mřížkovou energii lze určit z *Born-Haberova cyklu*:

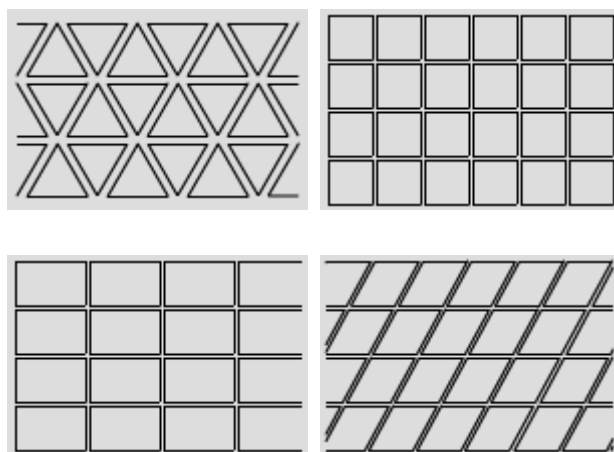


### 5.4.3 Symetrie molekul a krystalových mřížek

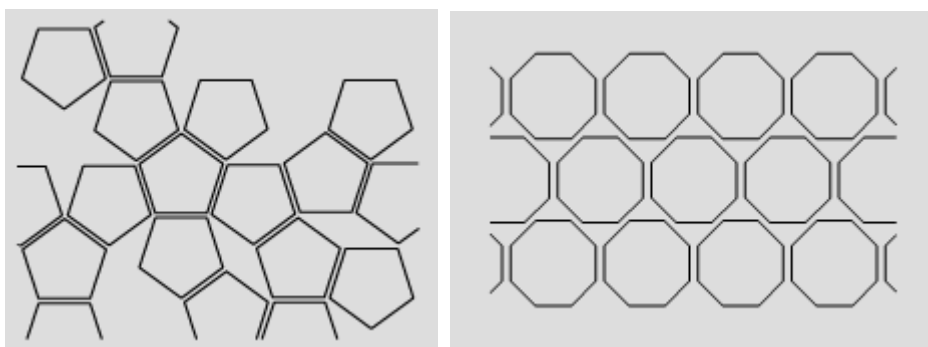
Transformujeme-li „bodový“ prostorový útvar tak, že vzniklý celek je nerozlišitelný od původního stavu, pak jsou tyto útvary symetrické

#### **Prvky symetrie**

- v bodové symetrii (tj. bez translace)
  - rovina symetrie (horizontální, vertikální, diagonální)
  - osa symetrie (s definovanou četností)
  - složená osa symetrie (s definovanou četností)
  - střed symetrie
- v prostorové symetrii – týká se vnitřní struktury tvořené nekonečnými řadami, rovinami a sítěmi atomů nebo iontů, vždy jde o kombinaci s translací
  - pravidelné n-úhelníky, které při vhodném těsném způsobu přiložení vytvářejí celistvou rovinnou plochu



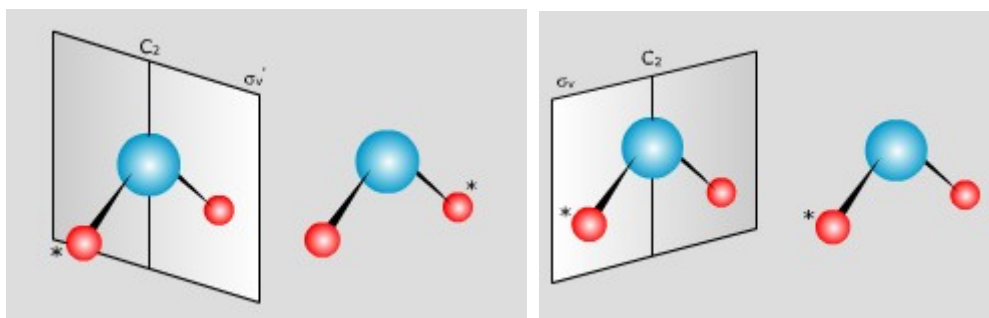
- pravidelné n-úhelníky, u kterých takový způsob přiložení neexistuje



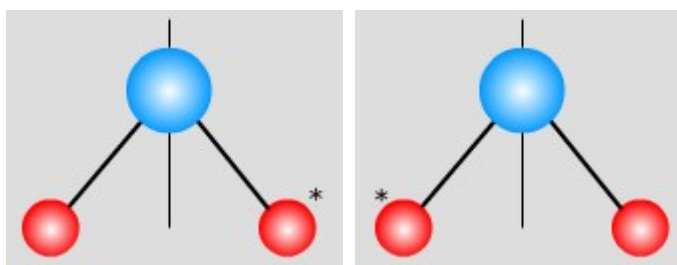
## Operace symetrie

### a) jednoduché

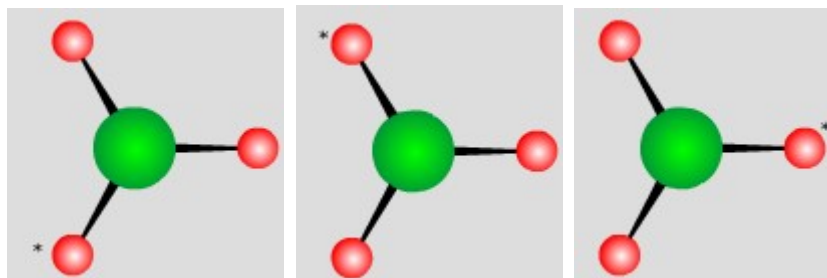
- zrcadlení v rovině  
Příklad: dvě vertikální roviny symetrie v molekule  $\text{H}_2\text{O}$  a odpovídající operace symetrie



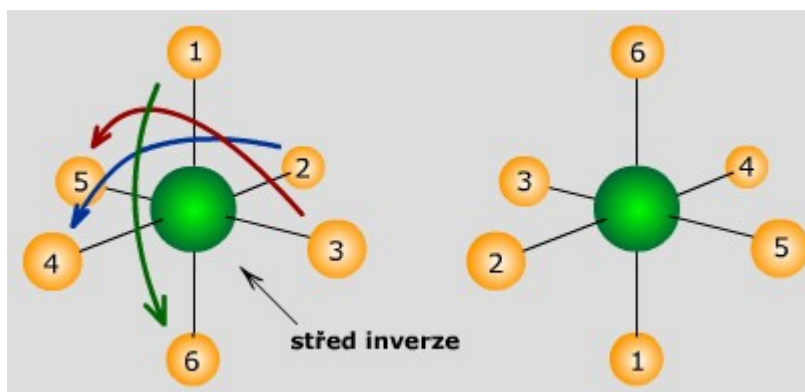
- rotace kolem osy symetrie  
Příklad: rotace molekuly vody kolem  $C_2$



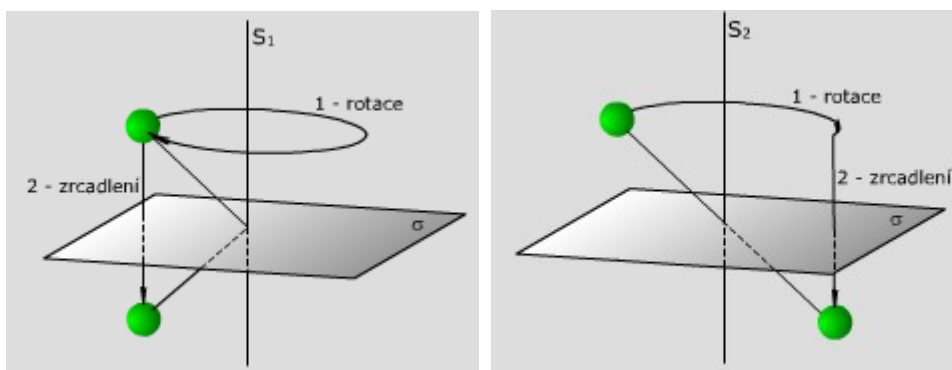
Příklad: rotace molekuly  $\text{NH}_3$  kolem  $C_3$



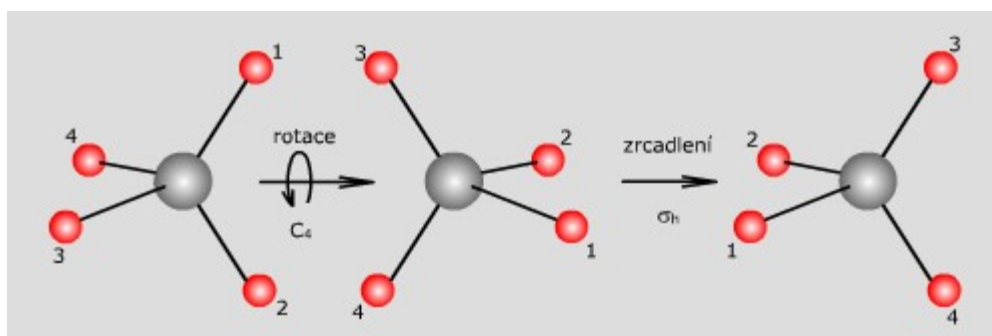
- operace vzhledem ke středu symetrie  
Příklad: molekula  $\text{SF}_6$



- rotace kolem inverzní osy



- rotace kolem inverzní osy (rotace  $S_4$ )



b) složené

- šroubovitá rotace (tj. rotace s translací)
- posunuté zrcadlení aj.

#### 5.4.4 Symetrie krystalů

Ideálně vyvinuté krystaly mají zpravidla tvar poměrně pravidelných geometrických těles.

##### **Zákon stálosti hran (Steno, 1609)**

Plochy krystalů dané látky, které si navzájem odpovídají, svírají vždy stejný úhel.

Pro popis geometrie určitého krystalu si představíme osový kříž s počátkem v těžišti krystalu, poloha os a jimi svírané úhly jsou přizpůsobeny tvaru krystalu. Každá plocha krystalu pak buď přímo, nebo v prodloužení na osách vytne určité úseky - tzv. parametry - které krystal charakterizují.

##### **Zákon racionality parametrů krystalových ploch**

Vždy existují jednotkové délky  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , pomocí kterých je možné vyjádřit úseky  $h$ ,  $k$ ,  $l$ . Tyto úseky jsou vytvorny plochami krystalů na souřadnicových osách tak, že jejich poměr je celé číslo.

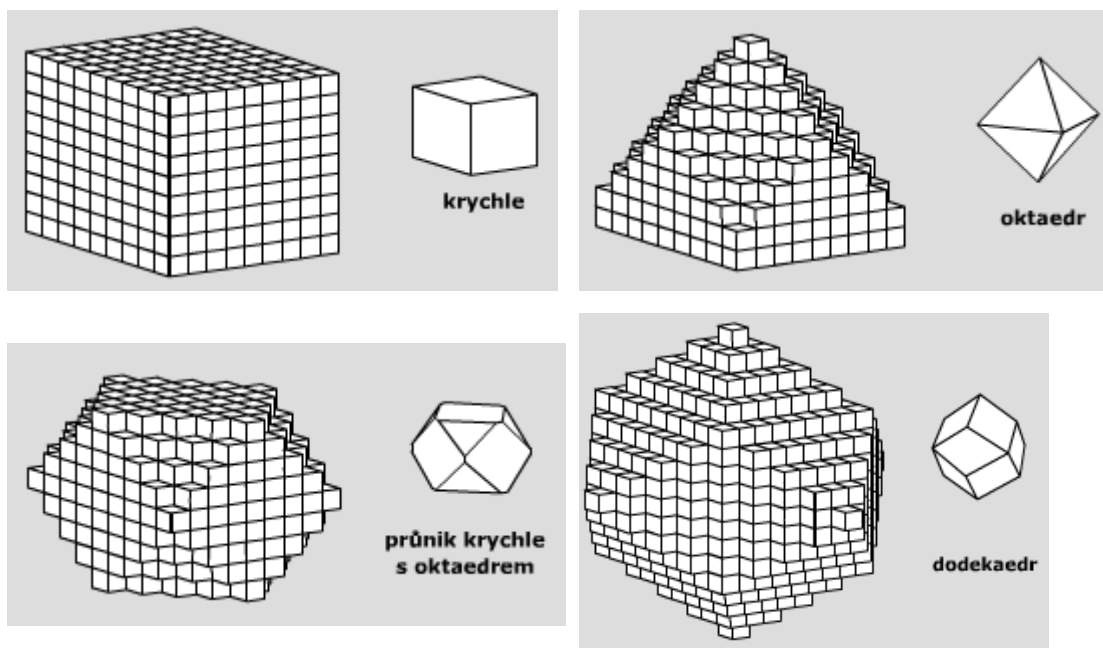
$$a : b : c = \frac{1}{h} : \frac{1}{k} : \frac{1}{l}$$

$h, k, l$  ... Millerovy konstanty

##### **Zákon souměrnosti**

Všechny krystaly téže látky mají stejné prvky souměrnosti. Souměrnost makroskopického tělesa krystalu je výsledkem symetrického uspořádání strukturálních jednotek, ze kterých se krystal skládá (Haüy, 1822). Tato základní jednotka se nazývá základní buňka.

Vznik různých tvarů krystalu výstavbou z elementárních krychlových buněk ukazují následující obrázky:



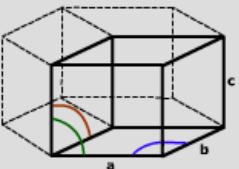
Krystaly, které se vyskytují v přírodě, mají pouze tyto prvky symetrie:  $R_0$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_6$ .  
Existuje 32 krystalografických oddělení v 7 krystalografických soustavách.

### Krystalografické soustavy

- trojklonná (triklinická)
- jednoklonná (monoklinická)
- kosočtverečná (rombická)
- čtverečná (tetragonální)
- trigonální (romboedrická)
- šesterečná (hexagonální)
- krychlová (kubická)

Tvary elementárních buněk v různých krystalografických soustavách:

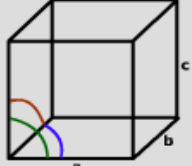
**soustava hexagonální**  
 $a = b \neq c$      $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



C (grafit)  
Mg  
SiO<sub>2</sub> (α)  
ZnS (wurtzit)

další soustava

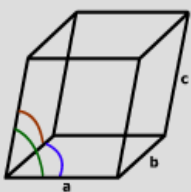
**soustava krychlová (kubická)**  
 $a = b = c$      $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



C (diamant)  
NaCl  
CaF<sub>2</sub>  
Cu  
ZnS (sfalerit)

další soustava

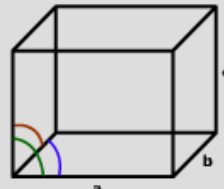
**soustava trigonální (romboedrická)**  
 $a = b = c$      $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



SiO<sub>2</sub> (β)  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
CaCO<sub>3</sub> (kalcit)

další soustava

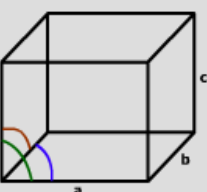
**soustava tetragonální**  
 $a \neq b = c$      $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



TiO<sub>2</sub> (rutil)  
CaWO<sub>4</sub>  
CuFeS<sub>2</sub>

další soustava

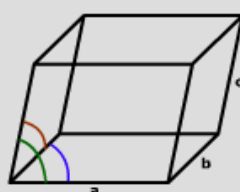
**soustava rombická**  
 $a \neq b \neq c$      $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



S (modifikace α)  
CaSO<sub>4</sub>  
MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O

další soustava

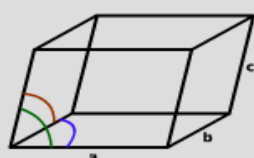
**soustava monoklinická**  
 $a \neq b \neq c$      $\alpha \neq 90^\circ = \beta = \gamma$



S (modifikace β)  
CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O  
FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O

další soustava

**soustava triklinická**  
 $a \neq b \neq c$      $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

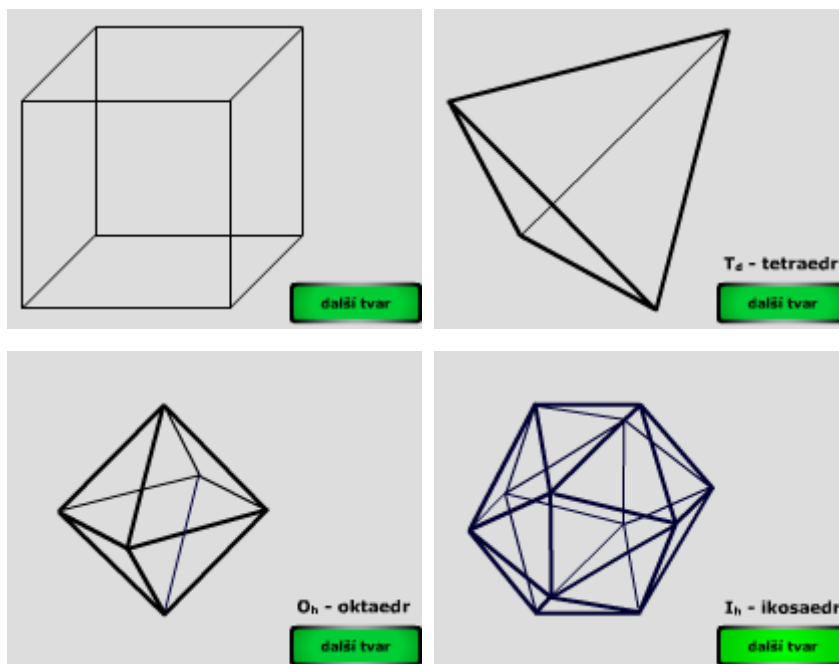


H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  
CaSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O  
K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

další soustava

Vnější tvar krystalů je velmi proměnný. Výsledný tvar závisí na tom, jaké plochy vymezuje prakticky nekonečný počet elementárních buněk.

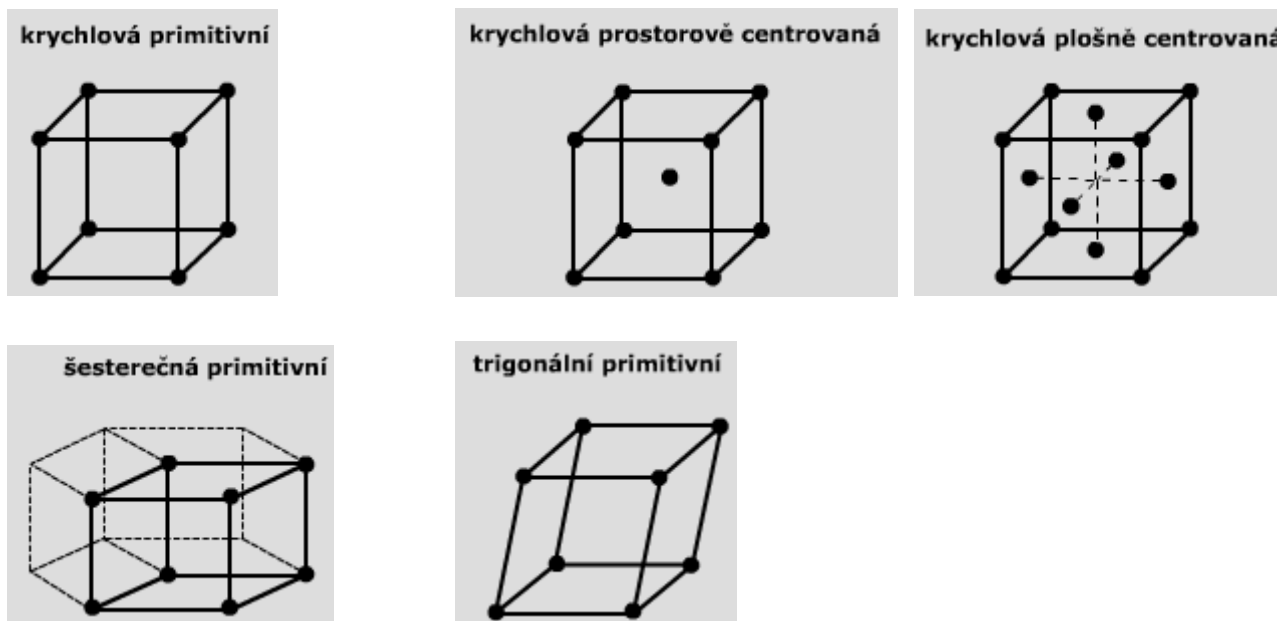
*Tvary krystalů kubické soustavy*



Podrobnou analýzu prostorové symetrie rozličných krystalových mřížek provedl Bravais a zjistil, že nejmenší možný počet základních buněk (elementárních rovnoběžnostěnů), jejichž translací lze odvodit strukturu libovolné krystalové mřížky, je čtrnáct.

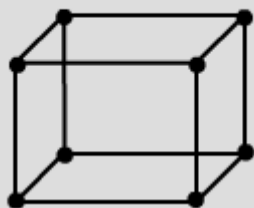
Tyto buňky se kromě svého tvaru (tj. příslušnosti k určité krystalografické soustavě) liší prostorovým rozmístěním stavebních částic (atomů a iontů).

### **Bravaisovy základní buňky**

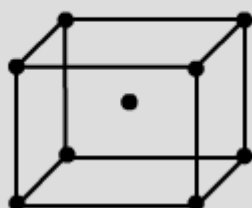




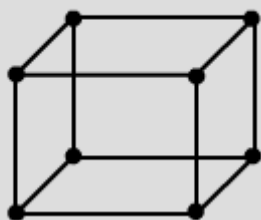
čtverečná primitivní



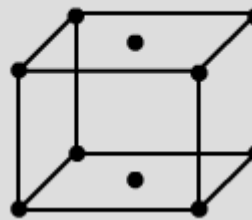
čtverečná prostorově centrovaná



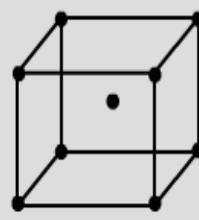
kosočtverečná primitivní



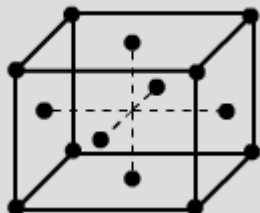
kosočtverečná bazálně centrovaná



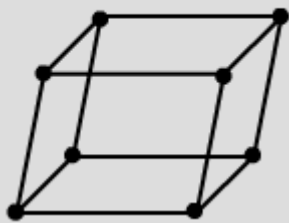
kosočtverečná prostorově centrovaná



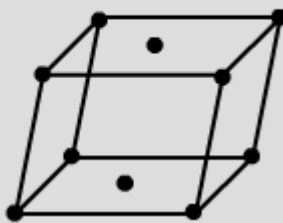
kosočtverečná plošně centrovaná



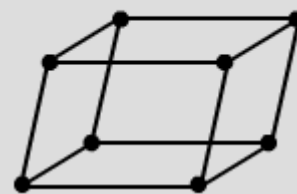
jednoklonná primitivní



jednoklonná bazálně centrovaná



trojklonná primitivní

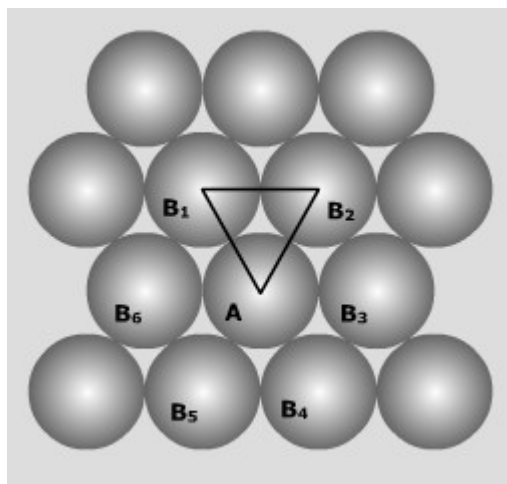


## 5.4.5 Krystalové mřížky kovů a sloučenin

### **Krystalové mřížky kovů**

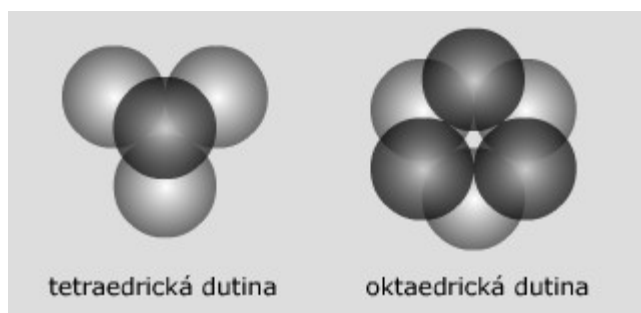
Krystaly elementárních kovů obsahují atomy jediného druhu, a proto mají poměrně jednoduchou mřížku. Strukturu těchto mřížek lze odvodit pomocí představy o co nejtěsnějším vyplnění prostoru koulemi jednotného poloměru.

*Nejtěsnější uspořádání koulí v rovině:*



Když položíme na rovinnou vrstvu koulí další vrstvu, zapadnou její koule částečně do mezer (jamek) spodní vrstvy. V druhé vrstvě vzniknou mezery dvojího druhu. První mezery leží nad středy koulí spodní vrstvy, druhý druh mezer je umístěn nad mezerami první vrstvy.

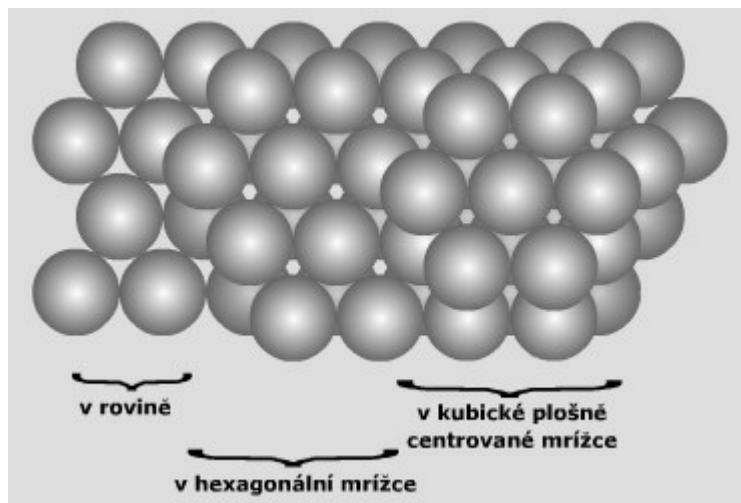
*Tetraedrickou a oktaedrickou dutinu vzniklou dotykem koulí ukazuje následující obrázek:*



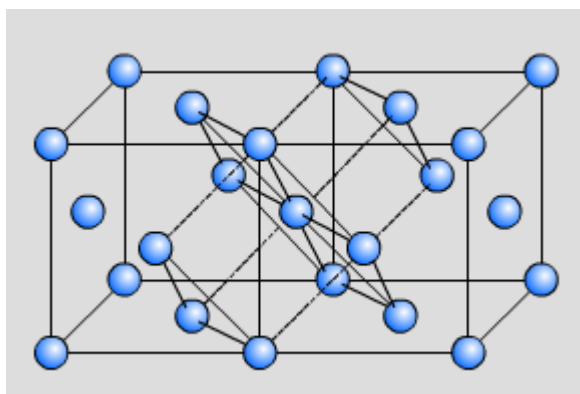
Pokud koule třetí vrstvy zapadnou do prvního druhu mezer (koule první a třetí vrstvy leží nad sebou), vzniká nejtěsnější hexagonální prostorové uspořádání koulí. Jestliže koule třetí vrstvy leží nad mezerami první vrstvy, vzniká nejtěsnější krychlové uspořádání koulí.

Obojí uspořádání je stejně výhodné - koule zabírají 75% prostoru a každá se dotýká dvanácti sousedních. Nejtěsnější hexagonální uspořádání je odvozeno translací primitivní hexagonální Bravaisovy buňky, nejtěsnější krychlové uspořádání posouváním krychlové plošně centrované Bravaisovy buňky.

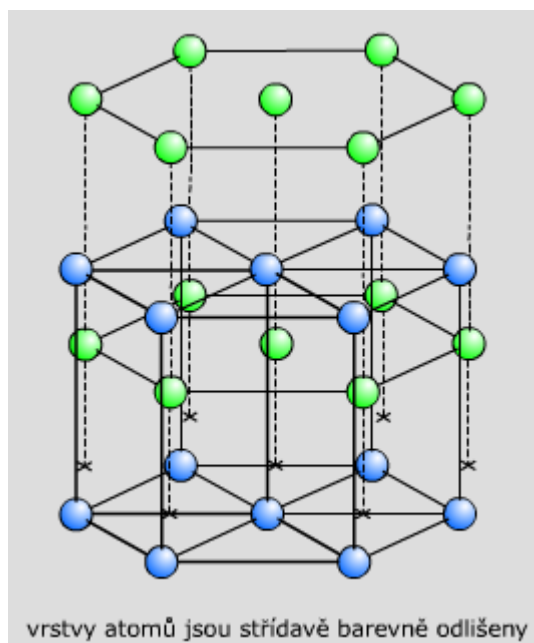
Nejtěsnější uspořádání koulí v prostoru:



Dvě základní buňky a vrstvy koulí v nejtěsnější kubické plošně centrované struktuře:

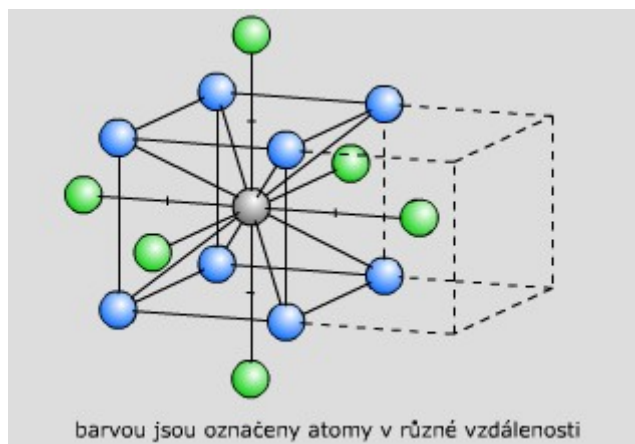


Vzájemná poloha koulí v jednotlivých vrstvách v nejtěsnější hexagonální struktuře:



Další poměrně kompaktní struktura je krychlová mřížka, v níž se každá koule dotýká pouze osmi sousedních. Tato struktura vzniká translacemi krychlové prostorově centrované Bravaisovy buňky. Koule tak vyplňují 68 % prostoru, toto uspořádání již není nejtěsnější.

*Základní buňka a koordinace v kubické prostorově centrované struktuře:*



### **Krystalové mřížky iontových sloučenin**

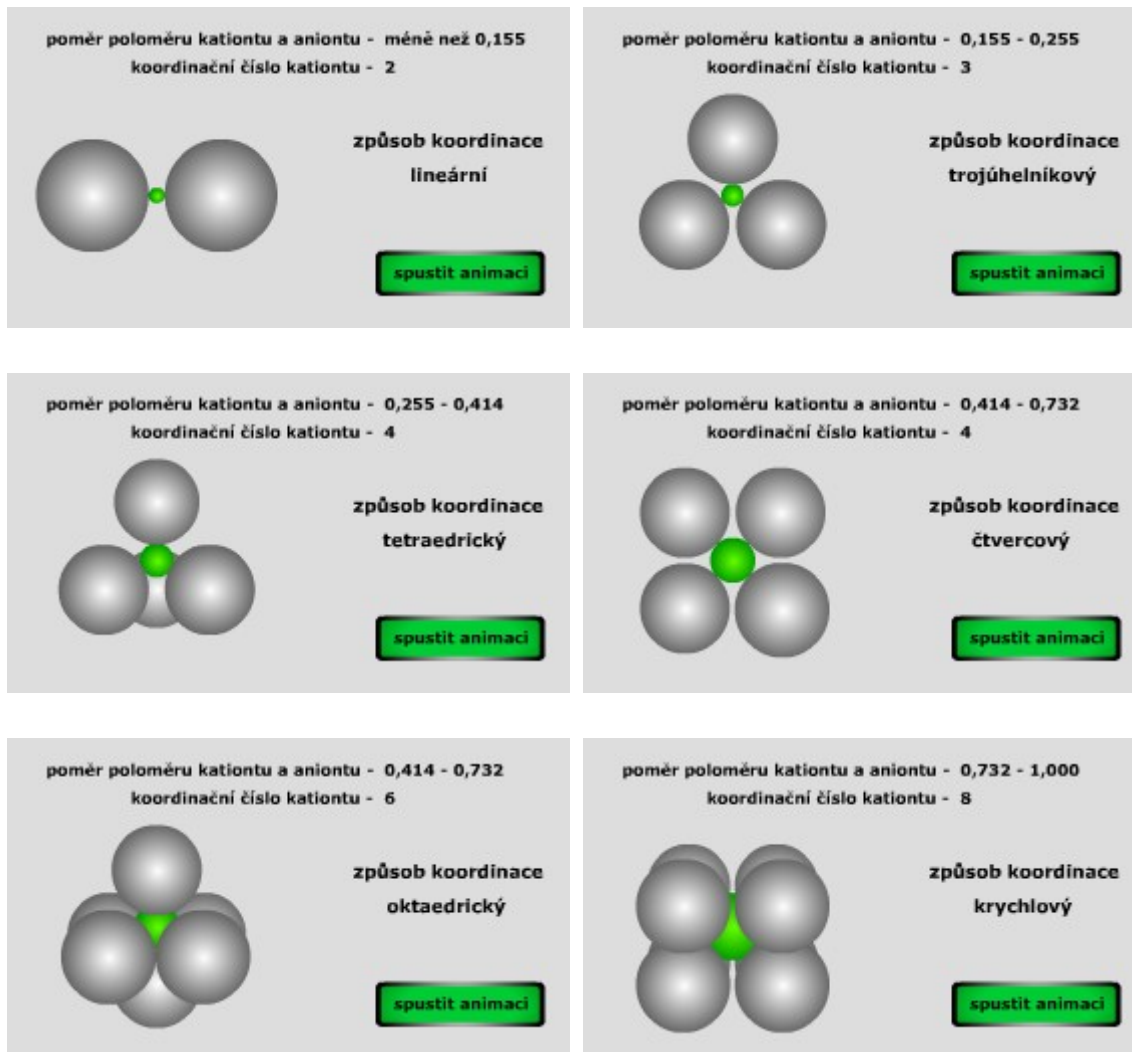
Iontové krystaly jsou tvořeny pravidelně se střídajícími opačně nabitými ionty, které jsou vázány coulombovskými silami.

Koordinací číslo iontu vyjadřuje počet opačně nabitých iontů, které jej obklopují. Poměr poloměrů kationtu a aniontu udává typ koordinace. Kationty jsou obvykle podstatně menší než anionty a proto lze úspěšně použít představu, že kationty jsou v iontových mřížkách umístěny do mezer, které vznikají uvnitř skupin dotýkajících se aniontů.

Zastoupení iontů v mřížce musí odpovídat stechiometrii sloučeniny. Ionty při tvorbě iontové mřížky vyhledávají takové způsoby vzájemné koordinace, při níž dochází k jejich nejtěsnějšímu kontaktu (podobně jako v mřížkách kovů).

Tato geometricky výhodná uspořádání jsou optimální i z hlediska elektrostatických sil působících mezi ionty.

*Možné způsoby koordinace v závislosti na poměru poloměrů kationtu a aniontu*



### **Krystalové mřížky kovalentních sloučenin**

Systém kovalentních vazeb tvoří prostorovou síť (diamant, SiC) nebo rovinnou síť (grafit), případně řetězce (PNCl<sub>2</sub>).

### **Krystalové mřížky molekulových látek**

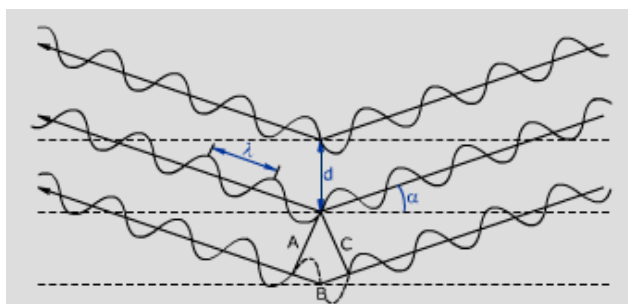
Molekulové sloučeniny (jod, cyklooktasíra, kyselina boritá) jsou v krystalových mřížkách drženy van der Waalovými silami a snaží se zaujmout co nejtěsnější uspořádání.

## 5.4.6 Metody studia krystalové struktury

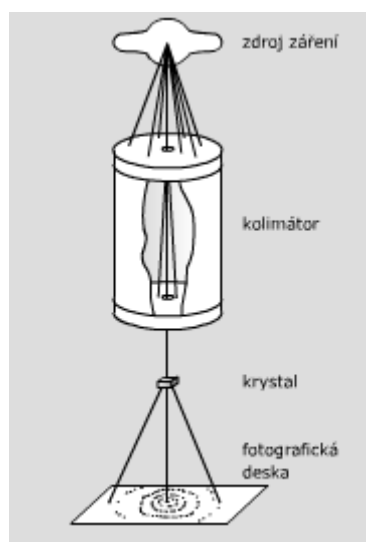
### Difrakční metody

- difrakce elektronů
- difrakce neutronů
- difrakce rentgenových paprsků

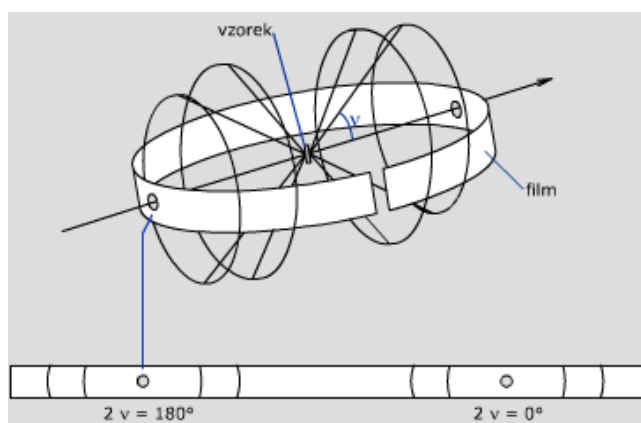
Odraz rentgenových paprsků od mřížkových rovin v krystalu:



$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \alpha$$



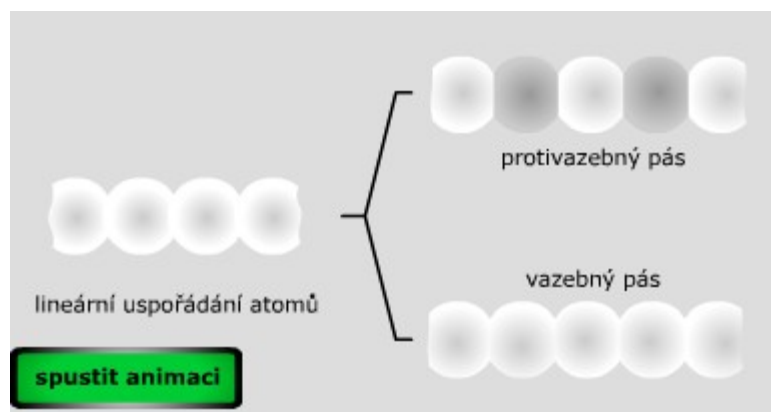
Prášková metoda



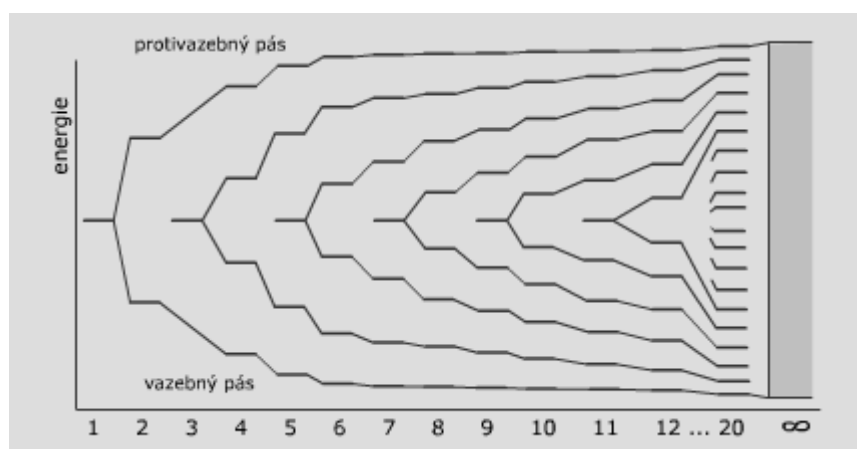
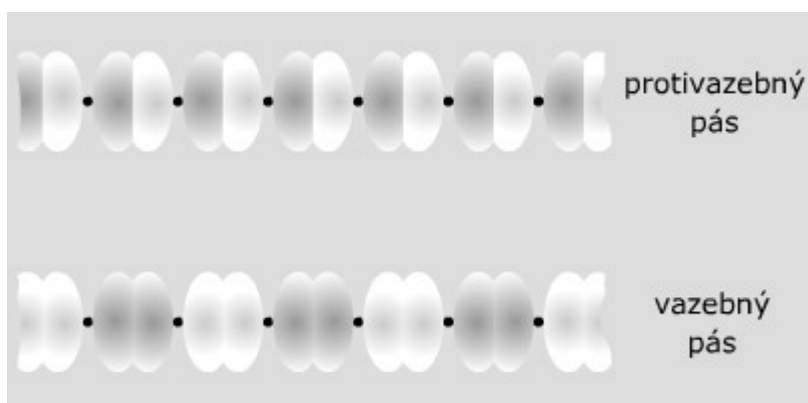
## 5.4.7 Pásový model elektronové struktury v tuhých látkách

Obsahuje-li látka více atomů, pak jejich mnohonásobným překryvem dochází k přeměně původních valenčních atomových orbitalů na energetické pásy, tvořené nově vzniklými delokalizovanými polycentrickými orbitaly. Tyto pásy vymezují svým horním a dolním okrajem rozmezí energií, které může nabývat elektron, který se v pásu vyskytuje (dovolené pásy). Oblasti energií mezi těmito pásy se označují jako zakázané pásy.

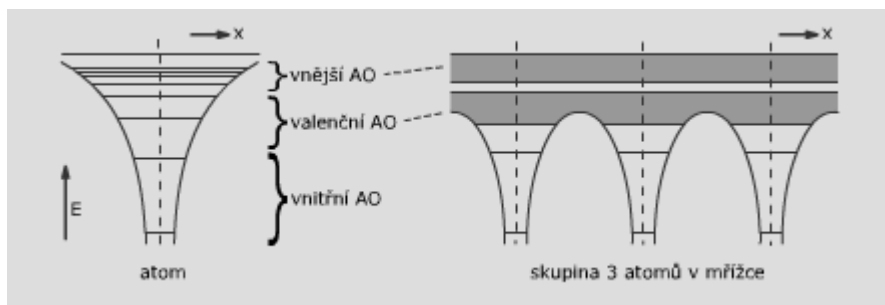
### Překryv vzniklý průnikem orbitalů *s*



### Překryv vzniklý průnikem orbitalů *p*



Schematické vyjádření energie orbitalů v izolovaném atomu a v trojici atomů, jež jsou součástí rozsáhlejší atomové mřížky (E je energetická a x prostorová souřadnice, obsazení orbitalů elektrony není vyjádřené) je na následujícím obrázku.



Atomové orbitály ležící pod valenční sférou zůstávají beze změny energie lokalizovány na původních atomech.

Atomové orbitály valenční sféry se vzájemně hluboko pronikají, mění se na soubory výrazně delokalizovaných orbitalů, vyplňujících poměrně široké energetické pásy. Způsob obsazení těchto pásů elektrony určuje fyzikální vlastnosti vzniklé mřížky.

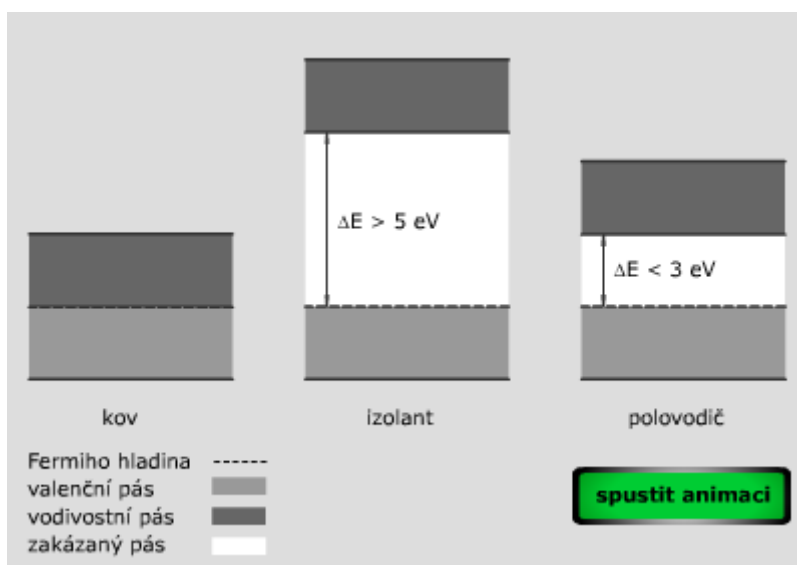
Atomové orbitály vyšších kvantových čísel, které jsou vně valenční sféry, také formálně hluboce interagují. Nemají však na soubor atomů vliv, protože leží energeticky příliš vysoko a nejsou obsazeny elektrony.

### Uspořádání elektronů v energetických pásch tuhých látek

- elektrony zaplňují jednotlivé hladiny v pásu tak, aby měly co nejmenší energii
- při zaplňování pásu elektrony se uplatňuje Pauliho princip - dovolený pás o N hladinách obsahuje maximálně  $2N$  elektronů
- teprve po zaplnění pásu energeticky nižšího se zaplňuje pás energeticky vyšší

Tyto zásady platí tehdy, pokud v dané soustavě atomů nedochází k velkému tepelnému pohybu nebo když nepůsobí jiné fyzikální jevy způsobující excitaci elektronů přítomných v soustavě.

Významu nabývá nejvyšší energetická hladina v dovoleném pásu, která je ještě obsazena dvojicí elektronů při  $T=0$ . Nazývá se Fermiho hladina a její umístění je závislé na některých fyzikálních vlastnostech látky.





Jestliže Fermiho hladina leží uvnitř dovoleného pásu (tj. dovolený pás je jen částečně zaplněný), pak je látka výborně elektricky vodivá. Tato elektronová konfigurace je charakteristická pro elementární kovy, slitiny, intermetalické sloučeniny. Zčásti zaplněný pás a relativní snížení energie valenčních elektronů, je příčinou vzniku vysoce delokalizované kovové vazby. Pás takto obsazený elektrony se označuje jako pás vodivostně-valenční.

Pokud Fermiho hladina leží na horním okraji dovoleného pásu, je tento pás zcela zaplněn elektrony. Ty pak nejsou volně pohyblivé a mřížka není elektricky vodivá. Tento pás se označuje jako pás valenční. Pokud je energetický rozdíl mezi dovolenými pásy větší než 5 eV, pak ani značný tepelný pohyb nestačí k excitaci elektronů do prázdného pásu nad pásem valenčním. Látka je potom izolantem.

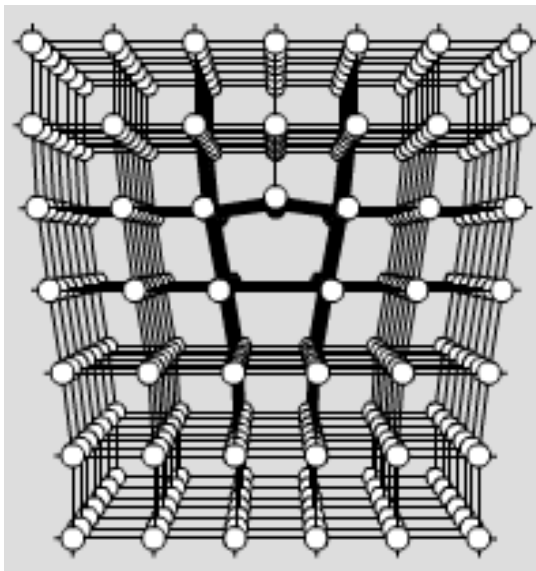
Jestliže Fermiho hladina jako v předchozím případě leží na horním okraji dovoleného pásu, avšak vodivostní pás je vzdálen o méně než 3 eV, dochází při dostatečném tepelném pohybu či jiné excitaci k přechodům elektronů z valenčního do vodivostního pásu a materiál vykazuje elektrickou vodivost a některé vlastnosti typické pro polovodiče.

### 5.4.8 Kovy a kovová vazba

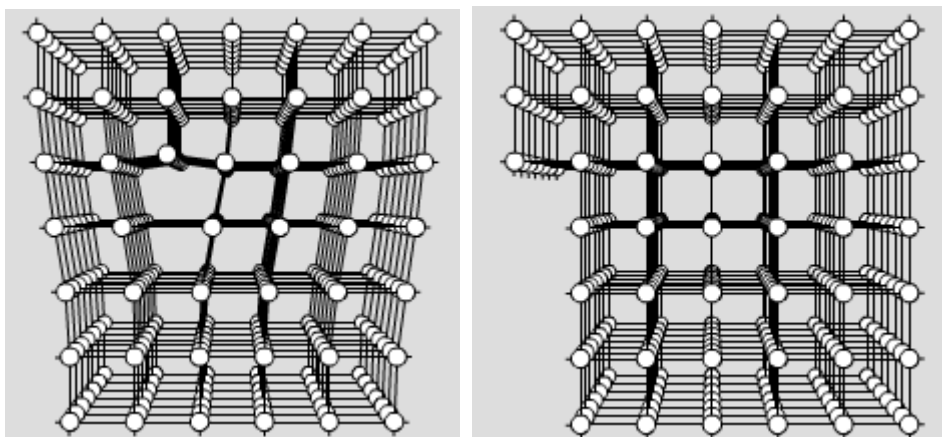
Vlastnosti kovů:

- elektrická vodivost rostoucí teplotou vodivost klesá, protože je pohyb elektronů v krystalické mřížce znesnadňován rostoucími energetickými bariérami
- supravodivost za nízkých teplot
- vedení tepla
- kujnost a tažnost
- pevnost v tahu rozdíl mezi experimentálními a teoretickými hodnotami způsobují poruchy ve výstavbě krystalové mřížky - dislokace

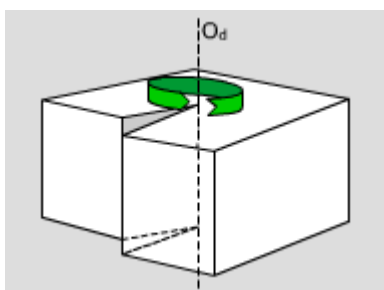
*Hranová (přímková) dislokace v modelu kubické, resp. čtvercové mřížky*



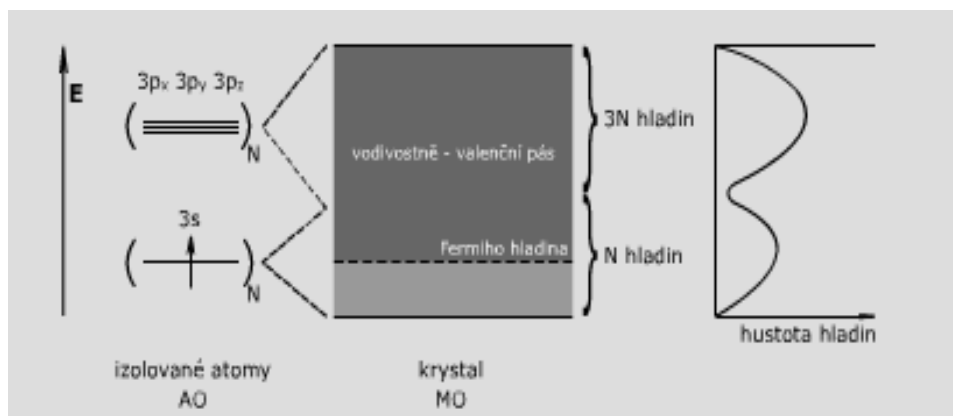
Mechanické síly působící na mřížku mohou vyvolat pohyb hranové dislokace v krystalu ve směru kolmém na dislokační přímkou a dislokace může „vyplout“ až na povrch krystalu. Tato skutečnost je ukázána na následujících dvou obrázcích:



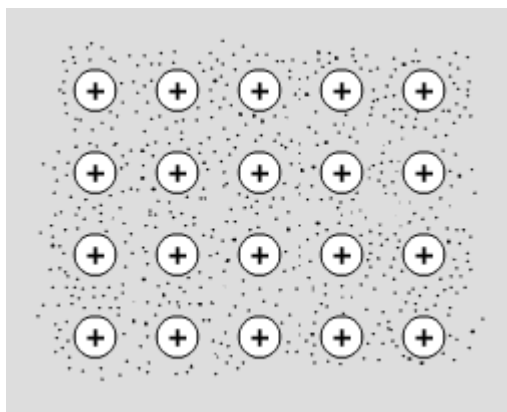
Šroubová dislokace je přiblížena na dalším obrázku:



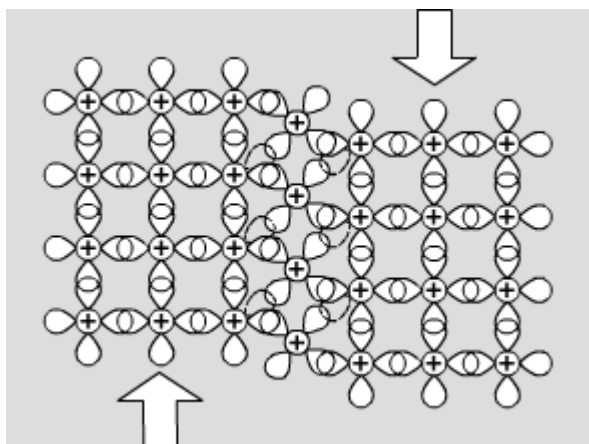
Vznik valenčně-vodivostního pásu z atomových orbitalů jednotlivých atomů Na v krystalu sodíku je vidět na dalším obrázku. Čárkovaně je naznačena Fermiho hladina při 0 K. Graf v pravé části znázorňuje rozložení hustoty hladin ve vodivostně-valenčním pásu a je z něj dobře vidět, že hustota hladin tvořících pás dovolených energií není po celé šířce pásu konstantní. Rozložení hustot hladin má tolik maxim, z kolika dovolených pásů se valenčně-vodivostní pás skládá (v případě sodíku jsou to dva dovolené pásy).



Kovová mřížka je zjednodušeně chápána jako soubor pravidelně se uspořádaných kationtů poutaných elektronovým plynem.



Deformací struktury kovové mřížky dochází k novému způsobu překryvu atomových orbitalů, který je energeticky neméně výhodný. Při této deformaci nedochází k porušení soudržnosti krystalu. Schematicky je tato skutečnost znázorněna na následujícím obrázku (šipky představují deformační síly).



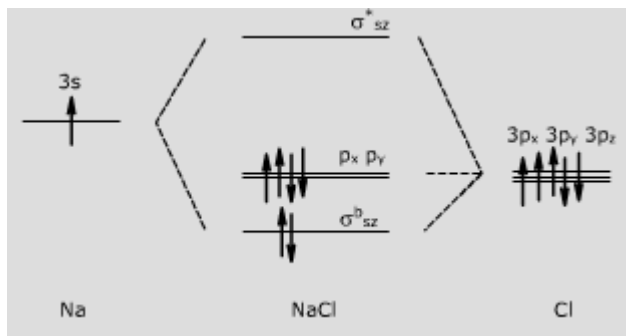
### 5.4.9 Izolanty

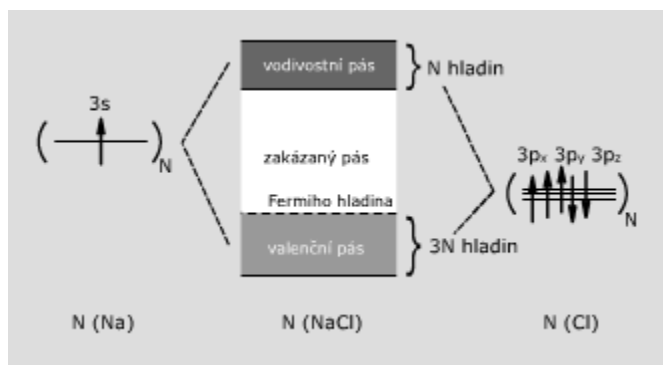
Izolanty jsou látky vyznačující se minimální vodivostí, která se pohybuje v rozmezí  $10^{-10} - 10^{-20} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Patří sem látky s vazbou:

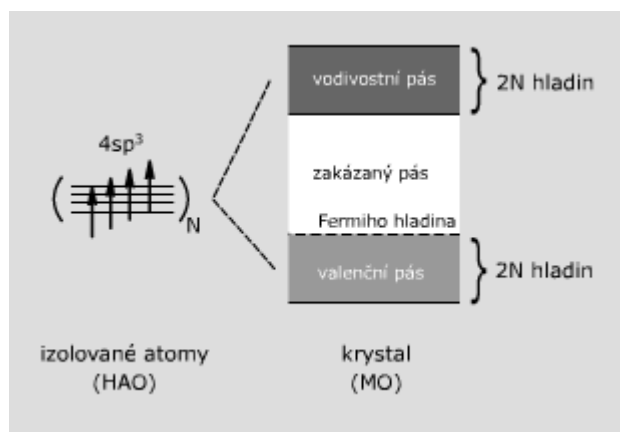
- iontovou

Na obrázcích jsou vidět diagram MO iontové „molekuly“ NaCl a pásový diagram krystalu NaCl.



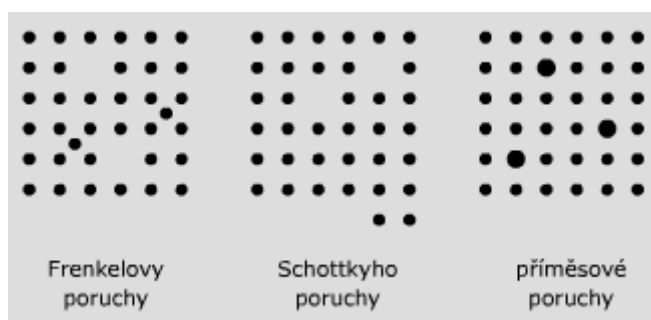


- kovalentní  
Následující obrázek ukazuje vznik valenčního a vodivostního pásu při sdužení N atomů uhlíku do krystalu diamantu.



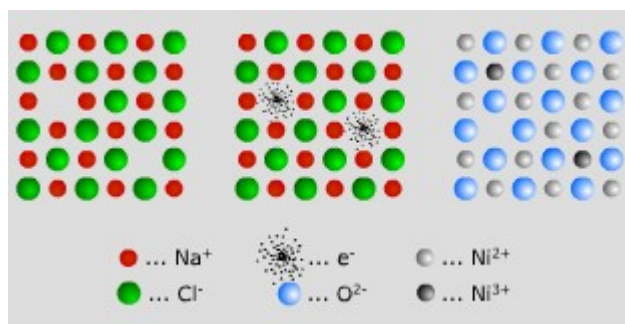
- iontově-kovalentní povahy

### Poruchy výstavby iontové mřížky



Z předchozího obrázku plyne, že Schottkyho poruchy výstavby mřížky se vyznačují chybějícím atomem v mřížce - vakancemi. Příklady Schottkyho poruch krystalové mřížky přibližují následující obrázky.

Na prvním jsou zobrazeny kationtové vakance v mřížce NaCl, na druhém aniontové vakance v mřížce NaCl se zachycenými elektrony, na třetím kationtové vakance v mřížce NiO.

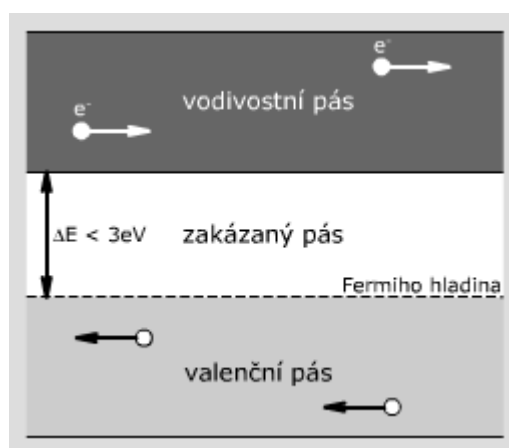


## Polovodiče

Polovodiče jsou látky vyznačující se za normálních podmínek vodivostí, která se pohybuje v rozmezí  $10^{10} - 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Vodivost polovodičů roste s teplotou.

### Vlastní polovodiče

Vlastní polovodiče jsou látky, které jako látky chemicky čisté (chemická individua) mají polovodivé vlastnosti. Mechanismus vedení elektrického proudu je znázorněn na následujícím obrázku. Energetický rozdíl mezi valenčním a vodivostním pásem není tak velký jako u izolantů a zvýšení teploty proto stačí k excitaci některých elektronů do vodivostního pásu. Tyto elektrony jsou pak nositeli proudu. Prázdná místa po těchto elektronech ve valenčním pásu, tzv. díry, se také považují za nositele proudu, valenční pás získává charakter valenčně-vodivostního pásu.



### Nevlastní polovodiče

Vnesením příměsí do mřížek vlastních polovodičů nebo i některých izolantů, se změny fyzikální vlastnosti těchto látek a vznikají nevládní polovodiče. Příkladem může být krystal křemíku, v jehož mřížce je malá část atomů nahrazena atomy prvku 15. nebo 13. skupiny periodického systému.

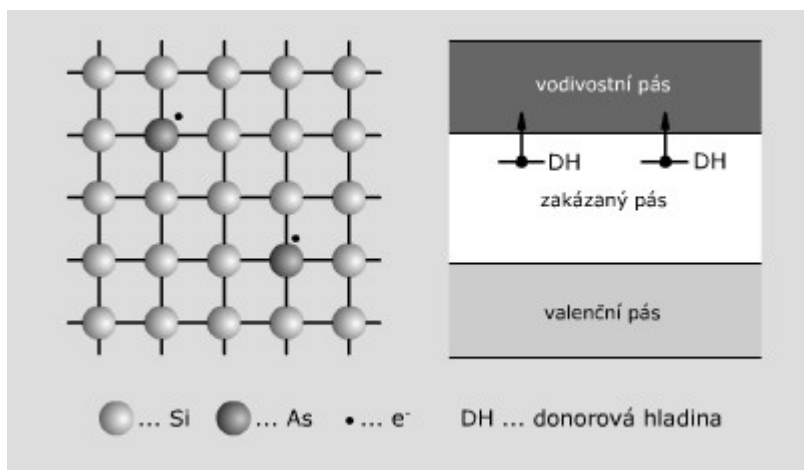
Jsou-li nositeli proudu elektrony (v mřížce je atom Si substituován atomem prvku 15. skupiny), jedná se o *nevládní polovodič typu n* ( $n$  = negativní).

Pokud jsou atomy Si substituovány atomem prvku 13. skupiny, nositelem proudu jsou naopak díry a látka je *nevládním polovodičem typu p* ( $p$  = pozitivním).

### Polovodič typu n

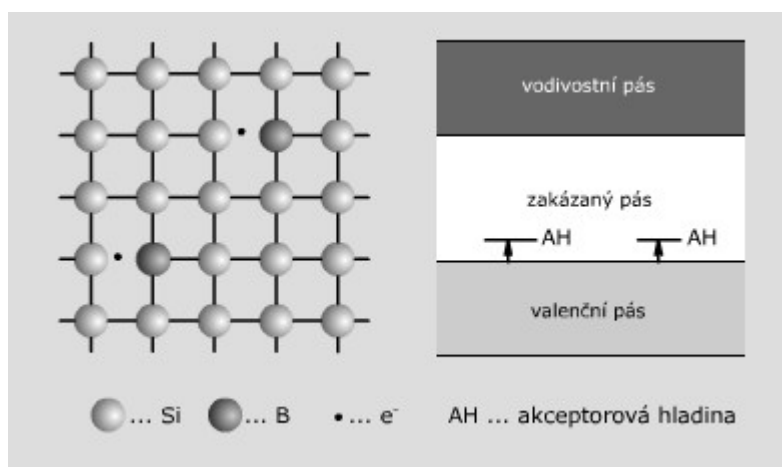
Mřížka křemíku se substitučními poruchami jako nevládní polovodič typu n je znázorněn na obrázku. Donorové hladiny ve schématu pásového diagramu jsou hladiny obsazené nadbytečnými elektrony

přítomnými v mřížce, které již při poměrně malém tepelném pohybu přecházejí do vodivostního pásu a jsou nositelem proudu.



### **Polovodič typu p**

Mřížka křemíku se substitučními poruchami jako nevlastní polovodič typu p je znázorněn na následujícím obrázku. Akceptorové hladiny ve schématu pásového diagramu jsou hladiny neobsazených molekulových orbitalů vzniklých v místě poruch a jsou energeticky vysunuty nad valenční pás krystalu. Mohou se stát akceptory elektronů, ty však nevedou proud, protože nejsou delokalizované (nositelem proudu jsou vzniklé díry ve valenčním pásu).



# 6 Fázové rovnováhy

## 6.1 Rovnováhy v heterogenním systému

Heterogenní systém se skládá z několika homogenních fází, které jsou navzájem odděleny tzv. fázovým rozhraním. Heterogenní soustava je systémem, který je tvořen látkami ve více skupenstvích. Při vzniku takovéto soustavy (smícháním jednotlivých složek) začínají probíhat samovolně děje. Průběh těchto dějů je spojen se snižováním Gibbsovy energie systému. Tyto děje probíhají tak dlouho, až se v systému ustaví termodynamická rovnováha, pak je  $\Delta G = 0$ .

Tato rovnováha může být buď pravá (G je minimální) nebo metastabilní rovnováha (G není minimální).

Pro účely posouzení rovnováhy ve vícesložkovém a vícefázovém systému se zavádí pojem *chemického potenciálu* i-té složky, což je vlastně veličina, kterou lze ztotožnit s parciální molární volnou enthalpií.

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, \text{ost. složení}}$$

Chemický potenciál je tedy definován pro každou složku systému v každé fázi. Na počátku každého děje (tj. např. při vzniku systému smícháním) jsou chemické potenciály složek rozdílné, v průběhu děje (např. vzájemné promíchávání fází, přechod rozpuštěných složek přes fázová rozhraní apod.) se však jejich hodnota mění tak dlouho, dokud nejsou jejich hodnoty pro všechny složky ve všech fázích shodné. Tento stav pak odpovídá termodynamické rovnováze.

### 6.1.1 Gibbsův zákon fází

Rovnováhu ve vícefázovém a více složkovém systému charakterizuje *Gibbsův zákon fází*, který udává vzájemný vztah mezi počtem fází, složek a stavovými veličinami jednoznačně určujícími stav soustavy.

$$v = k - f + 2$$

v – počet stupňů volnosti

k – počet složek

f – počet fází

Fázemi se rozumí jednotlivé homogenní části heterogenní soustavy (tzv. objemové fáze), které jsou od sebe odděleny hraničními plochami (povrchové fáze = fázová rozhraní). Uvnitř objemové fáze se její vlastnosti mění spojitě (koncentrační nebo teplotní gradient, index lomu apod.), přechod přes fázové rozhraní znamená změnu vlastností skokem.

#### **Počet složek k**

Počet nezávislých složek k představuje minimální počet chemických individuí, které plně určují složení soustavy. V soustavách, kdy jednotlivá chemická individua mezi sebou nereagují, je počet složek roven počtu těchto chemických individuí. Pokud však mezi chemickými látkami probíhá chemická reakce, pak se počet složek vypočítá tak, že se od počtu chemických individuí v soustavě odečte počet rovnic (či jiných závislostí), kterými jsou tato chemická individua svázána.

Např. je-li do zatavené trubice umístěn  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , pak jde o jednosložkový systém i tehdy, jestliže se po zahřátí trubice chlorid amonný stechiometricky rozloží na  $\text{HCl}$  a  $\text{NH}_3$  podle rovnice:



V systému jsou pak tři chemická individua, avšak platí dvě závislosti, a to chemická rovnováha a hmotnostní bilance – systém je tedy jednosložkový. Pokud by však v zatavené trubici byl umístěn vedle chloridu amonného i nadstechimetrické množství plynného amoniaku (nebo HCl), pak by se vždy jednalo o systém dvousložkový.

### Počet stupňů volnosti $v$

je roven počtu nezávislých diferenciálních změn, které je možno v systému realizovat, aniž by se změnil počet fází.

Koexistenci jednotlivých fází vedle sebe za různých podmínek vyjadřuje fázový diagram.

### 6.1.2 Jednosložkové systémy

$k = 1$  tedy  $v = 3 - f$

U jednosložkových systémů je možná koexistence maximálně tří fází, protože platí Clapeyronova rovnice (popisuje závislost tlaku na teplotě),

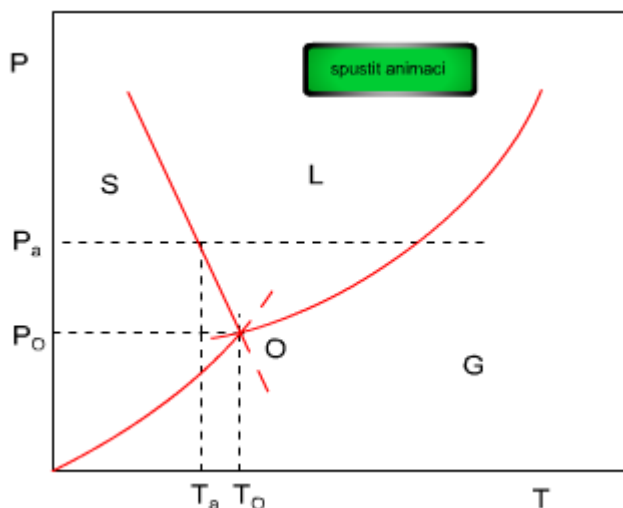
$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{2/1} = \frac{\Delta h^{2/1}}{T \Delta v^{2/1}}$$

$\Delta h^{2/1}$  je molární enthalpie fázové přeměny látky při přechodu z fáze 1 do fáze 2 (např. skupenské teplo tuhnutí apod.).  $\Delta v^{2/1}$  představuje změnu objemu 1 molu látky při fázové přeměně při přechodu z fáze 1 do fáze 2.

Fázové diagramy pro jednosložkové systémy (závislost  $p$ - $T$ ) obsahují plochy (počet stupňů volnosti je 2) a čáry, reprezentující oblast styku dvou fází ( $v = 1$ ). Tyto čáry se protínají v tzv. trojném bodě ( $v = 0$ ). Pokud má látka teplotu a tlak trojného bodu, pak je možná koexistence všech tří fází (tuhé, kapalné a plynné).

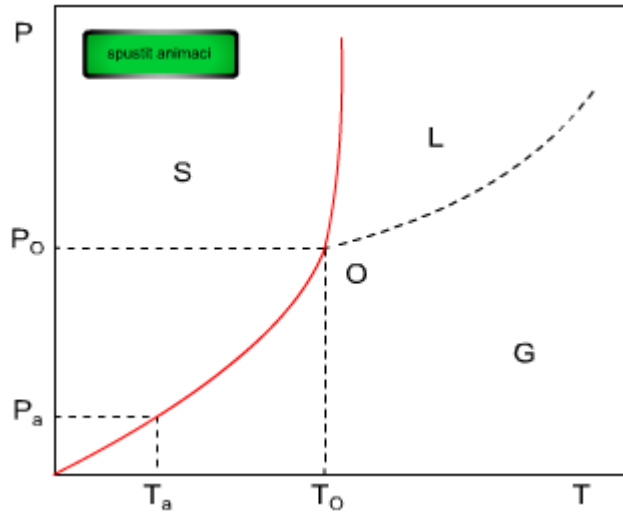
Příklady fázových diagramů pro jednosložkové systémy

*Fázový diagram vody při nízkých teplotách*

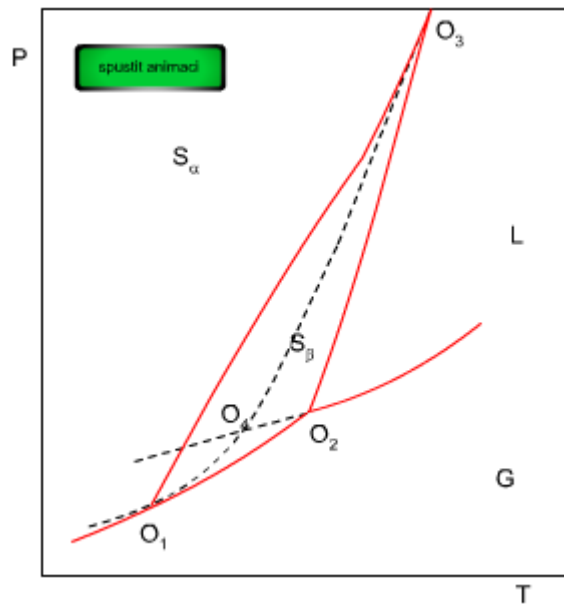




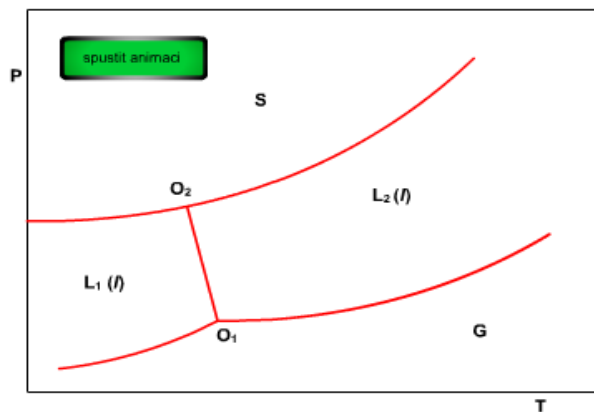
Fázový diagram oxidu uhličitého

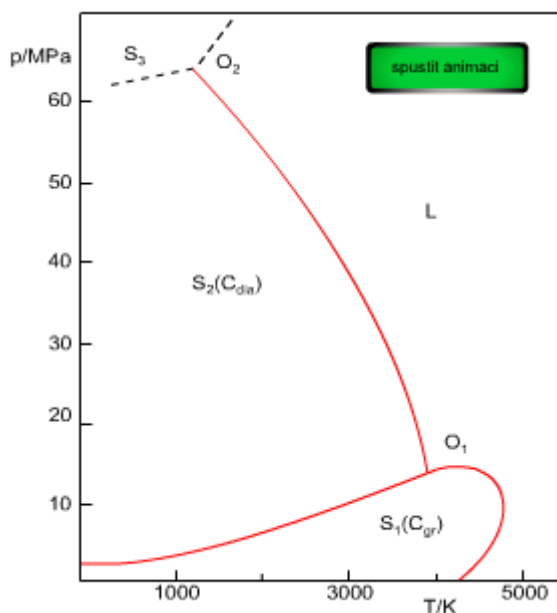


Fázový diagram síry (znázorňuje mj. přechod mezi dvěma tuhými modifikacemi).



Fázový diagram helia (je zajímavý existencí dvou kapalných modifikací, helium I je supratekuté).



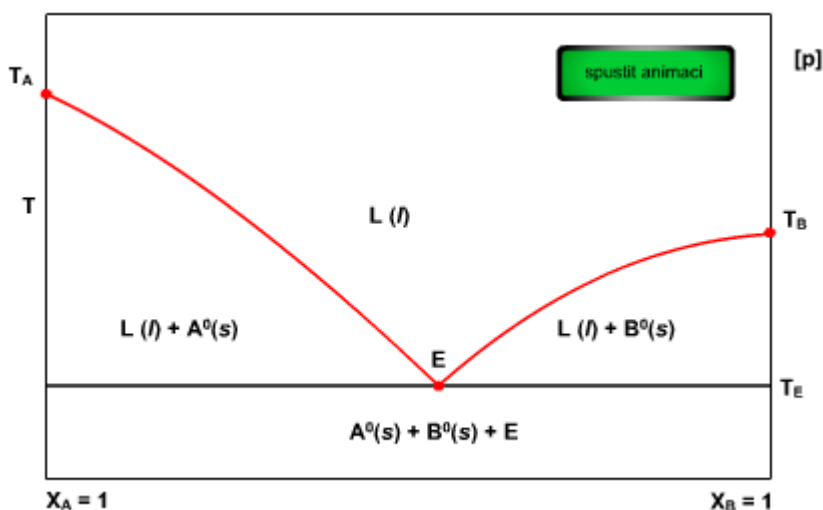


### 6.1.3 Dvousložkové systémy

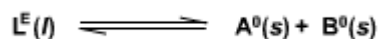
Dvousložkové systémy se zobrazují do prostorových fázových diagramů (pro  $k = 2$  je obecně  $v = 4 - f$ ), volíme-li jednu proměnnou jako konstantní, pak lze diagramy kreslit jako dvourozměrné  $v = 3 - f$ , pro  $[p]$  nebo  $[T]$  (symbol hranaté závorky vyjadřuje skutečnost, že daná veličina je konstantní).

#### Příklady fázových diagramů pro dvousložkové systémy

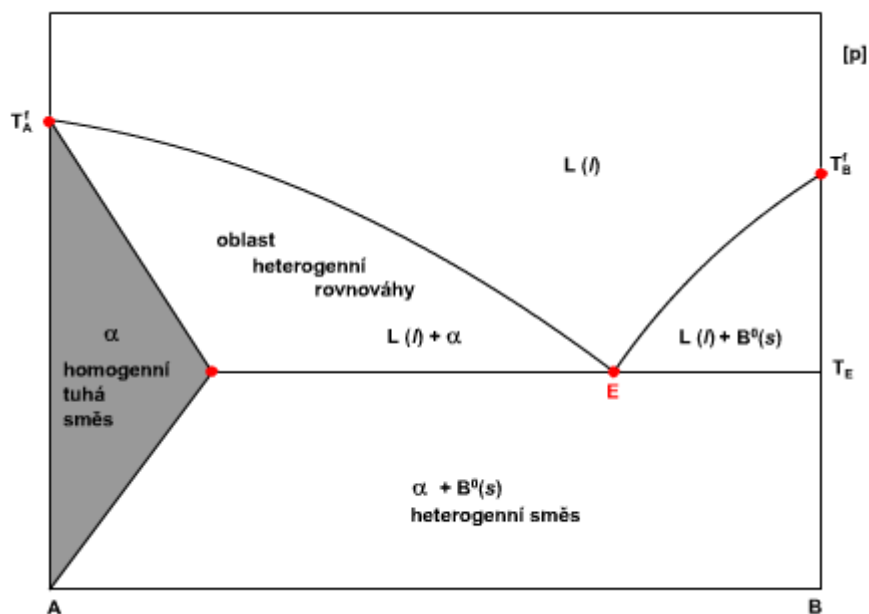
Jednoduchý eutektický systém - (JES) obsahuje 2 složky (A a B) nemísitelné v tuhé fázi, které netvoří sloučeninu ani tuhý roztok. V tavenině  $L(l)$  se obě složky mísí dokonale. Symbol  $A^0(s)$ ,  $B^0(s)$  představuje složky A a B v čisté podobě.



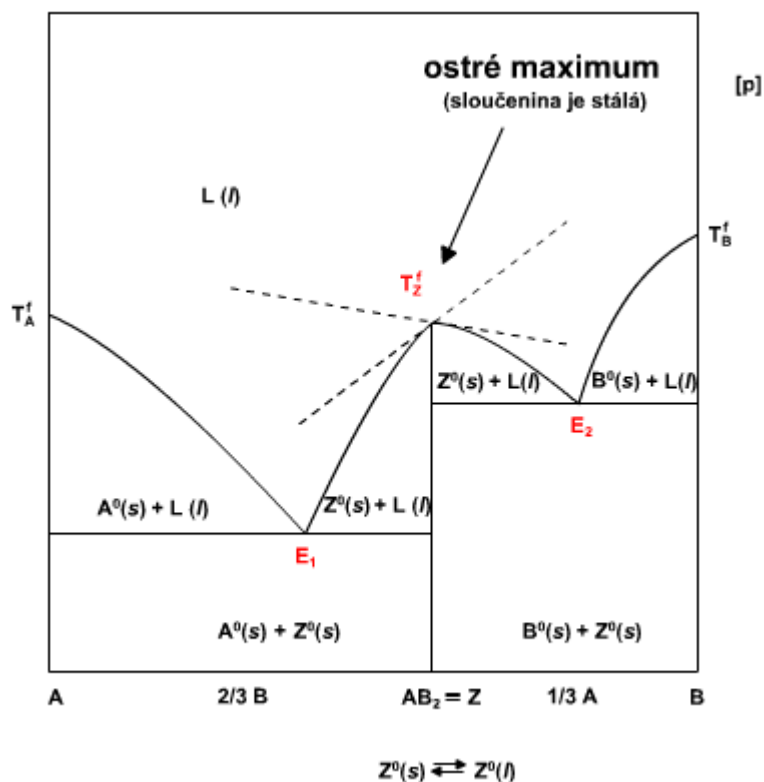
Dosáhne-li teplota taveniny hodnoty  $T_E$  - teplota eutektická a má-li přitom složení dané bodem E – eutektikum, pak  $v = 0$  (koexistence tří fází) a tavenina se přeměňuje na čisté složky A a B v poměru daném polohou eutektického bodu. V eutektiku existuje následující eutektická rovnováha.



*Eutektický systém s omezenou mísitelností v tuhé fázi obsahuje tuhou fázi  $\alpha$ , které obsahuje složky A a B v dokonale mísitelné podobě.*

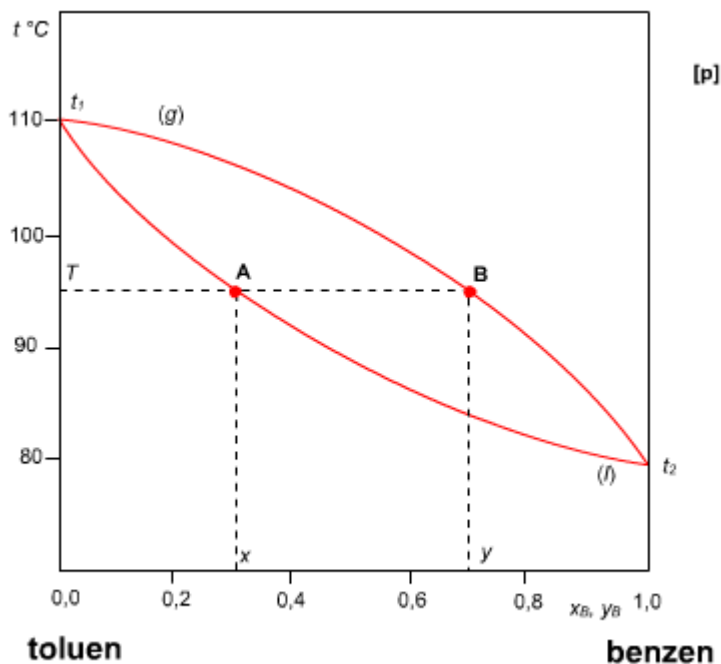


*Systém s kongruentním bodem tání*



V některých případech tvoří spolu složky A a B tuhý sloučeninu Z, která při teplotě tání (jde o tzv. kongruentní bod tání TZf) zpravidla dále termicky disociuje na původní složky A a B.

*Izobarický fázový diagram dokonale mísitelných kapalin*

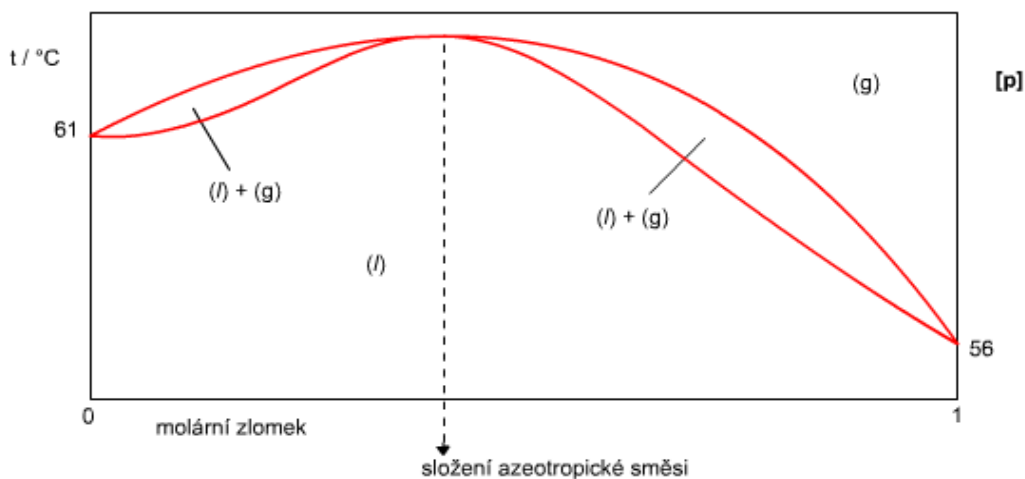


Tento diagram popisuje chování dvou kapalných složek, které se v kapalně fázi dokonale mísí. Jejich směs o složení  $x$  začíná vřít při teplotě dané bodem A, přičemž složení parní fáze ( $y$ ) je dáno průsečíkem příslušné izotermie (při teplotě  $T$ ) s křivkou (g) – bod B. Z diagramu je zřejmé, že prostou destilací nelze jednotlivé složky od sebe oddělit.

### ***Izotermické fázové diagramy azeotropických systémů***

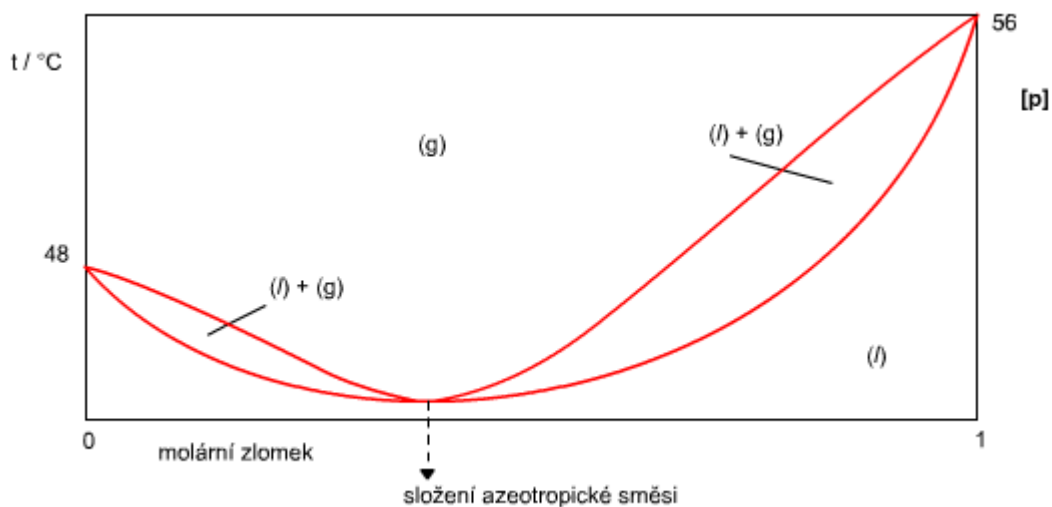
Existují systémy, kdy složky A a B smíchané v určitém poměru, mají vyšší (nebo nižší) bod varu než jsou body varu jednotlivých čistých složek A a B. Jde o tzv. azeotropické směsi. Jestliže při destilaci dojde v kapalně fázi ke vzniku azeotropické směsi, pak do parní fáze přechází páry obou složek o složení, které je stejné jako složení kapalně fáze, což v praxi znamená, že složky již nelze dále destilací dělit.

*s maximem bodu varu*



Příklad: chloroform–aceton

s minimem bodu varu

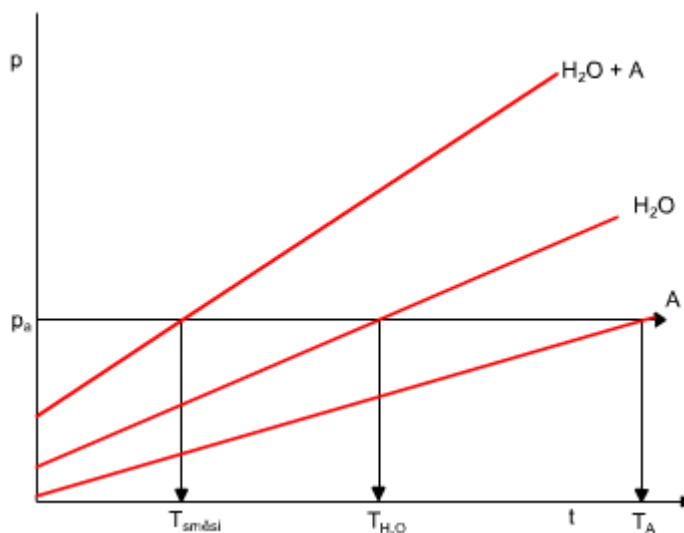


Příklad: sirouhlík–aceton

### **Destilace s vodní parou**

je často používaná separační metoda, která se užívá se dělení směsi látek, které se nemísí s vodou. Metoda se používá tehdy, jestliže hrozí při klasické destilaci rozklad destilované látky. Vzhledem k tomu, že složky se navzájem nemísí, chovají se nezávisle a jejich chování se řídí Daltonovým zákonem. Celkový tlak par na touto směsí je roven součtu parciálních tlaků složek.

$$p_{\text{celk}} = p_{\text{H}_2\text{O}} + p_A$$



Z grafu je zřejmé, že bod varu směsi je daleko nižší než je bod varu čisté složky A.

## 6.2 Roztoky

Pod pojmem roztok se rozumí homogenní směs dvou nebo více látek. Molekuly těchto látek jsou v celkovém objemu víceméně rovnoměrně rozloženy a velikost jednotlivých částic nebývá o mnoho větší než jsou rozměry jednotlivých molekul.

Možné typy roztoků vyjadřuje následující schema, kde šipky uvádějí do souvislosti možné kombinace skupenství látek při vzniku roztoku.

Typ roztoku	Příklad
1      tuhá látka v kapalině	NaCl ve vodě
2      kapalina v kapalině	směs alkohol + voda
3      plyn v kapalině	kyslík ve vodě
4      plyn v plynu	vzduch
5      plyn v tuhé látce	vodík v platině
6      tuhá látka v tuhé látce	slitina

Běžné typy roztoků: typ 1, 2, 3, 4    Méně běžné roztoky: typ 5, 6

U kapalných roztoků se rozlišuje rozpouštědlo (solvent – látka, která je v nadbytku) a rozpuštěná látka (solvens). V ojedinělých případech je možné vzájemné opačné chápání pojmu rozpouštědlo a rozpuštěná látka.

### 6.2.1 Rozpustnost látek v kapalině

udává zpravidla množství rozpuštěné látky v gramech za dané teploty ve 100 g rozpouštědla

Velikost rozpustnosti je relativní. Obecně lze konstatovat, bereme-li v úvahu čas, že všechny látky jsou alespoň částečně rozpustné. Látky můžeme obecně rozdělit na rozpustné a nerozpustné (rozpustnost je menší než 0,1 g /100g).

Proces rozpouštění je zpravidla doprovázen tepelným efektem, roztok se buď zahřívá nebo ochlazuje. Změna enthalpie spojená s rozpouštěním jednoho molu látky na roztok daného složení se nazývá rozpouštěcí teplo ( $\Delta H_{\text{rozp.}}$ ).

Příklad: Rozpouštění  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve vodě     $\Delta H_{\text{rozp.}} < 0$  (systém se zahřívá).

Rozpouštění  $\text{KNO}_3$  ve vodě     $\Delta H_{\text{rozp.}} > 0$  (systém se ochlazuje).

Jestliže se při dané teplotě a tlaku látka více v daném množství rozpouštědla nerozpouští, pak jsme připravili roztok *nasycený* a koncentrace rozpuštěné látky je pak rovna její rozpustnosti. V tomto roztoku existuje rovnováha mezi rozpuštěnou látkou v tuhé fázi a v roztoku.

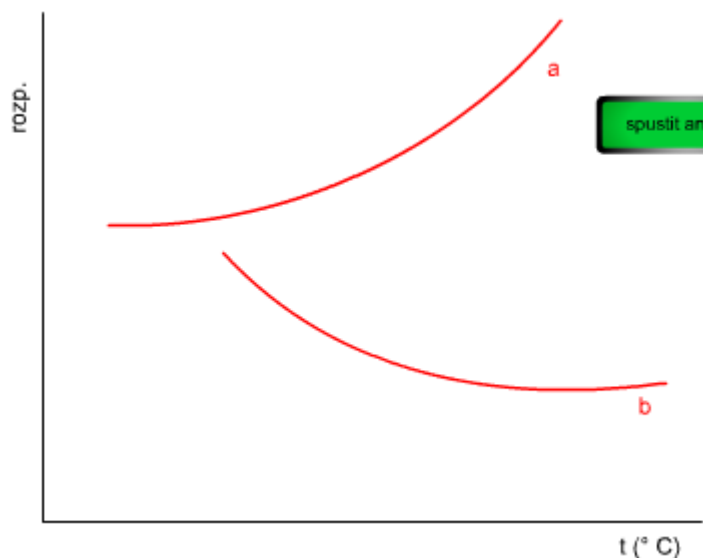
Příklad iontového roztoku:                       $\text{NaCl (s)}$                        $\text{Na}^+(\text{v roztoku}) + \text{Cl}^-(\text{v roztoku})$

Příklad roztoku molekulové sloučeniny: glukosa (s)                      glukosa (v roztoku)

Rozpouští-li se látka v připravovaném roztoku dále, pak šlo o roztok *nenasycený*.

Za jistých okolností lze připravit i roztoky přesycené, které jsou v metastabilní rovnováze. Dají se připravit např. opatrným ochlazením roztoku, který byl nasycen při vyšší teplotě. Při tomto ochlazení, kdy teoreticky klesá rozpustnost látky, by se měl přebytečný podíl látky vylučovat v pevném stavu, ale tento jev se nepozoruje a vzniká přesycený roztok. Stačí však nepatrný mechanický podnět (např. zamíchání, otřes apod.) a tuhá látka se z tohoto roztoku okamžitě vyloučí.

Rozpustnost látek je zpravidla závislá na teplotě – využívá se při krystalizaci složek ze směsí.



### Krystalizace

je vylučování tuhé látky z roztoku nebo taveniny v podobě krystalů. Vedení krystalizačního procesu závisí na tom, jaká je závislost rozpustnosti dané látky na teplotě.

Proces krystalizace má několik fází:

- růst krystalů
- vznik krystalizačních center (zárodků)
- spojování malých krystalů do větších agregátů

Krystalizace může být:

- volná (probíhá v klidu, tvorba velkých krystalů, krystaly bývají často znečištěné),
- rušená (během chladnutí se roztok míchá, velký počet zárodků vede k jemnému a čistému krystalickému produktu).

### Součin rozpustnosti

V případě omezené rozpustnosti iontové sloučeniny se ustavuje v systému (rozpuštědlo + rozp. látka) heterogenní rovnováha. Tato rovnováha znamená vznik nasyceného roztoku málo rozpustné látky, jehož koncentrace je ale velmi malá, a proto dochází k téměř úplné disociaci dané sloučeniny. Lze na ni tedy nahlížet v tomto smyslu jako na silný elektrolyt.

Příklad heterogenní rovnováhy:



$$K_d = \frac{[A^{2+}] \cdot [B^{-}]^2}{[AB_2]}$$

- $[AB_2]$  pro pevnou látku nemá fyzikální smysl => má konstantní hodnotu

$$\underbrace{K_d \cdot [AB_2]} = [A^{2+}] [B^{-}]^2$$

součin rozpustnosti

$$K_s = [A^{2+}][B^-]^2$$

- $[A^{2+}]$ ,  $[B^-]$  rovnovážná koncentrace iontů v roztoku nad tuhou fází (nerozpustná látka, sraženina apod.)

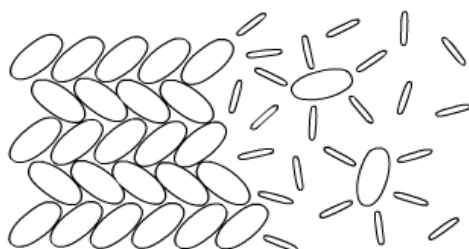
Znalost hodnoty součinu rozpustnosti může významně ovlivňovat vedení procesu srážení jakožto procesu vzniku málo rozpustné sloučeniny.

Platí totiž obecné pravidlo, že ke srážení dojde tehdy, je-li tzv. „překročena“ hodnota  $K_s$ , tj. součin rovnovážných koncentrací iontů, které pak sraženinu tvoří, v nasyceném roztoku je větší než hodnota součinu rozpustnosti.

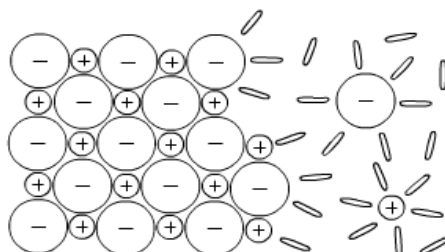
## Tvorba roztoků a jejich struktura

Vznik roztoků – vzájemné prostupování rozpouštědla a rozpouštěné látky na molekulární úrovni:

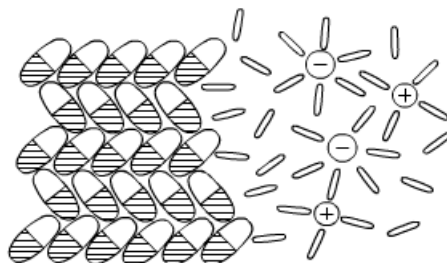
a) jod v  $CCl_4$ , cukr ve vodě, benzen v toluenu,  $O_2$  ve vodě



b) NaCl,  $KNO_3$ , aj. iontové látky ve vodě



c)  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ , HCl ve vodě



Empirické pravidlo – „podobné se rozpouští v podobném“

látky polární nebo iontové se rozpouštějí v polárních rozpouštědlech

látky nepochární zase rozpouštějí v nepochárních rozpouštědlech



## 6.2.2 Jevy spojené s tvorbou roztoků

### **Elektrolytická disociace**

je rozpad původní struktury pravých i potenciálních elektrolytů na systém volně rozptýlených a pohyblivých iontů v roztoku. Tyto roztoky pak vedou elektrický proud.



Disociační rovnovážná konstanta  $K_d$ :

$$K_d = \frac{[B^+][A^-]}{[BA]}$$

Disociační stupeň elektrolytu:

$$\alpha = \frac{[B^+]}{c_{BA}} = \frac{[A^-]}{c_{BA}}$$

(hranaté závorky označují rovnovážné molární koncentrace složek, symbol C je vyhrazen pro analytickou koncentraci látky)

*Kohlrauschova rovnice:*

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c_{BA}}}$$

Platí pro  $\alpha \rightarrow 0$

Podle stupně disociace dělíme látky na:

- Neelektrolyty:  $\alpha = 0$
- Elektrolyty slabé:  $\alpha < 1$
- Elektrolyty silné:  $\alpha = 1$

Podle toho, jaké ionty elektrolyty poskytují, používáme následující pojmy, např.:

- NaCl - uni-univalentní elektrolyt
- CaCl<sub>2</sub> - bi-univalentní elektrolyt
- As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - tri-bivalentní elektrolyt

Vyjádření různých veličin pomocí rovnovážných molárních koncentrací je možné zpravidla pro velmi zředěné roztoky. Pro roztoky reálné koncentrovanější je lépe nahradit molární koncentraci tzv. aktivitou. Aktivitu roztoku lze chápat jako efektivní (účinnou) koncentraci elektrolytů. Platí pro ni vztah:

$$a = \gamma c,$$

kde  $a$  je aktivita,  $\gamma$  se nazývá aktivitní koeficient,  $c$  je molární koncentrace.

Pro výpočet  $\gamma$  v silně zředěných roztocích lze užít vztah:

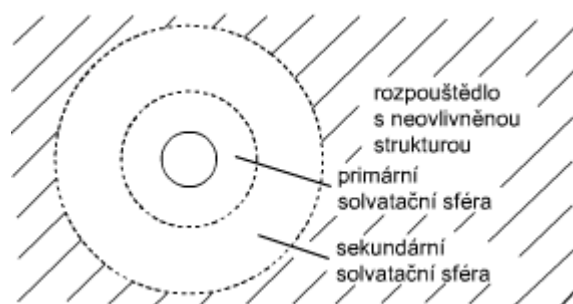
$$\log \gamma_{\pm} = -A |Z_+| |Z_-| \sqrt{I},$$

kde  $A=0,509$  (vodné roztoky, 25 °C),  $Z_+$  a  $Z_-$  jsou náboje kationtu a aniontu,  $I$  je tzv. iontová síla roztoku, tedy veličina, která zahrnuje elektrostatickou interakci mezi ionty:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^k c_i z_i^2$$

### **Solvatace (hydratace)**

Jde o proces, kdy vzájemně interagují částice (např. ion) s molekulami rozpouštědla. Velikost této interakce je ovlivněna řadou vlivů, především polaritou rozpouštědla, charakteru solvatované částice (neutrální molekula - ion, velikost náboje, velikost iontu apod.). Z následujícího obrázku vyplývá základní informace o pojmosloví, které se v souvislosti se solvatací používá:

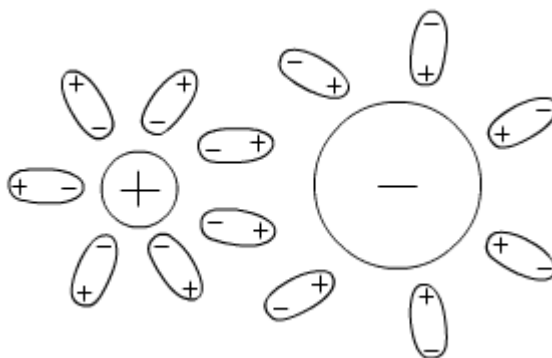


*Primární a sekundární solvatační sféra iontu*

### **Tvorba iontových asociátů**

je dalším možným jevem, se kterým se setkáváme při tvorbě roztoků, zvláště pak, jsou-li některé rozpouštěné částice větších rozměrů. Jde o přechodné shlukování iontů do dvojic nebo trojic (ev. i větších celků). Často vede k tvorbě koordinačních částic (projevuje se u koncentrovanějších roztoků, rozpouštědlo se často na jejich tvorbě podílí). Častou vlastností takto vzniklých iontových asociátů je zmenšení jejich rozpustnosti ve vodě (s ohledem na její strukturu), a proto jsou často z vodné fáze vytlačovány na povrch fáze ve formě nerozpustného povlaku, anebo se v případě přidání další kapalné fáze, která se s vodnou fází nemísí, extrahují do méně polárních rozpouštědel.

*Iontový asociát (iontová dvojice) v roztoku:*



## Vlastnosti zředěných roztoků

Rozpustí-li se netěkavá látka v kapalném rozpouštědle, sníží se tím koncentrace rozpouštědla (ve srovnání s čistým rozpouštědlem), a proto bude výsledný tlak páry nad rozpouštědlem podmíněn pouze parciálním tlakem páry rozpouštědla a bude menší.

Tuto skutečnost vyjadřuje Raoultův zákon, který říká, že velikost snížení tlaku páry nad roztokem je úměrná molárnímu zlomku rozpuštěné látky.

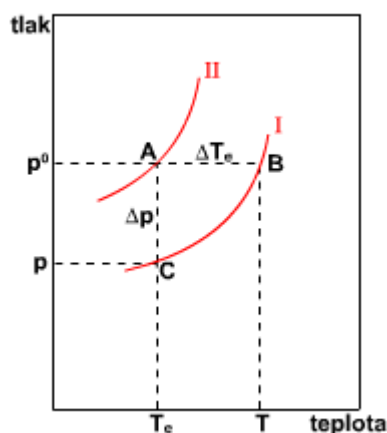
### Raoultův zákon

$$\Delta p = p^0 \frac{n(B)}{n(S) + n(B)} = p^0 x(B)$$

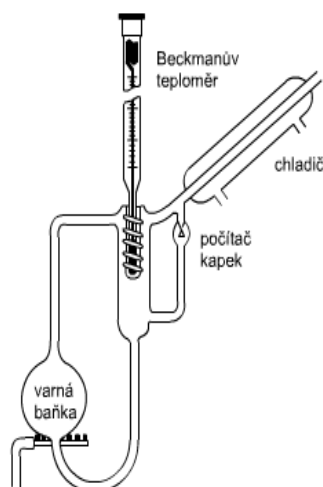
Důsledky platnosti Raoultova zákona:

### ebulioskopie

(zvýšení bodu varu roztoku ve srovnání s bodem varu čistého rozpouštědla)



Swietoslawského ebulliometr



$$\Delta T_e = E_e \cdot \mu$$

( $\mu$  - molalita roztoku)

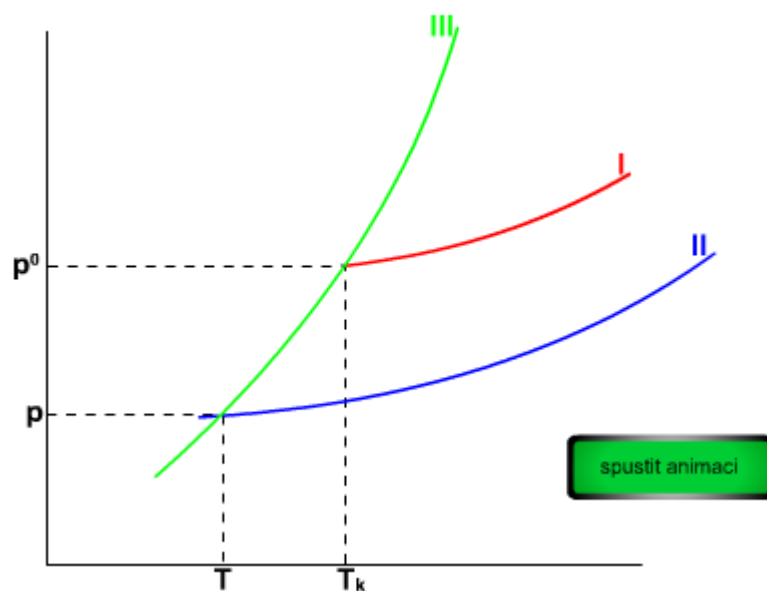
$$\Delta T_e = E_e \frac{m}{M \cdot G}$$

Platí, že velikost zvýšení bodu varu je úměrná molalitě roztoku, konstanta  $E_e$  je tzv. ebullioskopická konstanta (jsou tabelovány pro různá rozpouštědla). Ze vztahu plyne, že lze změny bodu varu roztoku oproti bodu varu čistého rozpouštědla využít ke stanovení molární hmotnosti rozpuštěné látky (popř. stupeň polymerace apod.).

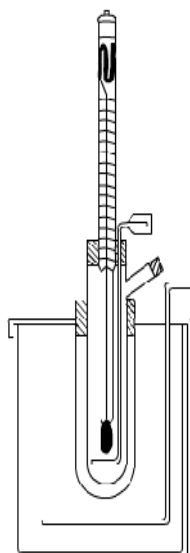
## Kryoskopie

(snížení bodu tuhnutí roztoku ve srovnání s bodem tuhnutí čistého rozpouštědla)

*Snížení bodu tuhnutí roztoku*



*Kryoskop*



$$\Delta T_k = E_k \cdot \mu$$

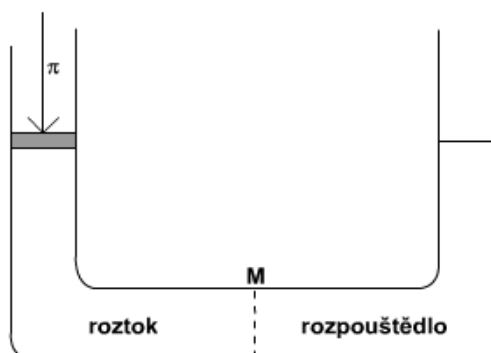
$$\Delta T_k = E_k \frac{m}{M \cdot G}$$

Rovněž této metody lze využít ke stanovení molární hmotnosti rozpuštěné látky,  $E_k$  je příslušná kryoskopická konstanta rozpouštědla.

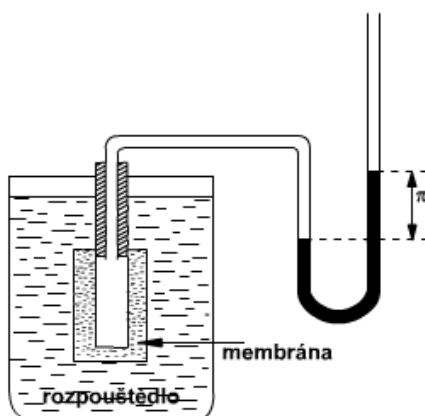
## Osmóza

Je známo mnoho přírodních i umělých membrán, které mají pro různě velké molekuly rozdílnou propustnost. Např. dobře propouštějí molekuly rozpouštědla, nikoliv však větší molekuly rozpuštěné látky. Tyto membrány jsou tzv. polopropustné. Jestliže oddělíme touto membránou roztok netěkavé látky od čistého rozpouštědla, má toto rozpouštědlo snahu přejít přes membránu do roztoku. Hnací silou tohoto procesu je rozdíl v chemických potenciálech roztoku a čistého rozpouštědla. Tento jev se nazývá osmóza a tlak, který bychom museli ze strany roztoku vyvinout, abychom pronikání rozpouštědla do roztoku zabránili, se nazývá tlakem osmotickým.

*Schema vzniku osmotického tlaku*



*Princip měření osmotického tlaku*



Pro osmotický tlak platí van't Hoffova rovnice, ze které lze rovněž na základě měření osmotického tlaku roztoku stanovit molární hmotnost rozpuštěné látky.

$$\pi = cRT \qquad \pi = \frac{mRT}{M}$$

# 7 Energetické změny při průběhu chemických reakcí

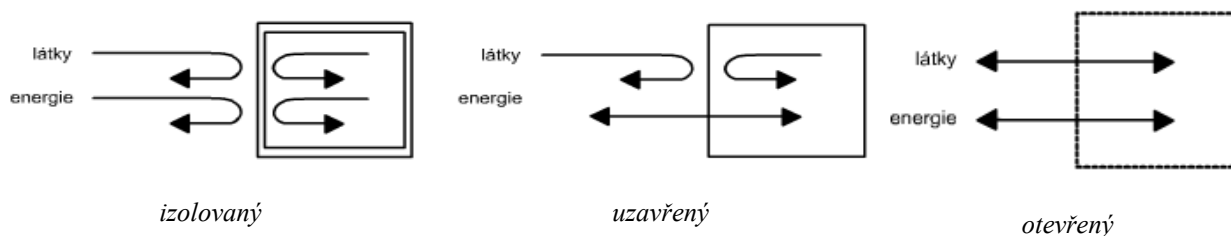
Hnacím motorem chemických i fyzikálních dějů je obecná snaha jakéhokoliv systému snížit svou energii na minimální možnou hodnotu. Těmito změnami se z makroskopického hlediska zabývá chemická termodynamika.

## 7.1 Chemická termodynamika

Část fyzikální chemie zabývající se energetickými změnami systému, tedy i takového, ve kterém probíhá chemická reakce.

Pod pojmem termodynamický systém se rozumí část prostoru s hmotnou náplní, který je oddělen od okolí skutečným nebo pomyslným ohraničením.

Systém:



Chemické reakce bývají často doprovázeny tepelnými změnami, které souvisejí se vznikem či zánikem vazeb, změnami ve tvaru molekuly, vytváření nových elektronových konfigurací např. při redukčních nebo oxidačních dějích, apod. Často probíhá více dějů, které jsou spojeny s energetickými změnami, současně.

Zpravidla není možné energetické příspěvky jednotlivých dějů postihnout jednotlivě, a proto se spokojujeme s popisem celkové energetické změny systému. K tomuto účelu se zpravidla sledují změny těch stavových veličin, které systém z hlediska termodynamického popisují ( $U$  - vnitřní energie soustavy).

$U$  – vnitřní energie soustavy – lze chápat u izolované soustavy jako konstantní, u soustavy uzavřené se může vnitřní energie systému zvýšit, podle toho, kolik tepelné energie je do soustavy dodáno, resp. snížit podle množství práce, kterou systém vykonal. Velikost vnitřní energie nelze absolutně vyjádřit, je možné stanovovat pouze její změny.

$$U'' - U' = \Delta U = Q - \sum A$$

- $Q$  – teplo přijaté soustavou v průběhu děje
- $\sum A$  – součet všech druhů práce, kterou systém vykonává

Další stavovou veličinou je *entalpie* soustavy –  $H$

$$H = U + pV,$$

kde  $U$  je vnitřní energie soustavy,  $p$  je tlak uvnitř soustavy a  $V$  je její objem.

Pro reakce uskutečněné za konstantního tlaku platí:

- $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$
- $p \cdot \Delta V = A_{\text{obj}}$  – objemová práce

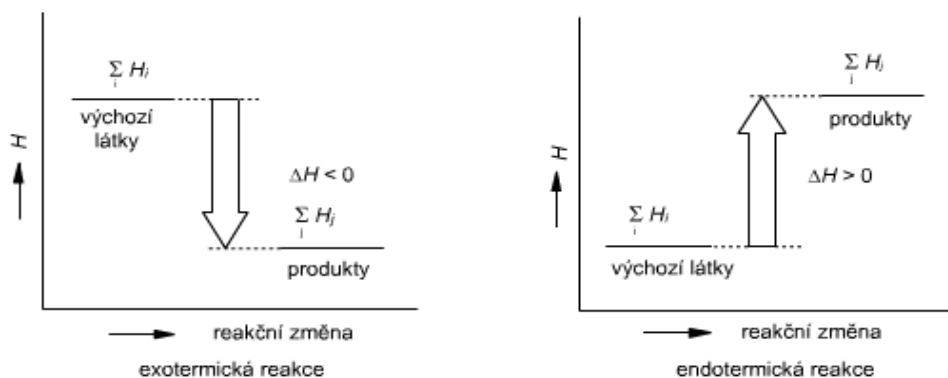
Je-li objemová práce jedinou formou práce odevzdané soustavou do okolí, pak

- $\sum A = p \Delta V$
- $\Rightarrow \Delta H = Q$

Pro vyjádření tepelných změn při chemické reakci se používá často pojem *reakční teplo* a vyjadřuje se jako změna entalpie systému při chemickém ději, který probíhá za konstantního tlaku.

$\Delta H$  – tzv. *reakční teplo*, tj. teplo, které soustava přijme (nebo odevzdá), jestliže se v ní za konstantního tlaku uskuteční daná chemická reakce v celkovém rozsahu jednoho molu základních reakčních přeměn vyjádřených připojenou chemickou rovnicí, a to za předpokladu, že teplota soustavy před a po reakci je stejná a výchozí látky i produkty jsou ve stavech udaných v chemické rovnici.

*Změny enthalpie při reakci*



$\Delta H$  je *extenzivní stavová veličina*, a proto nelze stanovit její absolutní hodnotu, lze určit její relativní změnu vzhledem ke standardnímu stavu. Za vhodný standardní stav látky se volí takový stav, kdy je látka stálá při teplotě  $T = 298,15 \text{ K}$  a tlaku  $p = 101\,325 \text{ Pa}$ .

$\Delta H^0$  pro prvek je definována konvenčně:

$$\Delta H^0_{298}(\text{prvek}) = 0$$

Pro sloučeniny se definuje standardní slučovací a spalné teplo:

### 7.1.1 Standardní slučovací teplo

$(\Delta H^0_{298})_{\text{sluč.}}$   $\equiv$  reakční teplo reakce, jíž by sloučenina, vzniklá z prvků ve standardním stavu, byla uvedena rovněž do standardního stavu.

### 7.1.2 Standardní spalné teplo

$(\Delta H^0_{298})_{\text{spal.}}$   $\equiv$  teplo, které se uvolní při spálení jednoho molu látky v nadbytku kyslíku za předpokladu, že výchozí látky i produkty spalování jsou ve svých standardních stavech.

$(\Delta H^0_{298})_{\text{sluč.}}$ ,  $(\Delta H^0_{298})_{\text{spal.}}$  – lze nalézt v termochemických tabulkách.

Pro reakční teplo platí:

$$\Delta H^0_{298} = \sum_j \nu_j (\Delta H^0_{298})_{\text{sluč.}}(\text{produktů}) - \sum_j \nu_j (\Delta H^0_{298})_{\text{sluč.}}(\text{vých. látek})$$

$$\Delta H^0_{298} = \sum_j \nu_j (\Delta H^0_{298})_{\text{spal.}}(\text{vých. látek}) - \sum_j \nu_j (\Delta H^0_{298})_{\text{spal.}}(\text{produktů})$$

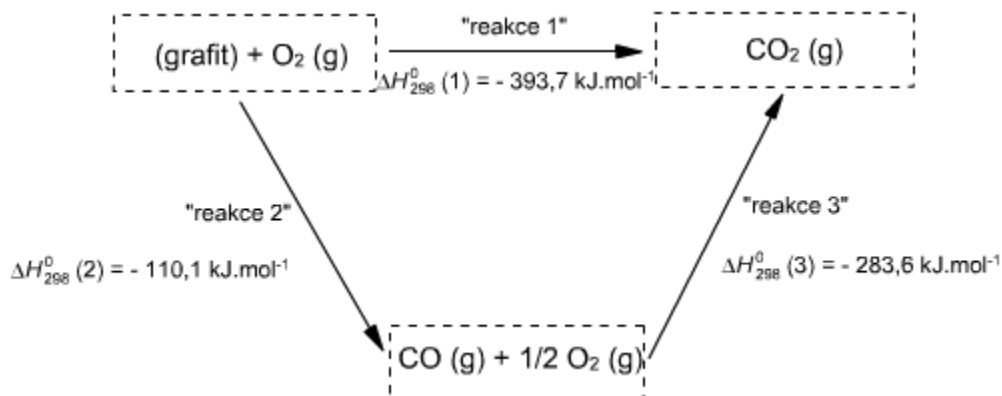
v jsou příslušné stechiometrické koeficienty vyplývající z chemické rovnice.

### 7.1.3 Termochemické zákony

#### Hessův zákon (2. termochemický zákon)

Součet reakčních tepel dílčích reakcí je roven součtu reakčního tepla celkové reakce.

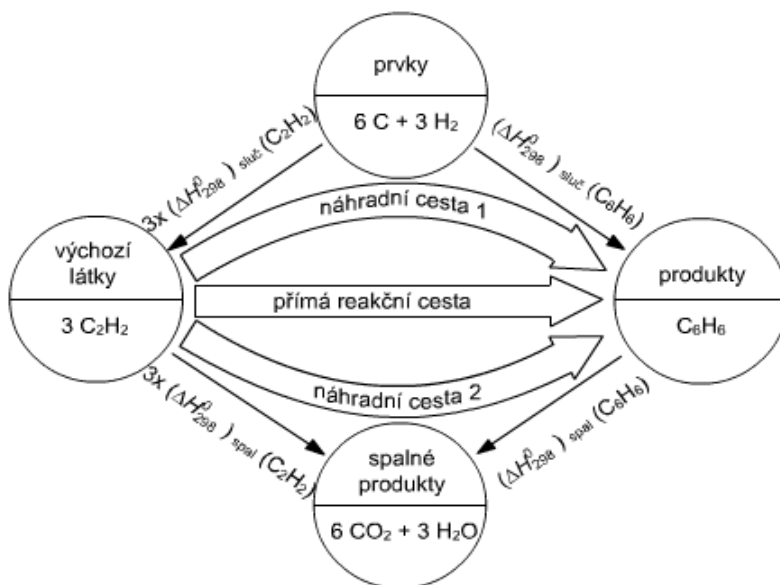
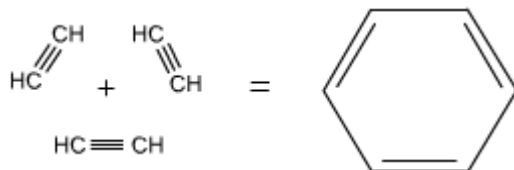
Znázornění reakčního tepla dílčích reakcí a celkové reakce slučování grafitu s plynným kyslíkem.



#### Lavoisier-Laplaceův zákon (1. termochemický zákon)

Reakční teplo dané reakce je až na znaménko stejné jako reakční teplo reakce opačné.

Příklad: Použití hodnot spalných a slučovacích tepel nejlépe vyplyne ze schematu, které popisuje trimeraci acetylenu



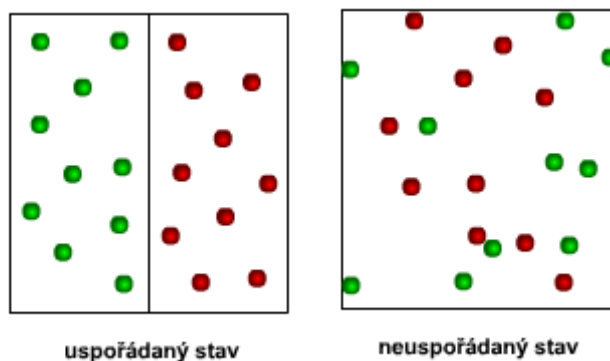
Schematické vyjádření výpočtu neznámého reakčního tepla pomocí standardních slučovacích tepel nebo standardních spalných tepel výchozích látek a produktů.



### 7.1.4 Proč probíhají chemické reakce ?

V systémech, ve kterých může probíhat chemická reakce, existují tendence ke spontánnímu ději. Tyto tendence spočívají ve:

- snížení energie systému
- snaze k co nejméně uspořádanému stavu své vnitřní struktury. Míru uspořádanosti systému charakterizuje další stavová veličina zvaná entropie (značí se S).



Pomocí entropie se definuje další stavová veličina – *Gibbsova energie*.

#### **Gibbsova energie**

( $\equiv$  volná enthalpie) – umožňuje charakterizovat reálné systémy

$$G = H - TS, \text{ pro praktické použití pak ve tvaru } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta G$  tedy zahrnuje snahu systému snížit svou energii na minimum zvýšením neuspořádanosti systému (zvýšení entropie) a změnou entalpie (exotermní reakce). Změna této stavové veličiny tedy charakterizuje tendenci systému ke spontánním dějům.

<b>Změna Gibbsovy energie</b>	<b>průběh děje</b>
$\Delta G < 0$	samovolný děj
$\Delta G > 0$	malá pravděpodobnost jeho uskutečnění
$\Delta G = 0$	systém je v rovnováze

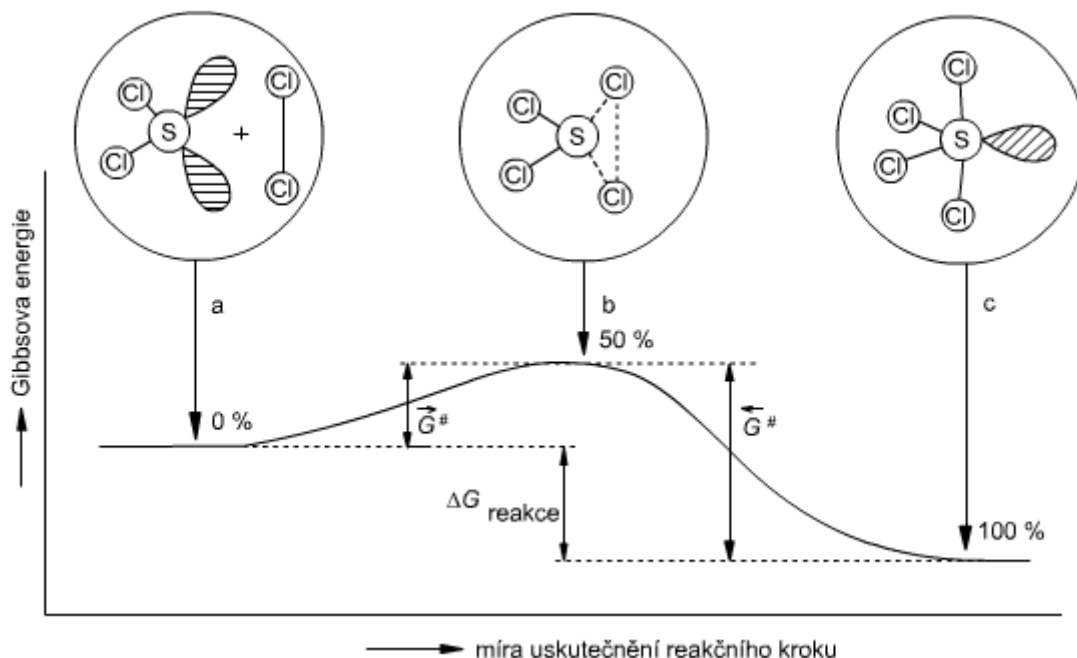
Změny Gibbsovy energie ve vztahu k možným změnám  $\Delta H$  a  $\Delta S$  vysvětlíme nejlépe z následující tabulky:

$\Delta G$	$\Delta H$	$\Delta S$	<b>Poznámka</b>
<0	<0	>0	samovolný děj
?	>0	>0	člen $[T \Delta S] > \Delta H$ při vysokých teplotách $\Rightarrow$ má reakce šanci na uskutečnění
?	<0	<0	šance na uskutečnění pouze při nízkých teplotách
>0	>0	<0	není to samovolný děj

## Aktivační Gibbsova energie

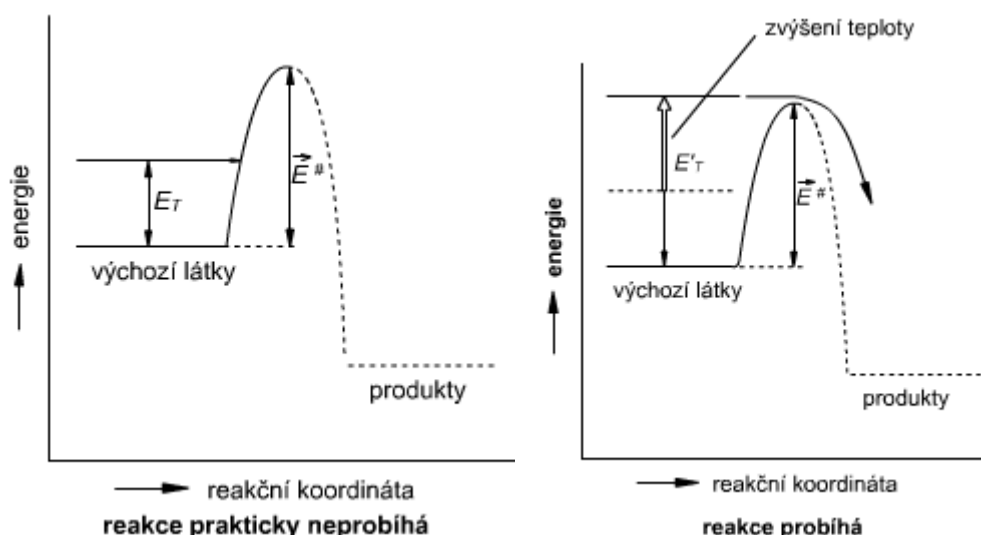
Existuje mnoho chemických systémů, které mají všechny energetické předpoklady k tomu, aby v nich chemický děj proběhl samovolně. Přesto však děj neprobíhá. Je to proto, že k zahájení reakce je zapotřebí dodat nějaký energetický impuls, který pak uvede reakci do chodu. Z hlediska energetického je však konečný energetický zisk reakce (nebo její ztráta) stejný, jakoby k dodání tzv. aktivační energie nedošlo.

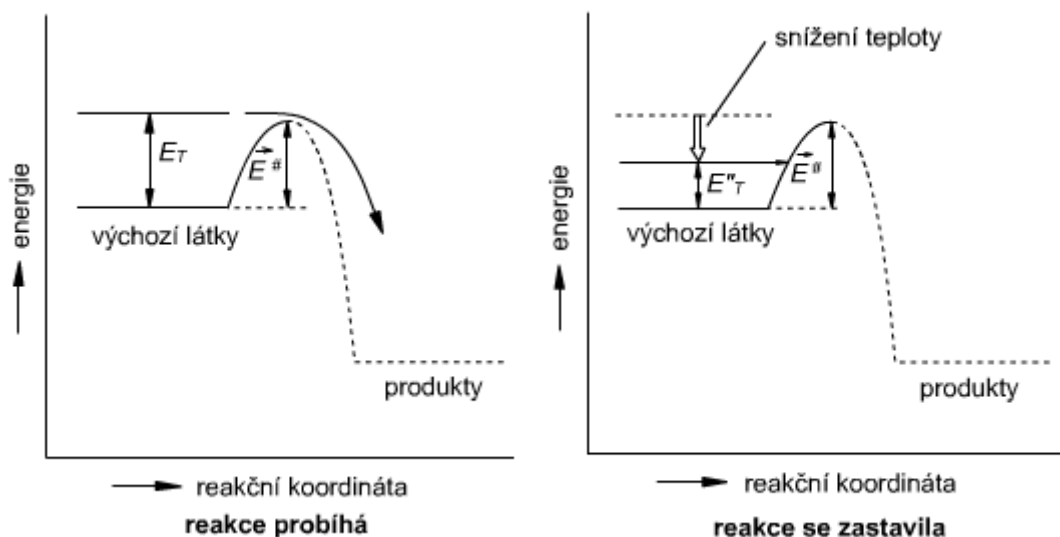
Grafické vyjádření změny Gibbsovy energie dvojice molekul  $\text{SCl}_2$  a  $\text{Cl}_2$  v průběhu interakce vedoucí ke vzniku molekuly  $\text{SCl}_4$  vystihuje následující obrázek (rovnovážný děj):



$\Delta G < 0$ , ale reakce přesto neprobíhá,  $\Delta G^\ddagger$  je Gibbsova aktivační energie.

Příklady vztahů aktivační energie a střední hodnoty tepelné energie molekul (ovlivnění situace změnou teploty).



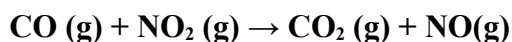


### 7.1.5 Reakční kinetika

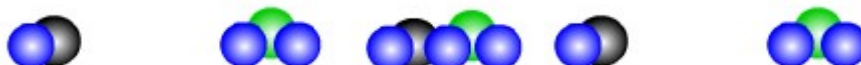
je odvětvím fyzikální chemie, která se zabývá rychlostí chemických reakcí. Jedna část této vědní disciplíny se věnuje formální reakční kinetice (popisuje časový průběh chemické reakce z hlediska makroskopického) a reakčním mechanismům. V rámci studia reakčního mechanismu se reakce rozdělí do jednotlivých reakčních kroků a hledají se souvislosti se zákonitostmi formální reakční kinetiky.

Má-li proběhnout chemická reakce, reagující částice musí mít při srážce nejen dostatečnou energii, ale také vhodnou prostorovou orientaci.

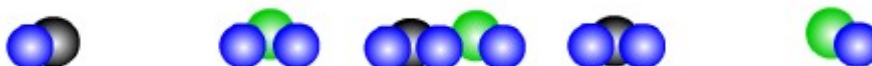
Příklad reakce oxidu uhelnatého s oxidem dusičitým za vzniku oxidu uhličitého a oxidu dusnatého:



Neefektivní srážka – molekuly mají nevhodnou orientaci

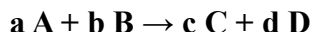


Neefektivní srážka – molekuly nemají dostatečnou energii



Efektivní srážka – molekuly mají vhodnou orientaci a dostatečnou energii

Představme si chemickou reakci



Rychlost chemické reakce je definována změnou koncentrace látek reakčního systému za jednotku času, eventuálně změnou počtu molů reagující látky v jednotkovém objemu za jednotku času.

$$v = \frac{|\Delta n|}{V \cdot \Delta t}$$

Okamžitá rychlost

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{|\Delta n|}{V \Delta t} = \frac{dn}{V dt} \quad \begin{array}{l} \text{je-li } V = \text{konst.}, \\ \text{pak } \frac{dn}{V} = dc \end{array}$$

=> pro uvedenou reakci

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dc_a}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_b}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{dc_c}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{dc_d}{dt}$$

znaménko – znamená zmenšování koncentrace (u výchozích látek), znaménko + znamená naopak vzrůst koncentrace (u produktů reakce).

### **Zákon účinku (aktivních) hmotností**

Rychlost reakce je úměrná součinu koncentrací reagujících (tj. výchozích) látek.

$$\vec{v} = \vec{k} \cdot C_A^a \cdot C_B^b \qquad \overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} \cdot C_C^c \cdot C_D^d$$

k - rychlostní konstanta reakce    rychlost protisměrné reakce

*Řád reakce* – je určen exponenty ve vztahu pro rychlost reakce v

a, b – reakční řád komponent A, B a + b tzv. celkový řád reakce.

Tyto exponenty, určující řád, mohou být totožné se stechiometrickými koeficienty (ale u složitých dějů nemusí).

Obecně je známo, že rychlost reakce závisí na teplotě. Matematicky tuto závislost vyjadřuje *Arrheniova rovnice*.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E^*}{RT}}$$

A – frekvenční faktor (pravděpodobnost aktivní srážky částic)

E\* - aktivační energie

R – univerzální plynová konstanta

## 7.1.6 Rovnováha

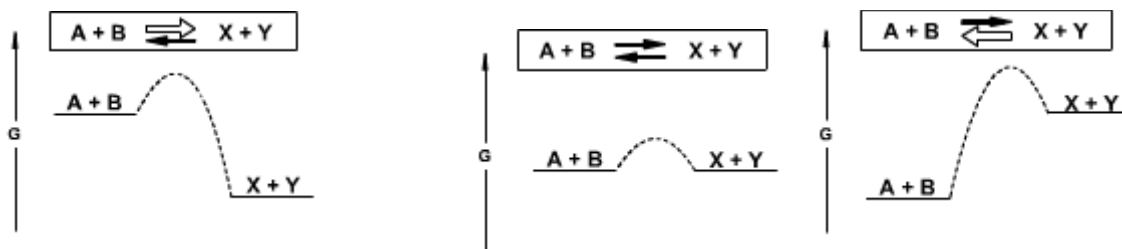
Mějme chemický děj



Průběh tohoto děje souvisí se změnami Gibbsovy energie. Chemická rovnováha v systému může nastat pouze tehdy, jestliže reakce probíhá oběma směry. Platí tedy, že

$$\Delta \vec{G} = - \Delta \overleftarrow{G}$$

Polohy chemické rovnováhy při třech možných relacích hodnot Gibbsovy energie reaktantů a produktů.



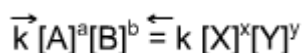
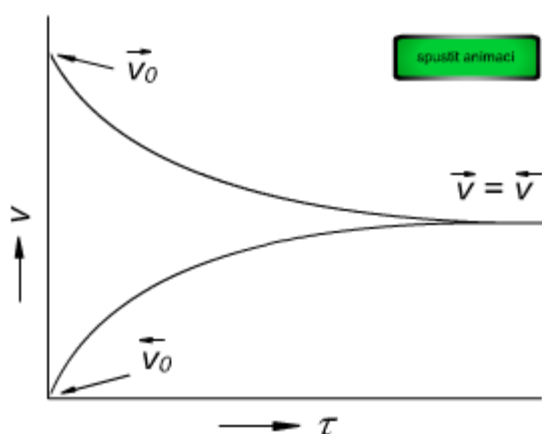
rovnováha je posunutá doprava (tj. ve prospěch produktů reakce)

rovnováha je uprostřed

rovnováha je posunutá doleva (tj. ve prospěch výchozích látek)

### Změny rychlostí dopředné a zpětné reakce

s časem (reakční systém byl vytvořen smícháním složek uvedených na levé straně rovnice). Z obrázku je zřejmé, že po určitém čase se rychlosti obou vzájemně protisměrných reakcí vyrovnají. Pak se jeví celá soustava zvenčí jako neměnná. Jde však o stav dynamické rovnováhy, tzn. že reakce probíhající v obou směrech probíhají s konstantní, ale nikoliv nulovou rychlostí (rychlost reakce probíhající zleva doprava je rovná rychlosti reakce probíhající zprava doleva).



(hranaté závorky označují rovnovážné koncentrace látek)

Odtud plyne *Guldberg - Waageův zákon*:

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{[X]^x [Y]^y \dots}{[A]^a [B]^b \dots} = K_c$$

Vztah použitelný pro homogenní (plynný nebo kapalný) jednofázový systém.

Konstanta  $K_c$  se nazývá *koncentrační rovnovážnou konstantou*.

Pro reakce v plynné fázi lze použít vztah

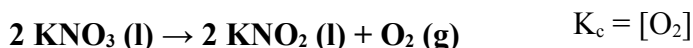
$$K_p = \frac{P_X^x P_Y^y}{P_A^a P_B^b}$$

- $P_A^a, P_B^b$  - rovnovážné parciální tlaky
- $K_p$  – tlaková rovnovážná konstanta

Pro přepočítání  $K_p$  a  $K_c$  platí vztah

- $K_c = K_p (RT)^{\Delta q}$
- $\Delta q = a + b + \dots - (x + y + \dots)$  je tzv. změna molového čísla

*Příklady heterogenní rovnováhy:*



Vztahy pro rovnovážnou konstantu platí přesně pro aktivity zúčastněných složek.

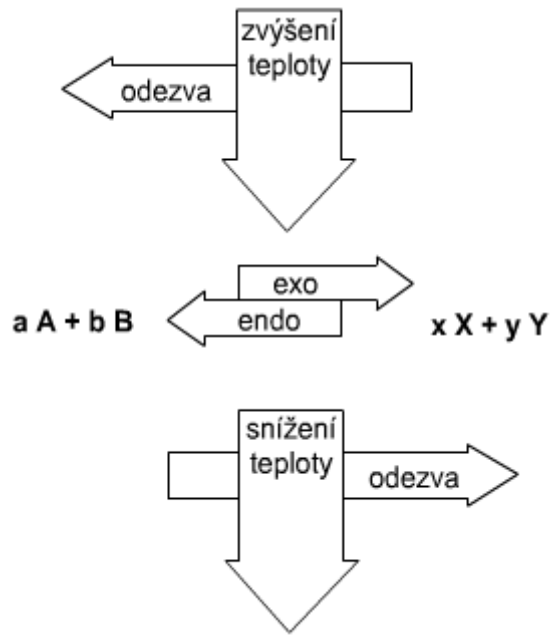
### 7.1.7 Posun chemické rovnováhy

V praxi je mnoho reakcí rovnovážných. Znamená to tedy, že v rovnovážné směsi vždy najdeme všechny zúčastněné látky. V mnoha případech pak nastávají problémy při izolaci žádaného produktu, a proto se snažíme ovlivnit polohu rovnovážného stavu v jeho prospěch.

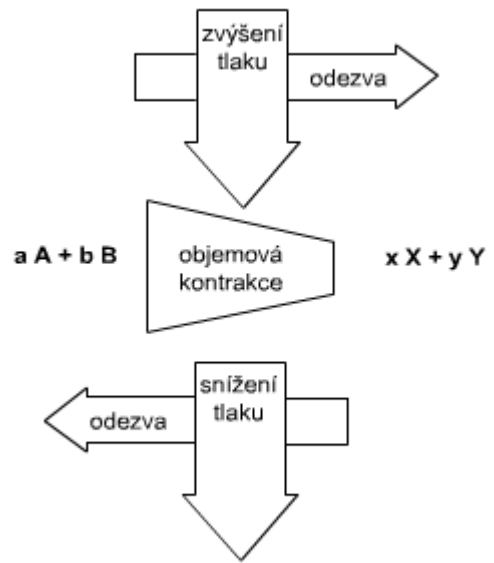
Podle Guldberg-Waageova zákona je poměr koncentrací látek v rovnovážném stavu konstantní – přidávek některé z látek vede k porušení rovnováhy a podle principu akce a reakce na to reaguje systém tak, že se obnoví rovnovážný stav.

U rovnovážných reakcí, které jsou spojeny s tepelnou změnou (reakce exo- nebo endo termické), lze docílit posunu rovnováhy teplotou, u reakcí s účastí plynné fáze, pak tlakem. Podmínkou ovšem je, aby se počty molů v průběhu reakce měnily.

*Vliv teploty*



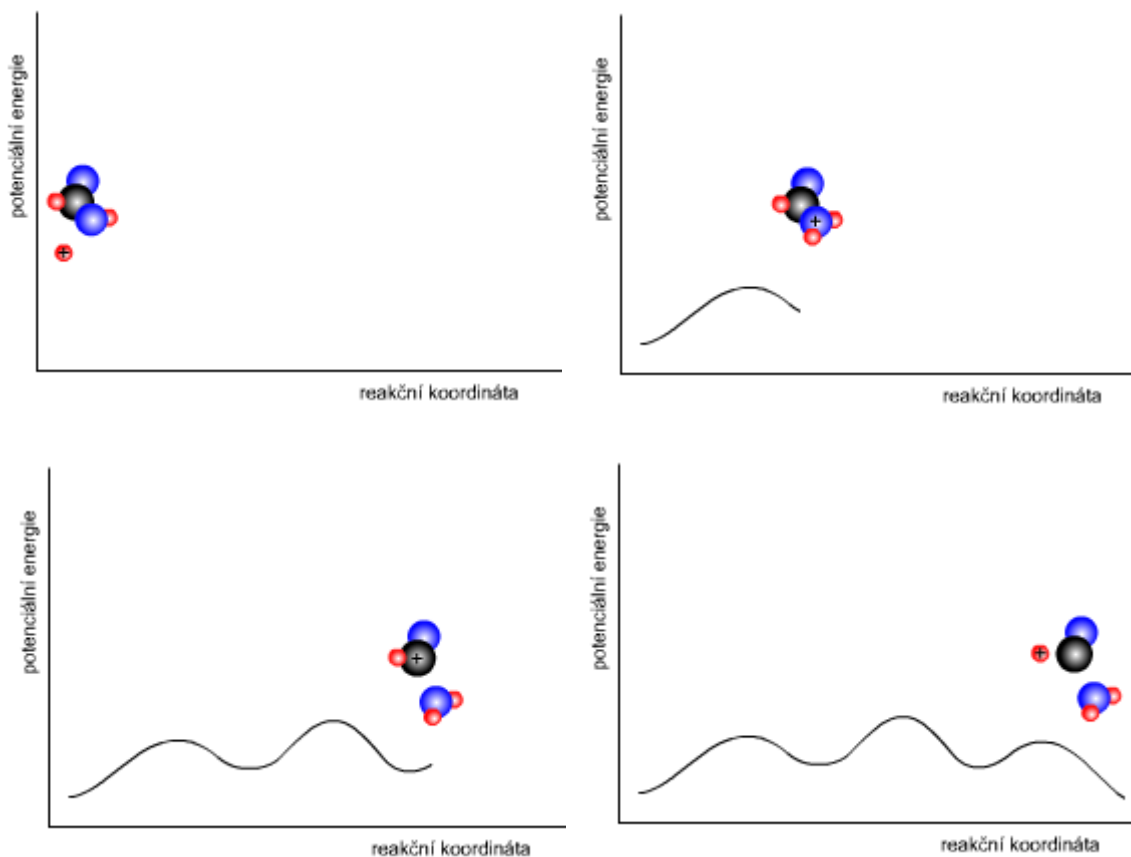
*Vliv tlaku*







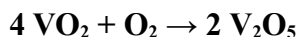
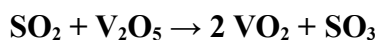
Příklad katalyzované reakce. Jde o rozklad kyseliny mravenčí katalyzovaný protony.



V průběhu katalyzované reakce se katalyzátor – vodíkový kation  $H^+$  – váže na atom kyslíku -OH skupiny. Vytvořený aktivovaný komplex má kladný náboj, je nestabilní a rozpadá se za přerušení vazby mezi uhlíkem a kyslíkem. Vzniká molekula vody a skupina  $HCO^+$ , která je rovněž nestabilní. Jejím rozkladem vzniká druhý produkt reakce – oxid uhelnatý a uvolňuje se katalyzátor, tedy vodíkový kation  $H^+$ .

### **Heterogenní katalýza**

Příkladem heterogenní katalýzy je oxidace oxidu siřičitého na sírový při výrobě  $H_2SO_4$  (katalyzátorem je pevný oxid vanadičtý).



# 8 Elektrochemie

## 8.1 Elektrická vodivost

Elektrická vodivost je typickou vlastností mnoha chemických látek, především kovů, grafitu a jiných poměrně jednoduchých látek (jde o vodiče 1. druhu). Vedení elektrického proudu je záležitostí pohybu elektronů, a proto se vedením tohoto druhu chemie zabývá jen okrajově.

Pro vedení elektrického proudu platí *Ohmův zákon*

$$I = G \cdot U$$

G je vodivost, jednotkou vodivosti [G] je Siemens.

V této souvislosti je možné uvést i další používané vztahy:

$$G = \frac{1}{R}$$

R je odpor, jeho jednotkou [R] je  $\Omega$

$$G = \gamma \cdot \frac{S}{l}$$

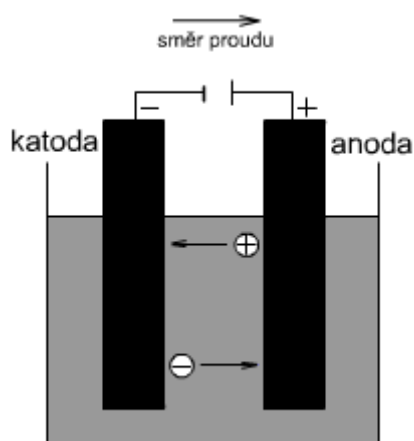
$\gamma$  je měrná vodivost

$$\rho = \frac{1}{\gamma}$$

$\rho$  je měrný odpor

Elektrický proud však může být veden i roztoky iontových sloučenin nebo v iontových taveninách (tzv. vodiče 2. druhu). Přenos elektřiny je založen na pohybu iontů. Toto vedení proudu znamená i chemické změny v systému.

Vedení elektrického proudu v roztoku je zřejmé z následujícího obrázku:

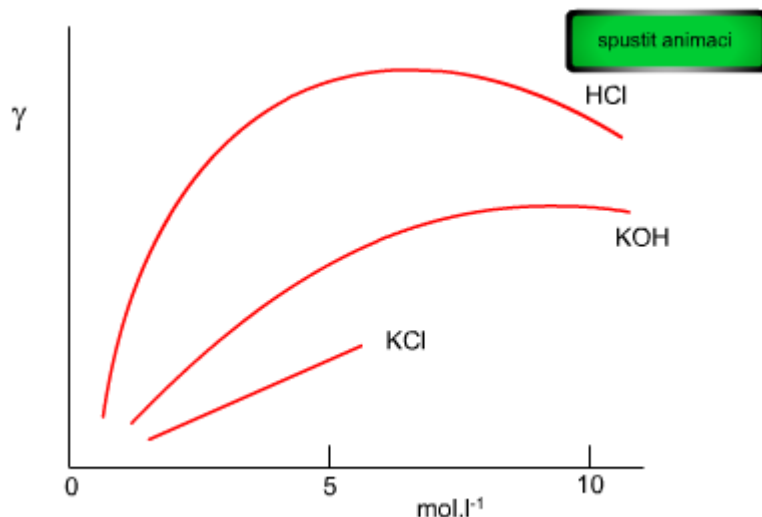


Pro ekvivalentovou vodivost silných elektrolytů platí *Kohlraushův empirický vztah*:

$$\Lambda = \Lambda_0 - a \sqrt{c}$$

- $\Lambda_0$ ...mezní molární vodivost (při nekonečném zředění)
- $a$ .....konstanta zahrnující počet směřovaných elektronů
- $c$ .....koncentrace elektrolytu

Vodivost elektrolytů obecně ovlivňuje koncentrace iontů:



Obecně lze konstatovat, že s rostoucí koncentrací roste i vodivost, protože čím dál více iontů může přenášet elektrický náboj. Od jisté koncentrace elektrolytu však vodivost klesá. Příčinou je zvýšené coulombovské přitahování mezi ionty, klesající stupeň disociace, menší pohyblivost iontů v důsledku růstu viskozity prostředí.

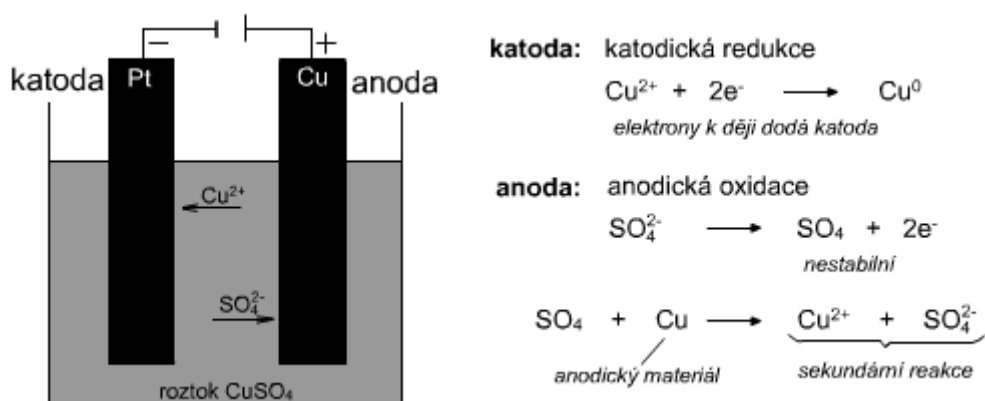
Následující tabulka srovnává vodivosti silného a slabého elektrolytu při různých koncentracích.

Koncentrace (v mol/l)	HCl (silný elektrolyt)	CH <sub>3</sub> COOH (slabý elektrolyt)
→ 0	42	39
0,1	39	0,2

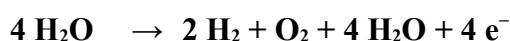
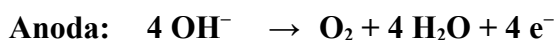
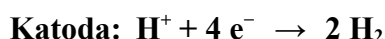
## 8.2 Elektrolýza

Při průchodu proudu elektrolytem se ionty pohybují vždy směrem k opačně nabitě elektrodě. Na povrchu katody se kladně nabitě ionty neutralizují elektrony (katodická redukce), zatímco anion, který doputoval k povrchu anody, odevzdá elektrodě svůj náboj (anodická oxidace). Lze tedy konstatovat, že průchod elektrického proudu elektrolytem je na povrchu elektrod doprovázen chemickými změnami. Tento jev se nazývá elektrolýza a je často prováděn za účelem získání chemických látek. Elektrolýzu popisuje následující obrázek:

Primární reakce v roztocích při elektrolýze roztoku  $\text{CuSO}_4$



Dalším příkladem průmyslově prováděné elektrolýzy je elektrolýza vodného roztoku NaOH.



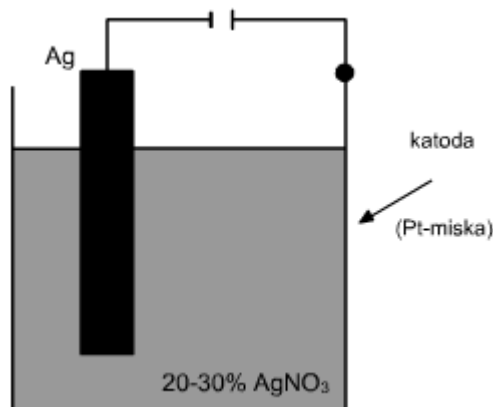
V podstatě jde o elektrolýzu vody,  $\text{Na}^+$  slouží jako přenašeč proudu.

Pro výtěžek elektrolýzy platí empirický *Faradayův zákon*:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

- $m$  – množství látky vyloučené (chemicky přeměněné) při elektrolýze
- $z$  – počet směřovaných elektronů
- $F$  – Faradayova konstanta (96 487 C.mol<sup>-1</sup>)
- $M$  – molární hmotnost

Výtěžek elektrolýzy však nemusí být vždy 100%. Bývá tomu tehdy, jestliže se při elektrolýze spotřebuje část elektrické energie na ohřev systému, příp. pokud v systému probíhá více elektrodových dějů, které nevedou k žádanému produktu elektrolýzy. Hovoříme pak o proudovém výtěžku elektrolýzy. Jinak zákon platí velmi přesně, a proto je možné použít Faradayova zákona k velmi přesnému stanovení prošlého náboje (coulometrie).

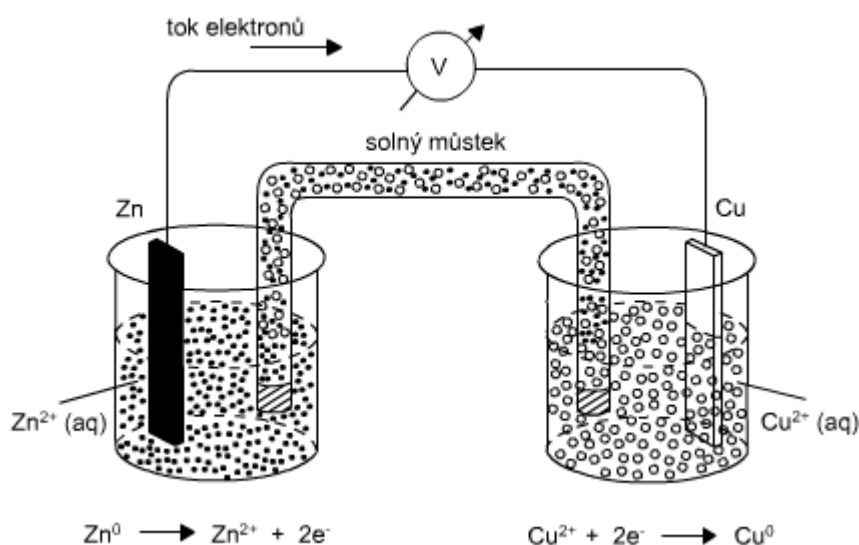


### 8.2.1 Galvanické články

Za určitých podmínek lze přeměnit práci chemické reakce na práci elektrickou. Zařízení, které tuto přeměnu umožňuje se nazývá galvanický článek (v praxi se používá pojmu baterie, akumulátor).

Každý galvanický článek se skládá ze dvou elektrod, které jsou navzájem vodivě spojeny. V pracujícím galvanickém článku na elektrodách probíhají chemické děje (elektrodové procesy), přičemž elektrická energie vzniká na úkor chemických dějů.

Na elektrodách, které bývají zhotoveny zpravidla z různých materiálů, se ustavuje potenciál (elektrodový potenciál), který lze na svorkách článku změřit jako elektromotorické napětí (EMN).



Schema článku:  $\text{Zn} (-) | \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) || \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) | \text{Cu} (+)$

Napětí galvanického článku je rovno rozdílu potenciálů mezi oběma elektrodami.

$$\text{EMN} = V_2 - V_1,$$

kde  $V$  jsou obecně potenciály elektrod (platí pro bezproudový stav).

Při zatížení článku se naměří na svorkách svorkové napětí:

$$U = \text{EMN} - I R_i,$$

kde  $R_i$  je vnitřní odpor článku.

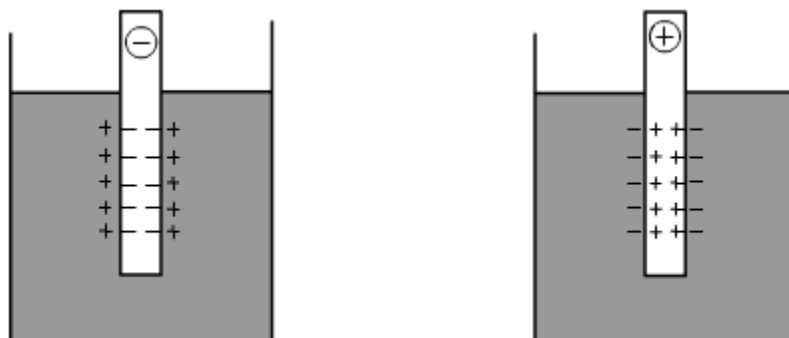
## Elektrody

Elektrodou se rozumí zařízení, na jehož povrchu v elektrolytu se ustavuje rovnováha mezi povrchem elektrody a ionty v elektrolytu. Zpravidla se realizuje ponořením kovu do elektrolytu iontů téhož kovu (kationtová elektroda 1. druhu). Existují i elektrody aniontové, např. chlorová elektroda v roztoku iontů  $\text{Cl}^-$ .

### Elektrodotový potenciál

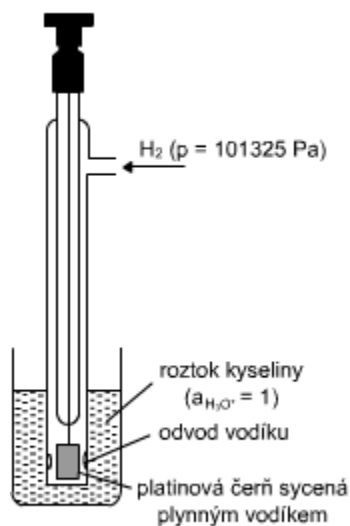
Při ponoření kovu do roztoku elektrolytu se ustaví rovnováha mezi kovem a roztokem (vznik elektrické dvojvrstvy) daná rozdílem potenciálů mezi kovem a roztokem (absolutní elektrodotový potenciál).

$$\Delta V = V(\text{s}) - V(\text{l})$$

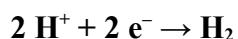


Absolutní potenciál elektrody však se nedá změřit. V zapojení elektrody do galvanického článku se dá stanovit pouze rozdíl potenciálů mezi dvěma elektrodami. Proto se potenciály elektrod měří v galvanickém článku, kde je jednou z elektrod standardní vodíková elektroda, jejíž potenciál byl konvenčně stanoven jako nulový. Naměřené EMS se potom rovná potenciálu druhé elektrody.

*Konstrukce standardní vodíkové elektrody*

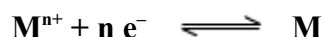


(platinový plíšek potažený platinovou černí, elektroda je sycená plynným vodíkem o tlaku 101 325 Pa a je ponořená do roztoku kyseliny o  $a_{\text{H}^+} = 1$ ). Na elektrodě probíhá elektrodotová reakce:



## **Elektrody 1. druhu**

Potenciál elektrody obecně závisí kromě teploty také na aktivitě iontů v roztoku elektrolytu. Tento potenciál pro elektrodu 1. druhu, kde probíhá elektrodový děj, je dán Nernstovým vztahem.



V praxi nachází uplatnění vztah, který je definován pro teplotu 25 °C:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_M^{n+}$$

$E^0$  je standardní elektrochemický potenciál a odpovídá potenciálu elektrody, která je ponořena do elektrolytu o jednotkové aktivitě iontů (je uváděn v tabulkách).

Pro potenciál vodíkové elektrody, kterou lze měřit pH, platí tedy vztahy:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log c$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+}$$

Pro oxidačně-redukční děje, které se v elektrolytu mohou uskutečňovat mezi dvěma chemickými formami jedné látky, platí Nernst-Petersova rovnice:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{a_{ox1}^a \cdot a_{ox2}^b}{a_{red1}^p \cdot a_{red2}^q}$$

## **Elektrody 2. druhu**

Elektrody 2. druhu jsou elektrody, kdy základní materiál elektrody (kov) je pokryt vrstvou málo rozpustné soli nebo hydroxidu. Např. rtuť pokrytá kalomelem ( $Hg_2Cl_2$ ) tvoří kalomelovou elektrodu, AgCl na povrchu stříbrné elektrody dává vzniknout argentchloridové elektrodě apod.

Tyto elektrody se vyznačují poměrnou stabilitou a konstantností potenciálu, a proto se často užívají jako srovnávací (referenční) elektrody pro stanovení potenciálů jiných elektrod.

## **Standardní elektrochemické potenciály $E^0$**

Hodnoty  $E^0$ , které se vyskytují ve vztazích pro elektrodové potenciály (elektrody 1. druhu), případně pro oxidačně redukční děje, jsou tabelovány.

Standardní elektrodové potenciály některých kovů:

Systém	$E^0 / V$	Systém	$E^0 / V$	Systém	$E^0 / V$
$Cs^+ / Cs$	-3,08	$Al^{3+} / Al$	-1,66	$Ni^{2+} / Ni$	-0,25
$Li^+ / Li$	-3,05	$Zr^{4+} / Zr$	-1,54	$Sn^{2+} / Sn$	-0,14
$K^+ / K$	-2,92	$Mn^{3+} / Mn$	-1,19	$Pb^{2+} / Pb$	-0,13
$Ba^{2+} / Ba$	-2,90	$Cr^{2+} / Cr$	-0,91	$W^{3+} / W$	-0,11
$Sr^{2+} / Sr$	-2,89	$Zn^{2+} / Zn$	-0,76	$H^+ / H_2$	0,00
$Ca^{2+} / Ca$	-2,87	$Cr^{3+} / Cr$	-0,74	$Cu^{2+} / Cu$	0,34
$Na^+ / Na$	-2,71	$Fe^{2+} / Fe$	-0,44	$Ag^+ / Ag$	0,80
$La^{3+} / La$	-2,52	$Cd^{2+} / Cd$	-0,40	$Hg^{2+} / Hg$	0,85
$Mg^{2+} / Mg$	-2,37	$Tl^+ / Tl$	-0,34	$Pd^{2+} / Pd$	0,99
$Be^{2+} / Be$	-1,85	$Co^{2+} / Co$	-0,28	$Au^{3+} / Au$	1,50

Standardní potenciály některých oxidačně-redukčních dějů (25 °C):

elektroda	$E^0 / V$
$Cr^{3+} / Cr^{2+}$	-0,41
$Sn^{4+} / Sn^{2+}$	0,15
$I_2 / 2 I^-$	0,54
$Fe^{3+} / Fe^{2+}$	0,77
$O_2 + 2 H^+ / H_2O_2$	0,68
$HNO_3 + 3 H^+ / NO + 2 H_2O$	0,96
$Br_2 / 2 Br^-$	1,06
$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ / 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	1,33
$Cl_2 / 2 Cl^-$	1,36
$BrO_3^- + 6 H^+ / Br^- + 3 H_2O$	1,44
$MnO_4^- + 8 H^+ / Mn^{2+} + 4 H_2O$	1,51
$Ce^{4+} / Ce^{3+}$	1,61
$H_2O_2 + 2 H^+ / 2 H_2O$	1,78
$F_2 / 2 F^-$	2,85

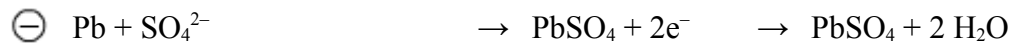
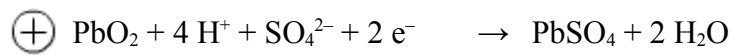
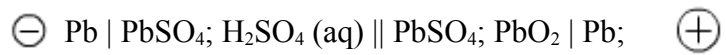
Na základě výše uvedené tabulky lze kovy rozdělit na dvě skupiny:

- neušlechtilé ( $E^0 < 0$ )
- ušlechtilé ( $E^0 > 0$ )

V praxi jsou galvanické články hojně využívány jako zdroje nízkého stejnosměrného napětí (baterie, akumulátory).



**Olověný akumulátor:**



## 9 Kyseliny a zásady

Pojem kyseliny a zásady nebo chápání kyselosti či zásaditosti látek je jedním z důležitých aspektů chemie. Do dnešní doby bylo vytvořeno několik představ či teorií, které nám umožňují posoudit tento problém z různých hledisek, která lze chápat buď historicky nebo obsahově. První naivní představy o kyselosti nebo zásaditosti látek pocházejí již z počátku 19. století.

### 9.1 Arrheniova teorie

První pokus o výklad podstaty acidobazického chování učinil v r. 1887 Arrhenius, podle kterého kyseliny a zásady jsou elektrolyty.

Kyselina je látka, která je schopna odštěpit  $H^+$



Zásada je látka, která odštěpuje částici  $OH^-$



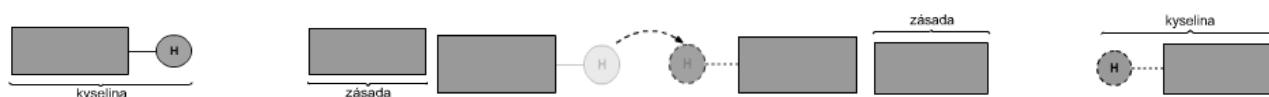
Nedostatkem této teorie, která byla dopracována později Ostwaldem, bylo, že nepostihovala význam funkce rozpouštědla při acidobazickém ději a že zásady bylo možno chápat pouze jako hydroxidy.

### 9.2 Brönstedova a Lowryho acidobazická teorie

Tato teorie pochází z r. 1923 a představuje nový přístup k chápání acidobazických vlastností látek. Tato teorie vychází z předchozí Arrheniovy teorie a doplňuje ji o funkci rozpouštědla při acidobazických dějích.

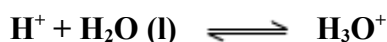
Autoři této teorie se soustředili na přenos uvolněného protonu z jedné látky na druhou, přičemž látka, která proton uvolňuje byla nazvána kyselinou (je tedy donorem protonu), zatímco látka, která jej přijímá, byla nazvána bází (je akceptorem protonu, neboť obsahuje atom s volným elektronovým párem).

Funkci báze často plní protické rozpouštědlo, tj. takové rozpouštědlo, jehož molekuly obsahují ionizovatelný atom vodíku – tyto látky se mohou chovat tedy jako Brönstedovy kyseliny (voda, amoniak, alkohol apod.) Rozpouštědla, která vodík ve formě protonu nemohou odštěpit, se nazývají aprotická.

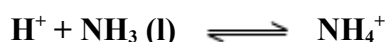


Podle Brönsteda a Lowryho:

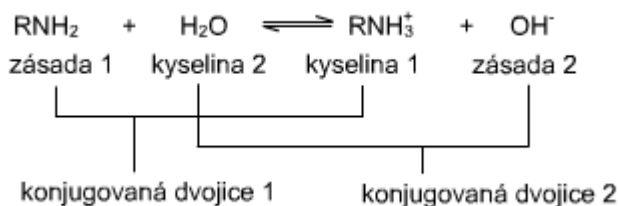
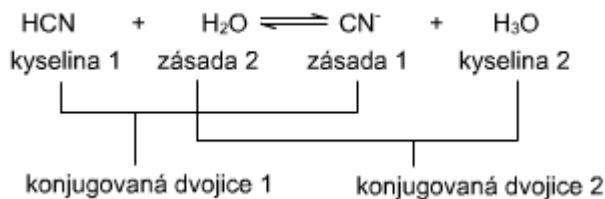
Kyselina je látka, která odštěpuje protony v měřitelné míře.



Zásada je látka, která je schopna tyto v této míře protony přijmout.



Voda se ve vodných roztocích chová buď jako kyselina nebo zásada - je amfiprotním (obojetným) rozpouštědlem, jak to vyplývá z následujících schemat. Kyselina a její deprotonizovaná forma zde představují tzv. konjugovaný pár. Podobně tak lze nazvat zásadu a její protonizovanou formu.



„Kyselost“ nebo „zásaditost“ látek je pojem relativní a projevuje se při jejich styku s druhým partnerem. Toto rozlišení má tedy význam pouze tehdy, známe-li oba reakční partnery. Např. v reakci dvou silných kyselin rozhoduje o funkci kyseliny a zásady síla jednotlivých kyselin:

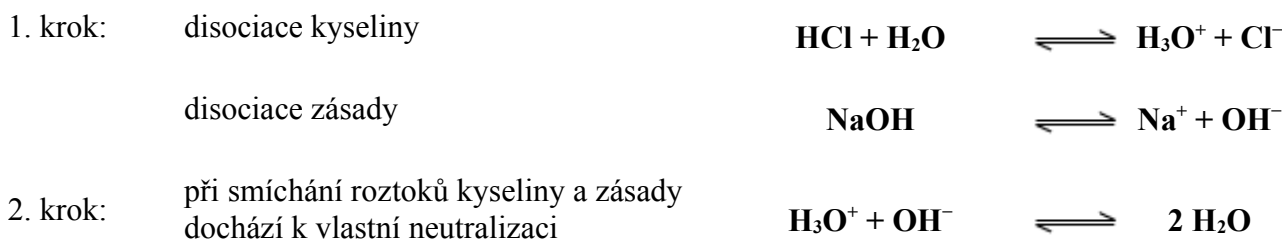


Z této rovnice vyplývá, že funkci zásady zde plní kyselina sírová a kyselina chloristá musí být tudíž silnější kyselinou, než je kyselina sírová.

Obecně lze tedy formulovat reakci mezi kyselinou a zásadou takto:



*Neutralizace* je děj, při kterém spolu reaguje kyselina a zásada. Z hlediska protonové teorie je složen z několika kroků: Např.



Neutralizační děj je doprovázen zpravidla vývinem tepla – neutralizační teplo.

### 9.2.1 Posuzování síly Brønstedových kyselin a bazí

I ve vodě, která je chemicky zcela čistá, se ustavuje rovnovážný autoionizační děj



pro který platí vztah pro rovnovážnou konstantu (hranaté závorky označují rovnovážné koncentrace).

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

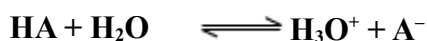
Tato rovnováha je výrazně posunuta doleva, znamená to tedy, že koncentrace vody se prakticky se její částečnou disociací nemění, a proto můžeme napsat vztah pro iontový součin vody  $K_v$ , který platí přesně pro aktivity uvedených částic, pro koncentrace platí jen přibližně.

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

má při laboratorní teplotě hodnotu  $10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ . Podmínka konstantního součinu koncentrací iontů  $\text{H}^+$  a  $\text{OH}^-$  je ve vodném roztoku vždy splněna.

V čisté vodě navíc platí, že  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$  přibližně  $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Toto vodné prostředí označíme jako *neutrální*.

Je-li ve vodě rozpuštěna kyselina, pak v důsledku její disociace se zvyšuje koncentrace částic  $\text{H}_3\text{O}^+$  a úměrně tomu klesá koncentrace částic  $\text{OH}^-$ , ovšem tak, aby byl při dané teplotě splněn vztah pro iontový součin vody.



Podobně při rozpuštění báze nebo hydroxidu roste koncentrace částic  $\text{OH}^-$  a úměrně tomu klesá koncentrace částic  $\text{H}_3\text{O}^+$ .



### 9.2.2 Kvantitativní vyjádření kyselosti (zásaditosti)

Tuto skutečnost vyjadřuje číslo, které nazýváme *pH* (Sørensen).

*pH* je definováno jako záporně vzatý dekadický logaritmus rovnovážné aktivity (nebo v praxi používané rovnovážné koncentrace) vodíkových iontů.

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \approx -\log [\text{H}_3\text{O}^+].$$

Podobně je definováno i *pOH* jakožto záporně vzatý dekadický logaritmus rovnovážné aktivity (koncentrace) iontů  $\text{OH}^-$ .

$$\text{pOH} = -\log a_{\text{OH}^-} \approx -\log [\text{OH}^-].$$

Lze snadno odvodit (zlogaritmováním vztahu pro iontový součin vody), že

$$\text{pH} + \text{pOH} \approx 14$$

Je-li  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , pak roztok reaguje kyselé a jeho  $\text{pH} < 7$ , při  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  roztok reaguje zásaditě a jeho  $\text{pH} > 7$ .

#### Výpočet *pH* silné kyseliny a silné zásady

Silné kyseliny se vyznačují úplnou disociací (jejich disociační stupeň má ve vodném roztoku hodnotu  $\alpha = 1 \Rightarrow$  disociační konstanta  $K_{\text{HA}}$  má hodnotu limitující  $k + \infty$ . To tedy znamená, že ve vodném roztoku není přítomna nedisociovaná forma kyseliny, resp. zásady, které jsou disociací stoprocentně převedeny do

svých disociovaných forem. Proto můžeme ztotožnit rovnovážnou koncentraci  $H^+$  (nebo  $OH^-$ ) s analytickou koncentrací silné kyseliny nebo zásady.

Např. pro HCl pak platí pro výpočet pH vztah

$$pH \approx -\log c(\text{HCl})$$

pro NaOH pak

$$pH \approx -\log K_v / c(\text{NaOH})$$

V případě vícesytných kyselin nebo zásad nesmíme zapomenout, že disociace probíhající do více stupňů vede k n-násobně vyšší rovnovážné koncentraci  $H^+$ , resp.  $OH^-$ .  $H_2SO_4$  je dvojsytná,  $H_3PO_4$  je trojsytná kyselina, podobně dopadne srovnání NaOH a  $Ba(OH)_2$ .

### **Výpočet pH slabé kyseliny a slabé zásady**

Slabá kyselina nebo báze se vyznačují ve vodném roztoku pouze částečnou disociací. Znamená to tedy, že po ustavení rovnováhy, které je zpravidla velmi rychlé, se ve vodném roztoku vyskytují vedle částic vzniklých disociací kyseliny nebo zásady i nedisociované molekuly těchto látek.

Je proto nutno počítat s disociačními rovnováhami. Každá kyselina nebo zásada jsou charakterizovány disociační konstantou, kterou lze u většiny běžných látek nalézt v chemických tabulkách.

Pro slabou kyselinu pak platí:

(v následujících vztazích se koncentrace vody prakticky nemění a je zahrnuta do disociační konstanty).



$$K_{HA} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Po ustavení rovnováhy platí, že  $[H_3O^+] = [A^-] = x$ ,  $[HA] = c_{HA} - x$ . Pro velmi slabou disociaci kyseliny pak  $x$  lze vůči  $c_{HA}$  zanedbat a pro výpočet pH platí vztah

$$pH \approx \sqrt{K_{HA}/c_{HA}},$$

kde  $c_{HA}$  je analytická koncentrace slabé kyseliny a  $K_{HA}$  je její disociační konstanta.

Podobně platí vztah i pro disociaci a pH zásady



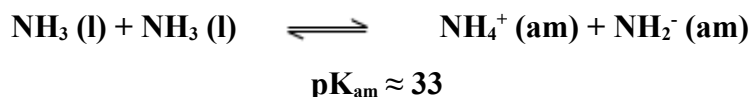
kde  $K_B = [B] / [BH^+] \cdot [OH^-]$

$$pH \approx 14 - \log \sqrt{c_B/K_B},$$

kde  $c_B$  je analytická koncentrace zásady a  $K_B$  je její disociační konstanta.

### 9.2.3 Nevodná prostředí

I v nevodných roztocích lze definovat pH. Např. pro autoionizaci amoniaku platí rovnice



Nositelem kyselosti v kapalném amoniaku je částice  $\text{NH}_4^+$ . Hodnota disociační konstanty naznačuje, že stupnice pH bude mít rozsah 33 jednotek. Báze  $\text{NH}_2^-$  je podstatně silnější bázi ve srovnání s  $\text{OH}^-$ , a proto slabé kyseliny budou v kapalném amoniaku úplně disociovány a budou se chovat jako silné kyseliny.

Podobně v kyselině octové se ustavuje rovnováha



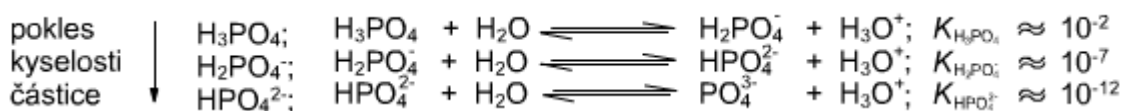
Protonová afinita  $\text{CH}_3\text{COOH}$  je menší než protonová aktivita vody, takže disociace kyselin, které jsou ve vodě považovány za silné, budou v kyselině octové méně disociovat. Octanový anion je tudíž slabší bázi než  $\text{OH}^-$ .

*Relace mezi stechiometrickými vzorci ternárních kyslíkatých kyselin a jejich aciditou*

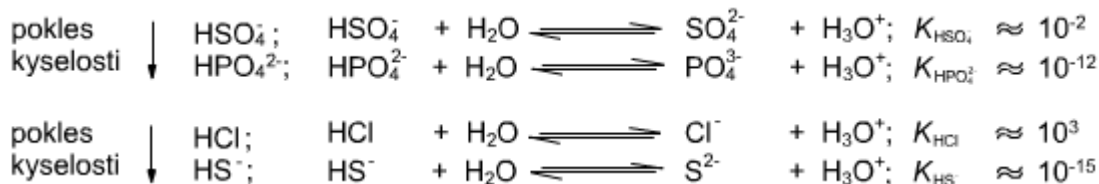
Stechiometrický vzorec	Řadová hodnota disociační konstanty do I. stupně	Slovní vyjádření acidity kyseliny	Příklady kyselin a jejich disociačních konstant
$\text{H}_n\text{XO}_n$	$10^{-7}$	velmi slabé kyseliny	$\text{HClO} - 10^{-6}$ $\text{H}_4\text{SiO}_4 - 10^{-10}$ $\text{HBrO} - 10^{-9}$ $\text{H}_3\text{BO}_3 - 10^{-10}$ $\text{HIO} - 10^{-11}$
$\text{H}_n\text{XO}_{n+1}$	$10^{-2}$	slabé kyseliny	$\text{HClO}_2 - 10^{-2}$ $\text{H}_2\text{CO}_3 - 10^{-3}$ $\text{H}_2\text{SeO}_3 - 10^{-2}$ $\text{H}_3\text{AsO}_4 - 10^{-2}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 - 10^{-2}$ $\text{H}_5\text{IO}_6 - 10^{-2}$ $\text{HNO}_2 - 10^{-3}$
$\text{H}_n\text{XO}_{n+2}$	1	silné kyseliny	$\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{H}_2\text{SeO}_4$ $\text{HNO}_3$
$\text{H}_n\text{XO}_{n+3}$	>1	velmi silné kyseliny	$\text{HClO}_4$ $\text{HMnO}_4$

Nej slabší jsou ty kyseliny, kde se shoduje počet atomů vodíku a kyslíku. Acidita kyslíkatých kyselin roste s rostoucím podílem atomů kyslíku v porovnání s počtem atomů vodíku.

U vícetytných kyselin hodnoty disociační konstanty do vyšších stupňů klesají vzájemně se liší o pět řádů:



U izoelektronových částic lišících se od sebe nábojem platí, že kyselejší z nich je ta, která má menší záporný náboj:



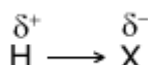
### 9.2.4 Vztahy mezi strukturou a acidobazickými vlastnostmi látek

Brönstedovy kyseliny mají vodík vždy v oxidačním stavu +I. Síla kyseliny souvisí se sklonem heterolyticky odštěpit  $H^+$  ze své molekuly.

#### Bezokyslíkaté kyseliny

HCl, HI, H<sub>2</sub>S, aj.

Štěpení vazby je důsledkem značné polarizace vazby

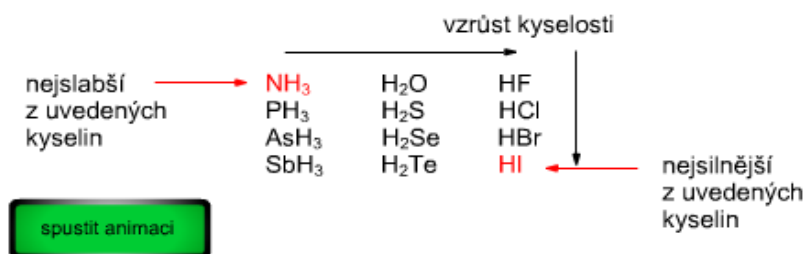


Zvětšení rozdílu elektronegativit vázajících se atomů v kovalentních hydridech znamená obecně zvýšení tendence k heterolytickému štěpení, tedy ke zvýšení acidity.

Postupujeme-li však v řadě analogických kyselin (např. halogenovodíkových), pak může extrémní rozdíl elektronegativit znamenat naopak zvýšení pevnosti vazby. Z tohoto důvodu není HF nejsilnější kyselinou.

Svou roli v pořadí acidity také hraje schopnost molekul vázat se do větších celků pomocí vazeb vodíkovým můstkem (typické pro HF), případně stabilita a polarizovatelnost aniontu, který po odštěpení  $H^+$  vzniká. Z tohoto důvodu je ve skupině kovalentních hydridů nejsilnější kyselinou HI a nejslabší je amoniak (vůči vodě se chová jako slabá zásada)

Srovnání kyselosti kovalentních hydridů

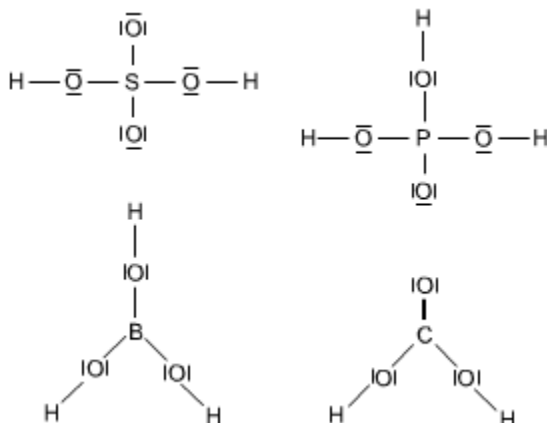


Řádové hodnoty disociačních konstant (do I. stupně) binárních a pseudobinárních kyselin (při 20 °C) ve vodě

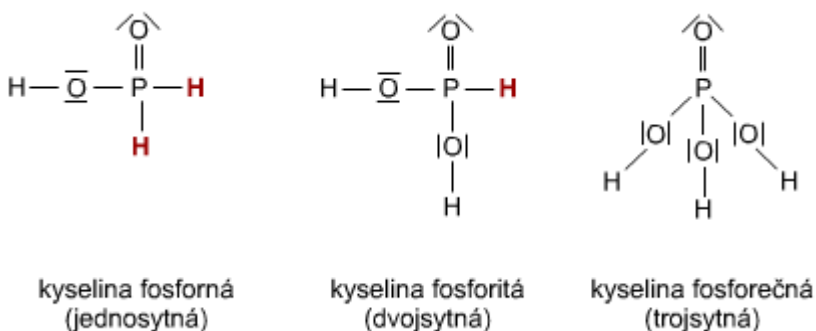
$H_2O$	$H_2S$	$H_2Se$	$H_2Te$	$HF$	$HCl$	$HBr$	$HI$	$H_2O_2$	$HCN$	$HNCO$
$10^{-14}$	$10^{-7}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$>1$	$>1$	$>1$	$10^{-12}$	$10^{-10}$	$10^{-4}$

## Kyslíkaté kyseliny $H_xM_yO_z$

Zde je příčinou kyselosti heterolytické štěpení vazby O-H. Kyselina je tím silnější, čím větší je její schopnost odštěpit „kyselý vodík“.

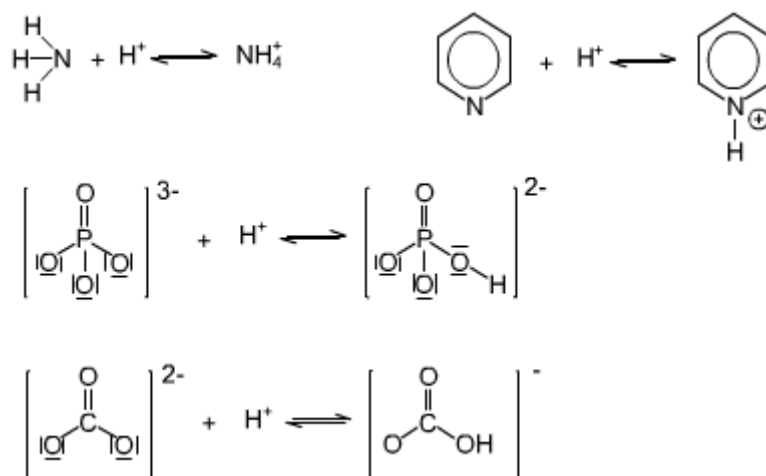


Jinak vázané atomy vodíku nejsou příčinou kyselosti látek:



## Bazicitá zásad

Příčina zásaditosti - spočívá ve schopnosti látek, které ve své molekule obsahují atom s volným elektronovým párem, přijmout částici H<sup>+</sup>.



Všechny anionty jsou ve větší či menší míře bazické. Jejich bazicitu můžeme posoudit na základě běžně uznávaného pravidla:

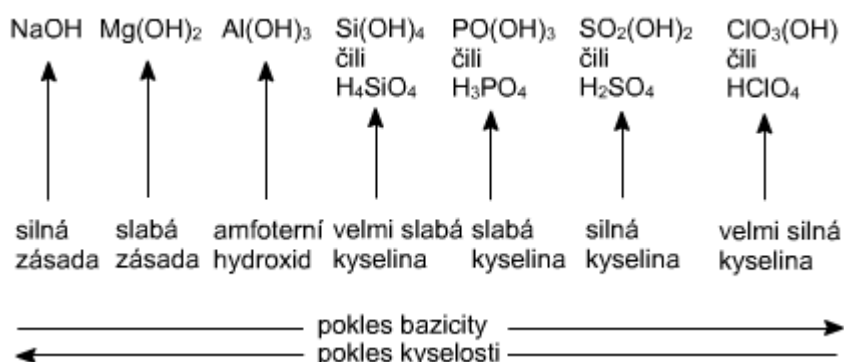


Čím je kyselina silnější, tím slabší zásadu po disociaci poskytuje.

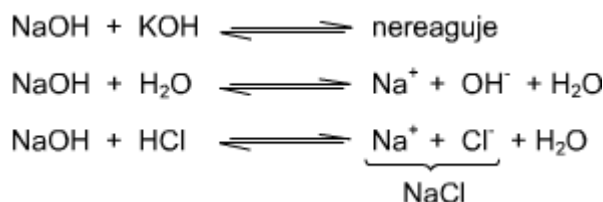
Použití tohoto pravidla je často velmi užitečné, neboť v síle kyselin se pak chemik lépe orientuje.

Pro běžné sloučeniny platí pro jejich bazicitu (resp. kyselosti na druhé straně) v souvislosti s jejich zařazením do periodického systému následující pravidla:

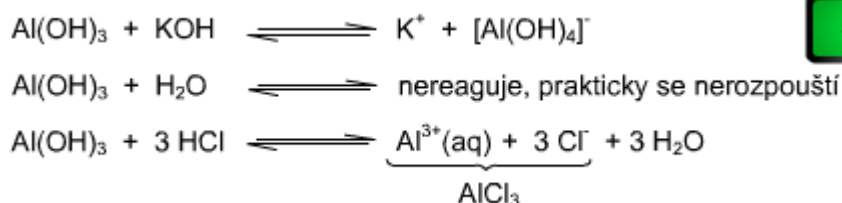
- hydroxidy a oxidy prvků v levé části periodického systému jsou silně bazické. Tyto látky produkují ve vodě anionty OH<sup>-</sup>. Tyto látky jsou obvykle velmi dobře rozpustné ve vodě a v kyselinách.
- při postupu v periodické tabulce doprava bazicita hydroxidů a oxidů klesá. Jedná se o látky, které mají zpravidla malou rozpustnost. Rozpustnost v kyselinách zůstává, objevuje se však i rozpustnost v roztocích silných zásad. O těchto látkách pak říkáme, že jsou amfoterní.
- zcela vpravo se nacházejí kyslíkaté kyseliny a kyselé oxidy prvků



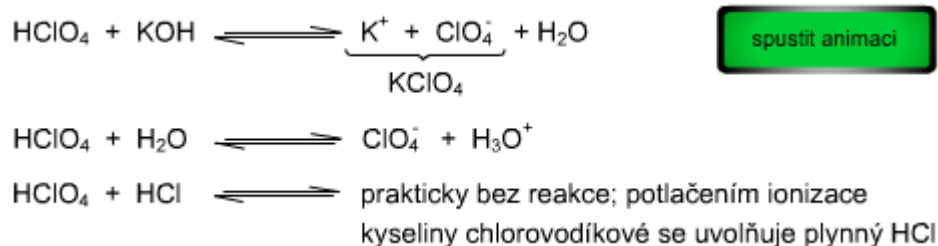
Chování silně bazické látky (např. NaOH):



Chování amfoterní látky (např. Al(OH)<sub>3</sub>):



Chování silně kyselé látky (např. HClO<sub>4</sub>):



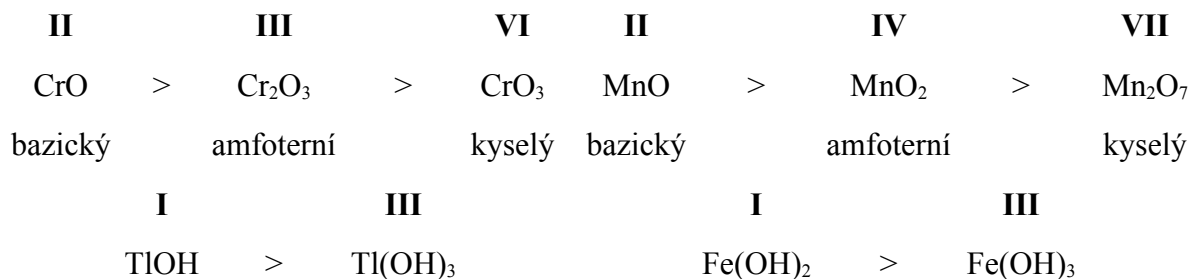
spustit animaci

Hydroxidy a oxidy téhož prvku v různých oxidačních stavech se od sebe liší acidobazickými vlastnostmi, proto platí např. tyto vztahy bazicit uvedených látek.

Bazicita hydroxidů ve skupině roste s rostoucím atomovým číslem prvku:



Hydroxid nebo oxid prvku v nižším oxidačním stavu je vždy bazičtější.

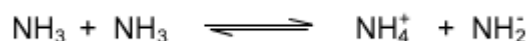


## 9.3 Solvotemie kyselin a zásad

Jde o obecnější přístup k výkladu kyselosti a bazicity látek (Guttman, Lindqvist, 1954), který předpokládá autoionizaci rozpouštědla. Solvokyselinou je potom taková látka, která zvyšuje v daném prostředí po interakci s rozpouštědlem koncentraci kationtů, které vznikly autoionizací rozpouštědla. Za solvozásadu je pak považována ta látka, která zvyšuje koncentraci aniontu vzniklého autoionizací rozpouštědla. Neutralizace je chápána jako reakce mezi solvokyselinou a solvozásadou, tedy i zpětná autoionizační reakce.

### 9.3.1 Kapalný amoniak (protické rozpouštědlo)

autoionizace rozpouštědla



Příklady ionizace kyseliny



Příklady ionizace zásady

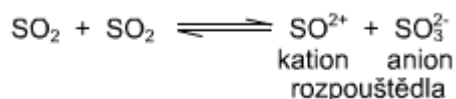


Příklady neutralizačního děje



### 9.3.2 Kapalný oxid siřičitý (aprotické rozpouštědlo)

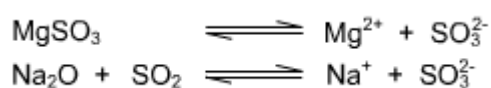
autoionizace rozpouštědla



Příklady ionizace kyseliny



Příklady ionizace zásady



Příklady neutralizačního děje



### 9.3.3 Voda (protické rozpouštědlo)

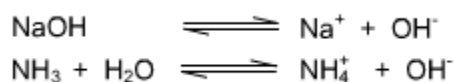
autoionizace rozpouštědla



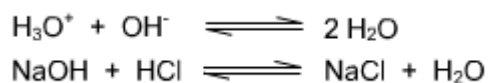
Příklady ionizace kyseliny



Příklady ionizace zásady



Příklady neutralizačního děje



Solvoteorie je aplikovatelná i na vodné roztoky.

## 9.4 Lewisova teorie kyselin a zásad

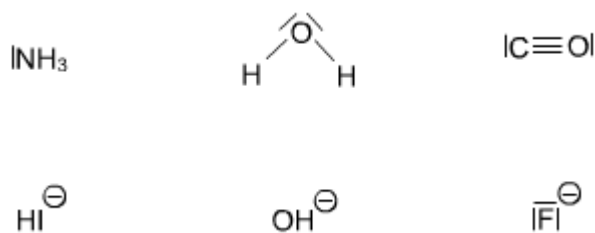
Tato teorie představuje velmi obecný přístup k pojmům acidity a bazicity.

Lewisova zásada je částice, která vlastní ve své struktuře atom s volným elektronovým párem, který je schopný vytvořit donor-akceptorovou vazbu s dalším atomem či částicí, která se pak nazývá Lewisovou kyselinou. Lewisovy zásady mají tedy nukleofilní charakter,

Lewisova kyselina je tedy částicí, která má možnost pomocí elektronového páru Lewisovy zásady vytvořit s ní donor-akceptorovou vazbu. Musí mít tedy ve své elektronové struktuře volný orbital. Lewisovy kyseliny jsou částicemi elektrofilními.

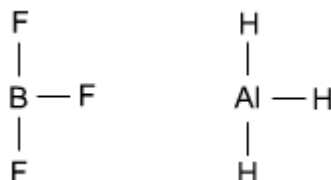


Příklady Lewisových zásad:

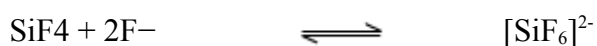
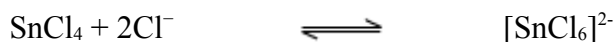


Příklady Lewisových kyselin:

- elektronově deficitní molekuly



- částice, které mohou zvýšit své koordinační číslo (např. při komplexotvorném ději)



- molekulové kationty:  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{SO}_2^{2+}$
- molekuly s násobnými vazbami:  $\text{N}=\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$
- kationty přechodných kovů:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ , aj.
- kationty nepřechodných prvků:  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$

Lewisova acidobazická teorie je tedy použitelná i pro procesy, v nichž vystupují částice bez protonů (taveniny, aprotická rozpouštědla). Lewisovy koncepce se často v chemii využívá při výkladu reakčních mechanismů.

## 9.5 Princip HSAB (Hard and Soft Acids and Bases)

Tento přístup k acidobazickým vlastnostem vyjadřuje obecnou tendenci látek spolu navzájem jakýmkoliv způsobem interagovat. V mnoha případech aplikace tohoto principu umožňuje pochopit interakce mezi částicemi, které by se daly jinak stěží vysvětlit.

### 9.5.1 Měkká báze

Částice, jejichž valenční elektrony jsou snadno polarizovatelné  $R_2S$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$ ,  $R_3P$ ,  $CN^-$ ,  $CO$ ,  $C_2H_4$ ,  $H^-$ ,  $R^-$ ;

### 9.5.2 Tvrdá báze

Částice s pevně vázanými valenčními elektrony  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ROH$ ,  $R_2O$ ,  $NH_3$ ,  $RNH_2$

### 9.5.3 Tvrdá kyselina

Částice obsahující malý elektronakceptorový a nesnadno deformovatelný atom s vysokým kladným nábojem:  $H^+$ ,  $Li^+$ , ...,  $Be^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , ...,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $BF_3$ ,  $Al(CH_3)_3$ ,  $Al_2Cl_6$ ;

### 9.5.4 Měkká kyselina

částice, která obsahuje velký elektronakceptorový atom s malým kladným nábojem, ev. bez náboje. Elektrony jsou ve snadno deformovatelných orbitalech:  $Pd^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $GaCl_3$ ,  $GaI_3$ ,  $B_2H_6$ ,  $RO^+$ ,  $RS^+$ , atomy kovů

### 9.5.5 Základy principu HSAB:

- tvrdé kyseliny dávají při koordinaci přednost tvrdým bazím
- měkké kyseliny se snaží koordinovat spíše k měkkým bazím

## 9.6 Hydrolýza solí

Pojem „hydrolýza“ zahrnuje obecně chemické reakce, které nastávají při styku substrátu s vodou a které mají charakter acidobazického děje (převod protonů).



Hydrolýza solí se týká těch solí, které jsou tvořeny neutralizačním dějem, kde vystupuje jeden (případně oba) z partnerů jako slabá kyselina nebo slabá zásada.

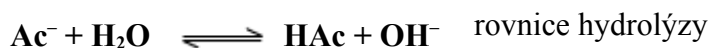
Soli slabých kyselin a silných zásad reagují v roztoku zásaditě.

Soli slabých zásad a silných kyselin reagují v roztoku kysele.

Tento jev je spojen se slučováním  $H^+$ , ev.  $OH^-$  s částicí, která pochází ze slabé kyseliny nebo zásady.

Příklad:





$$K = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-][\text{H}_2\text{O}]}$$

konstanta hydrolyzy

$$K_h = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

koncentrace vody je zahrnuta do  $K_h$

výraz rozšíříme o  $[\text{H}^+]$  obecně

pro pH platí výchozí vztah:

$$K_h = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-][\text{H}_2\text{O}]} \quad K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAc}}} \quad \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} = \frac{[\text{HAc}][\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

$$[\text{HAc}] = [\text{OH}^-] = x$$

$$[\text{Ac}^-] = c - x,$$

kde  $c$  je koncentrace soli ve vodném roztoku úbytek koncentrace soli v důsledku hydrolyzy lze vůči původní koncentraci soli zanedbat, a proto platí  $[\text{Ac}^-] \gg x$

$$c \cdot \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} = x^2 \quad c_{\text{OH}^-} = x = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a} \cdot c}$$

$$c_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{OH}^-}} \implies c_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} K_a}{c}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\log c - \log K_{\text{H}_2\text{O}} - \log K_a)$$

Pro  $\text{NH}_4\text{Cl}$  platí:

Vztah pro pH lze odvodit podobně jako v předchozím případě. Pro sůl slabé kyseliny i zásady ( $\text{NH}_4\text{Ac}$ ) platí:



obecně

$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+][\text{H}_2\text{O}]} \quad K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} \quad K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_b}$$

Vztah pro pH lze odvodit podobně jako v předchozím případě:

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} (\log K_{\text{H}_2\text{O}} - \log K_b + \log c)$$

Pro sůl slabé kyseliny i zásady (NH<sub>4</sub>Ac) platí:



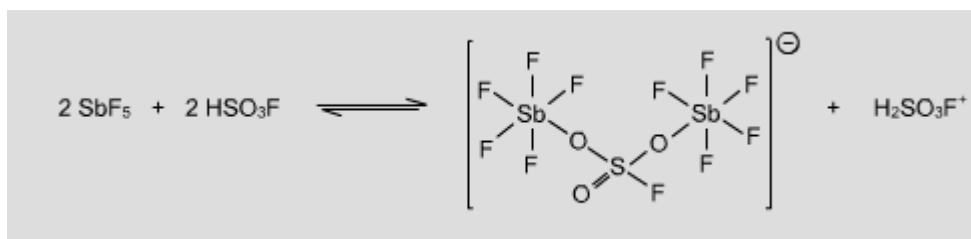
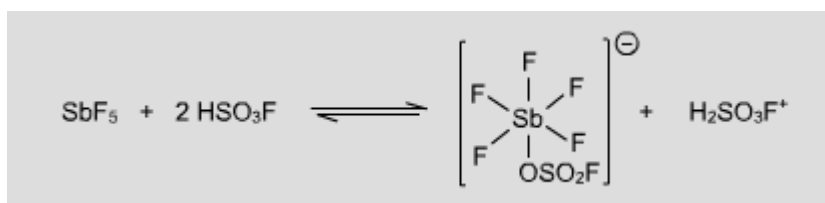
$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{HAc}]}{[\text{NH}_4^+][\text{Ac}^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}$$

$$K_h = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_a \cdot K_b} \implies c_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{K_v \cdot K_a}{K_b}} \implies \text{pH nezávisí na koncentraci soli}$$

## 9.7 Superkyselá prostředí

Jsou tvořena takovými směsmi látek, jejichž produkty se chovají jako velmi silné kyseliny. Je to mj. i důsledkem tvorby velmi objemného a stabilního aniontu. Takto vzniklé „superkyseliny“ (zde H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>F<sup>+</sup> – fluorosulfatacidium) jsou např. schopny odštěpit proton z prakticky „nebazických“ látek (alkany).

*Příklady superkyselých prostředí:*



Po přidání SO<sub>3</sub> vznikne ještě silnější superacidní prostředí:



Reakce s alkanem (probíhá na více reakčních centrech):



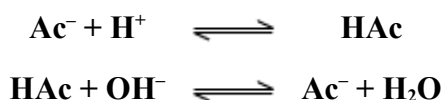


## 9.8 Tlumivé roztoky (pufry)

jsou směsi soli slabé kyseliny a této kyseliny (ev. soli slabé zásady a této zásady), které mají schopnost utlumovat výkyvy pH v důsledku přidání silné kyseliny nebo zásady.

Příklad:

směs HAc + NaAc



Z disociační rovnice pro HAc plyne:

$$c_{\text{H}^+} = \frac{K_a \cdot K_{\text{HAc}}}{c_{\text{Ac}^-}}$$

$$\text{pH} = -\log K_a + \log \frac{c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc}}}$$

Pro směs soli a kyseliny lze ztotožnit:

$c_{\text{Ac}^-} = c_{\text{soli}}$  (sůl úplně disociuje)

$\implies$  Hendersson-Hasselbachovy vztahy:

$c_{\text{HAc}} = c_{\text{A}}$  (kyselina nedisociuje)

$$\text{pH} = \underbrace{-\log K_a}_{\text{p} K_a} + \log \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{A}}}$$

$$\text{pH} = -\log \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{b}}} + \log \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{S}}}$$

Kapacita tlumivého roztoku charakterizuje odolnost pufry vůči změnám pH při přidávání kyselin nebo zásad. Nejvyšší kapacitu mají ekvimolárně namíchané pufry.

$\beta = \frac{d c}{d (\text{pH})}$  udává množství přidané kyseliny, které změní pH o jednotku