

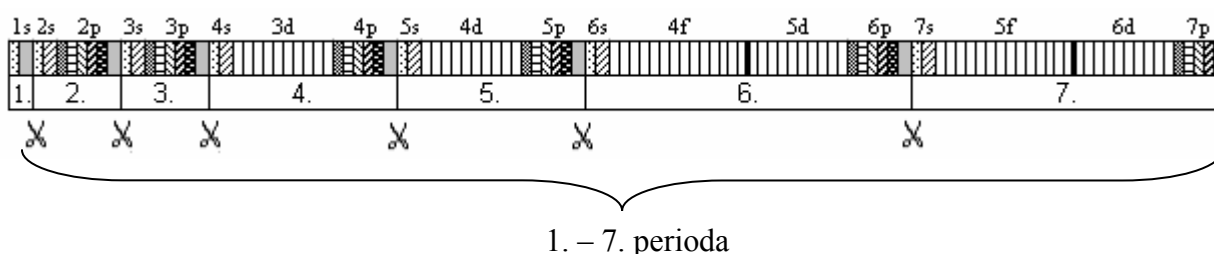
Periodický zákon, periodická tabulka, periodicitu chemických a fyzikálních vlastností prvků	2
Vlnově mechanický výklad chemické vazby	18
Molekulové orbitály	21
Víceatomové molekuly – teorie hybridizace	30
Lokalizace vazeb	37
Polarita kovalentních vazeb	43
Vlastnosti kovalentních sloučenin	51
Koordinační sloučeniny	56
Iontová vazba	79
Kovová vazba	99
Slabé vazebné interakce	107
Vodíková vazba (neboli tzv. vodíkové můstky)	111
Vazba v biopolymerech	114

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

Periodický zákon a periodická tabulka

Na periodické soustavě prvků je pozoruhodné, že vznikla již na konci 19. stol., tedy v době, kdy nebyla známa elektronová struktura atomu. Přesto, jak bylo řečeno ve stati o elektronové konfiguraci, je mezi elektronovou konfigurací a uspořádáním prvků v periodické soustavě prvků přímý vztah. Největší zásluhu na vytvoření periodické soustavy prvků mají současné nezávislé práce D. I. Mendělejeva a L. Meyera¹, přičemž Mendělejev dospěl k širšímu zobecnění a lepší formulaci periodického zákona.

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



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac															

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

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

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

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

	Skupina I.	Skupina II.	Skupina III.	Skupina IV.	Skupina V.	Skupina VI.	Skupina VII.	Skupina VIII.
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
5	(Cu=63)	Zn=65	=68	=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	?Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	=100	Ru=104, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	?Di=138	?Ce=140	-	-	-	- - - -
9	(-)	-	-	-	-	-	-	
10	-	-	?Er=178	?La=180	Ta=182	W=184	-	Os=195, Ir=197, Pt=198, Au=199
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	-	-	
12	-	-	-	Th=231	-	U=240	-	- - - -

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

Vlastnosti prvků jsou periodickou funkcí jejich protonového čísla.

Mendělejevovo a dnešní uspořádání se liší ve vzájemném uspořádání prvků Co a Ni, Ar a K a Th a Pa. Tyto prvky byly prohozeny. Mendělejev si byl vědom pouze jedné výjimky, kterou byla vzájemná poloha Te a I. (Ty umístil tak, jak jsou řazeny dnes, přesně to odpovídalo jeho vlastní formulaci periodického zákona.)

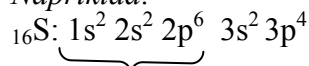
Periodicita vlastností prvků je důsledkem elektronové struktury atomového obalu, přičemž pro vlastnosti prvků jsou rozhodující tzv. **valenční elektrony**.

Doplňk k výkladu o AO a konfiguraci:

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

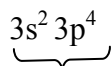
valenční elektrony = ty elektrony, které přibývají nad konfiguraci nejbližšího předchozího vzácného plynu.

Například:



[Ne]

core



valenční elektrony

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

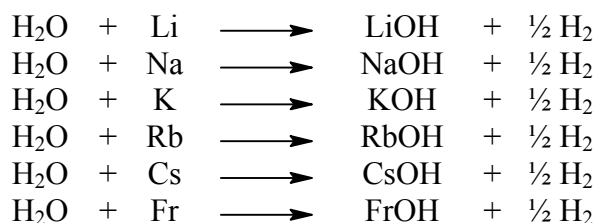
Například:

a)

	core	valenční elektrony	skupina
${}^3\text{Li}$	[He]	$2s^1$	1
${}^{11}\text{Na}$	[Ne]	$3s^1$	1
${}^{19}\text{K}$	[Ar]	$4s^1$	1
${}^{37}\text{Rb}$	[Kr]	$5s^1$	1
${}^{55}\text{Cs}$	[Xe]	$6s^1$	1
${}^{87}\text{Fr}$	[Rn]	$7s^1$	1
		obecně ns^1	

Všem těmto prvkům (alkalické kovy) je společná snaha zbavit se jednoho valenčního elektronu. (pravidla pro stabilní konfiguraci viz str.) Proto snadno vytvářejí jednomocné kationty.

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



b)

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

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

Členění periodické tabulky prvků

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

číslo skupiny
(sloupec = skupina)

číslo periody
(řádek = perioda)

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

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

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

V **periodě** se zaplňují orbitály ležící v energetickém rozmezí ns-np (kde **n** je číslo periody a současně hodnota hlavního kvantového čísla) obsazené elektronové vrstvy s nejvyšší energií. Tím je určen počet prvků v každé periodě. Každá perioda končí vzácným plynem se stabilní elektronovou konfigurací valenční sféry ns^2np^6 .

Počet prvků v periodách periodické tabulky

Perioda	Zaplňované AO	Počet prvků	Označení periody
1	1s □	2	základní
2	2s □	8	krátká
3	3s □	8	
4	4s 3d □ □ □ □ □ □	18	dlouhá
5	5s 4d □ □ □ □ □ □	18	

6 včetně lanthanoidů	6s	5d	4f	6p	32	velká
7 včetně aktinoidů	7s	6d	5f	7p		

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

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

Tab.1 Schématické znázornění periodické tabulky

Číslo skupiny

Starší značení skupin

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1																		
2																		
3																		
4																		
5																		
6																		
7																		

Číslo periody

val. orbitály ns, (n - 2)f	lanthanoidy aktinoidy	vnitřně přechodné prvky f prvky
----------------------------	--------------------------	------------------------------------

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

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

triáda železa: Fe – Co – Ni

lehké platinové kovy: Ru – Rh – Pd

těžké platinové kovy: Os – Ir – Pt .

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

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

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

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

Prvky	Valenční orbitály
s	ns^{1-2}
p	$ns^2 np^{1-6}$, resp. $ns^2 (n-1)d^{10} np^{1-6}$, resp. $ns^2 (n-2)f^{14} (n-1)d^{10} np^{1-6}$
d	$ns^2 (n-1)d^{1-10}$, resp. $ns^2 (n-2)f^{14} (n-1)d^{1-10}$
f	$ns^2 (n-2)f^{1-14}$

Mezi chemiky se pro některé skupiny prvků vžily názvy, zejména:

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

Konkrétní prvky náležející do těchto skupin, včetně jejich umístění v periodické tabulce viz.

a: , b:

Poznámka:

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

a:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIII			Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Db	Jl	Rf	Bh	Hn	Mt									

lanthanoidy:

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

aktinoidy:

Značení	Skupiny prvků
<i>písmo</i>	alkalické kovy (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)
<i>písmo</i>	kovy alkalických zemin (Ca, Sr, Ba, Ra)
<i>písmo</i>	triely (B, Al, Ga, In, Tl)
<i>písmo</i>	tetrelly (C, Si, Ge, Sn, Pb)

Značení	Skupiny prvků
<i>písmo</i>	pentely (N, P, As, Sb, Bi)
<i>písmo</i>	chalkogeny (O, S, Se, Te, Po)
<i>písmo</i>	halogeny (F, Cl, Br, I, At)
<i>písmo</i>	vzácné plyny (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)

b:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIII			IB	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc				Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Db	Jl	Rf	Bh	Hn	Mt									

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

Značení	Skupiny prvků
	transurany (prvky následující za uranem)
<i>písmeno</i>	lanthanoidy (Ce až Lu)
písmo	aktinoidy (Th až Lr)
	prvky vzácných zemin (Sc, Y, La, Ce až Lu)

Značení	Skupiny prvků
	triáda železa (Fe, Co, Ni)
	lehké platinové kovy (Ru, Rh, Pd)
	těžké platinové kovy (Os, Ir, Pt)

Periodicita chemických a fyzikálních vlastností prvků

Mezi strukturou elektronového obalu a chemickými a fyzikálními vlastnostmi prvků je řada souvislostí,* protože podobné chemické chování je dáno podobným uspořádáním vnějších (valenčních) elektronových vrstev.

Příklady:

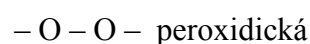
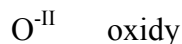
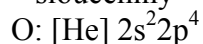
a, b viz [str.2 dát odkaz](#)

c) podobnost v 16. skupině

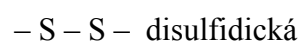
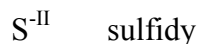
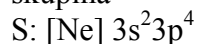
stejně nejčastější ox. č. - II u všech tří prvků

analogické

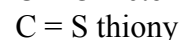
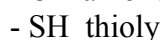
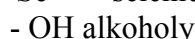
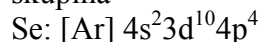
sloučeniny



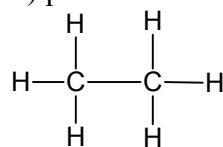
skupina



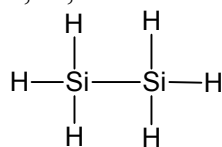
skupina



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



ethan



disilan

- uhlík a křemík mají schopnost řetězit se

Příklady souvislosti mezi strukturou elektronového obalu a chemickými a fyzikálními vlastnostmi prvků:

* Historicky byla napřed známa periodicitu chemických a fyzikálních vlastností prvků a teprve na základě těchto vlastností bylo vyvozeno rozmístění elektronů v obalu a jeho význam. Dodatečně pak bylo zjištěno, že tyto vlastnosti souvisí s elektronovou konfigurací. Skutečná souvislost je obrácená: fyzikální i chemické vlastnosti prvků přímo vyplývají z elektronové konfigurace u struktur jádra (např. radioaktivita).

Na: [Ne] 3s¹prudce reaktivní, snaží se přejít na [Ne] ([He] 2s²2p⁶), tedy Na⁺
 Na⁺: [Ne]málo reaktivní
 F: [He] 2s²2p⁵prudce reaktivní, snaží se přejít na [Ne] ([He] 2s²2p⁶), tedy F⁻
 F⁻: [Ne].....málo reaktivní

Primární a sekundární periodicitu

Periodicitu vlastností prvků rozlišujeme na:

- primární – odvozená od vzácných plynů (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) – mají konfiguraci elektronového oktetu ns²np⁶ (Obr. 1)
- sekundární – odvozená od tzv. pseudovzácných plynů:
 Ni, Pd, Pt: mají konfiguraci elektronové osmnáctky (Obr. 2)
 Zn, Cd, Hg: mají konfiguraci elektronové dvacítky (Obr. 3)

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

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

Obr. 1

Viz primární periodicitu.

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

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

Obr. 2

Elektronová osmnáctka

Ni, Pd, Pt

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

Například:

elektronová konfigurace Ni

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

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

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

Obr. 3

Elektronová dvacítká

Zn, Cd, Hg

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

Například:

elektronová konfigurace Zn

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

Všechny tři vlivy třech stabilních konfigurací (vzácných i obojích pseudovzácných plynů, u vzácných toho předchozího i toho následujícího) se projevují současně, takže prvky 13.-17. skupiny mohou mít celou řadu oxidačních čísel.

Příklady:

Br: Br⁻ [Kr]

Br^V [Zn]

Br^{VII} [Ni]

Te: Te^{-II} [Xe]

Te^{IV} [Cd]

Te^{VI} [Pd]

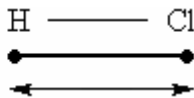
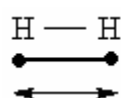
Periodicita fyzikálně-chemických vlastností prvků

Atomové a iontové poloměry

K některým účelům se používá kuličkový model atomu – atom si v tomto modelu představujeme jako kouli; jádro atomu je středem této koule, rozměry atomu jsou rovny rozměrům této koule. Pokud jde o představu o tvaru a rozměrech atomu, je tento model velmi nepřesný až nepřijatelný. Ve výuce chemie na základní a střední škole se hovoří o průměru jádra a o průměru celého atomu. Představa, že průměr atomu je průměrem koule nahrazující

atom je zcela nesprávná. Podle vlnově mechanického modelu se elektrony v elektronovém obalu nacházejí v orbitalech, které ovšem nemají definovaný okraj. Elektronová hustota je v blízkosti jádra větší a s rostoucí vzdáleností od jádra klesá, ne však až na nulovou hodnotu. „Okraj“ atomových orbitalů je definován pomocí zvolené pravděpodobnosti výskytu elektronu v daném orbitalu. Ta se ovšem může v různých odborných studiích a kvantově-chemických výpočtech lišit (90%, 95%, 99%). Podle volby pravděpodobnosti se pak liší rozměry atomových orbitalů; na volbě pravděpodobnosti by proto závisely i rozměry atomu, což ovšem je logický nesmysl.

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



$$l_{\text{H-H}} = 2r \Rightarrow r_{\text{H}} = \frac{l_{\text{H-H}}}{2}$$

$$l_{\text{H-Cl}} = r_{\text{H}} + r_{\text{Cl}} \Rightarrow r_{\text{Cl}} = l_{\text{H-Cl}} - r_{\text{H}} = l_{\text{H-Cl}} - \frac{l_{\text{H-H}}}{2}$$

Atomový poloměr má periodickou závislost na protonovém čísle. Se stoupajícím protonovým číslem ve skupinách klesá a v periodách roste.

Kovové poloměry (udané v pm)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	${}^1_1\text{H}$																	${}^2_2\text{He}$
2	${}^3_3\text{Li}$ 157	${}^4_4\text{Be}$ 112											${}^5_5\text{B}$	${}^6_6\text{C}$	${}^7_7\text{N}$	${}^8_8\text{O}$	${}^9_9\text{F}$	${}^{10}_{10}\text{Ne}$
3	${}^{11}_{11}\text{Na}$ 191	${}^{12}_{12}\text{Mg}$ 160											${}^{13}_{13}\text{Al}$ 143	${}^{14}_{14}\text{Si}$	${}^{15}_{15}\text{P}$	${}^{16}_{16}\text{S}$	${}^{17}_{17}\text{Cl}$	${}^{18}_{18}\text{Ar}$
4	${}^{19}_{19}\text{K}$ 235	${}^{20}_{20}\text{Ca}$ 197	${}^{21}_{21}\text{Sc}$ 164	${}^{22}_{22}\text{Ti}$ 147	${}^{23}_{23}\text{V}$ 135	${}^{24}_{24}\text{Cr}$ 129	${}^{25}_{25}\text{Mn}$ 127	${}^{26}_{26}\text{Fe}$ 126	${}^{27}_{27}\text{Co}$ 125	${}^{28}_{28}\text{Ni}$ 125	${}^{29}_{29}\text{Cu}$ 128	${}^{30}_{30}\text{Zn}$ 137	${}^{31}_{31}\text{Ga}$ 153	${}^{32}_{32}\text{Ge}$	${}^{33}_{33}\text{As}$	${}^{34}_{34}\text{Se}$	${}^{35}_{35}\text{Br}$	${}^{36}_{36}\text{Kr}$
5	${}^{37}_{37}\text{Rb}$ 250	${}^{38}_{38}\text{Sr}$ 215	${}^{39}_{39}\text{Y}$ 182	${}^{40}_{40}\text{Zr}$ 160	${}^{41}_{41}\text{Nb}$ 147	${}^{42}_{42}\text{Mo}$ 140	${}^{43}_{43}\text{Tc}$ 135	${}^{44}_{44}\text{Ru}$ 134	${}^{45}_{45}\text{Rh}$ 134	${}^{46}_{46}\text{Pd}$ 137	${}^{47}_{47}\text{Ag}$ 144	${}^{48}_{48}\text{Cd}$ 152	${}^{49}_{49}\text{In}$ 167	${}^{50}_{50}\text{Sn}$ 158	${}^{51}_{51}\text{Sb}$	${}^{52}_{52}\text{Te}$	${}^{53}_{53}\text{I}$	${}^{54}_{54}\text{Xe}$
6	${}^{55}_{55}\text{Cs}$ 272	${}^{56}_{56}\text{Ba}$ 224	${}^{57}_{57}\text{La}$ 172	${}^{72}_{72}\text{Hf}$ 159	${}^{73}_{73}\text{Ta}$ 147	${}^{74}_{74}\text{W}$ 141	${}^{75}_{75}\text{Re}$ 137	${}^{76}_{76}\text{Os}$ 137	${}^{77}_{77}\text{Ir}$ 136	${}^{78}_{78}\text{Pt}$ 139	${}^{79}_{79}\text{Au}$ 144	${}^{80}_{80}\text{Hg}$ 155	${}^{81}_{81}\text{Tl}$ 171	${}^{82}_{82}\text{Pb}$ 175	${}^{83}_{83}\text{Bi}$ 182	${}^{84}_{84}\text{Po}$	${}^{85}_{85}\text{At}$	${}^{86}_{86}\text{Rn}$
7	${}^{87}_{87}\text{Fr}$	${}^{88}_{88}\text{Ra}$	${}^{89}_{89}\text{Ac}$															

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

Kovalentní poloměry nekovů (udané v pm)

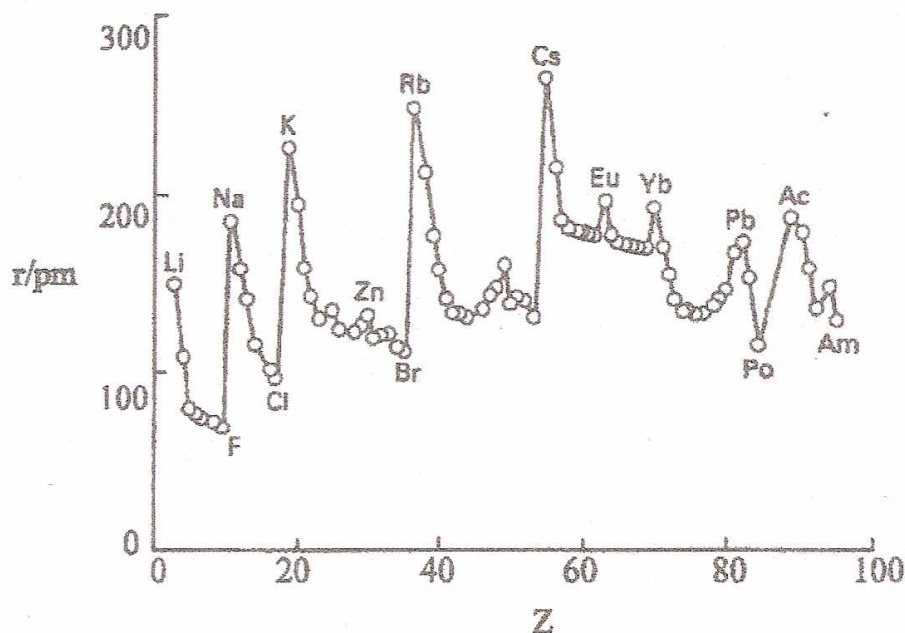
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	₁ H																	₂ He
*	37																	
**																		

2	₃ Li	₄ Be											₅ B	₆ C	₇ N	₈ O	₉ F	₁₀ Ne
*													88	77	74	66	64	
**														67	100	107		
***														60	93			
3	₁₁ Na	₁₂ Mg											₁₃ Al	₁₄ Si	₁₅ P	₁₆ S	₁₇ Cl	₁₈ Ar
*														118	110	104	99	
**														107				
***														100				
4	₁₉ K	₂₀ Ca	₂₁ Sc	₂₂ Ti	₂₃ V	₂₄ Cr	₂₅ Mn	₂₆ Fe	₂₇ Co	₂₈ Ni	₂₉ Cu	₃₀ Zn	₃₁ Ga	₃₂ Ge	₃₃ As	₃₄ Se	₃₅ Br	₃₆ Kr
*														122	121	104	114	
**															57			
***															51			
5	₃₇ Rb	₃₈ Sr	₃₉ Y	₄₀ Zr	₄₁ Nb	₄₂ Mo	₄₃ Tc	₄₄ Ru	₄₅ Rh	₄₆ Pd	₄₇ Ag	₄₈ Cd	₄₉ In	₅₀ Sn	₅₁ Sb	₅₂ Te	₅₃ I	₅₄ Xe
*														140	141	137	133	
**														60	94			
***														54	87			
6	₅₅ Cs	₅₆ Ba	₅₇ La	₇₂ Hf	₇₃ Ta	₇₄ W	₇₅ Re	₇₆ Os	₇₇ Ir	₇₈ Pt	₇₉ Au	₈₀ Hg	₈₁ Tl	₈₂ Pb	₈₃ Bi	₈₄ Po	₈₅ At	₈₆ Rn
*																		
**																		

7	₈₇ Fr	₈₈ Ra	₈₉ Ac															

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

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


 Obr. 4: Závislost atomového poloměru r na protonovém čísle Z

Poznámka:

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

Iontové poloměry vybraných prvků (udané v pm)

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

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

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

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

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

Periodicita ionizační energie a elektronové afinity

Ionizační energie (definice viz. **Bára**)

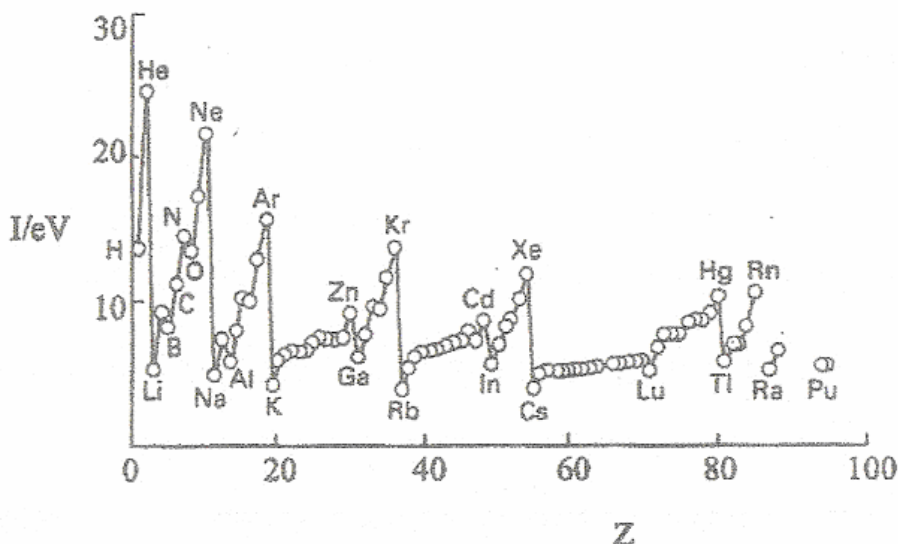
Ionizační energie má výrazně periodickou závislost na protonovém čísle. Se stoupajícím protonovým číslem ve skupinách klesá a v periodách roste.

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

Hodnoty první ionizační energie prvků hlavních skupin (udáno v jednotkách eV)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	${}_1\text{H}$ 13,60																	${}_2\text{He}$ 24,58
2	${}_3\text{Li}$ 5,39	${}_4\text{Be}$ 9,32											${}_5\text{B}$ 8,30	${}_6\text{C}$ 11,26	${}_7\text{N}$ 14,54	${}_8\text{O}$ 13,61	${}_9\text{F}$ 17,42	${}_{10}\text{Ne}$ 21,56
3	${}_{11}\text{Na}$ 5,14	${}_{12}\text{Mg}$ 7,64											${}_{13}\text{Al}$ 5,98	${}_{14}\text{Si}$ 8,15	${}_{15}\text{P}$ 11,00	${}_{16}\text{S}$ 10,36	${}_{17}\text{Cl}$ 13,01	${}_{18}\text{Ar}$ 15,76
4	${}_{19}\text{K}$ 4,34	${}_{20}\text{Ca}$ 6,11											${}_{31}\text{Ga}$ 6,00	${}_{32}\text{Ge}$ 8,13	${}_{33}\text{As}$ 10,00	${}_{34}\text{Se}$ 9,75	${}_{35}\text{Br}$ 11,84	${}_{36}\text{Kr}$ 14,00
5	${}_{37}\text{Rb}$ 4,18	${}_{38}\text{Sr}$ 5,69											${}_{49}\text{In}$ 5,79	${}_{50}\text{Sn}$ 7,33	${}_{51}\text{Sb}$ 8,64	${}_{52}\text{Te}$ 9,01	${}_{53}\text{I}$ 10,44	${}_{54}\text{Xe}$ 12,13
6	${}_{55}\text{Cs}$ 3,80	${}_{56}\text{Ba}$ 5,21											${}_{81}\text{Tl}$ 6,11	${}_{82}\text{Pb}$ 7,42	${}_{83}\text{Bi}$ 8,00			${}_{86}\text{Rn}$ 10,74
7	${}_{87}\text{Fr}$	${}_{88}\text{Ra}$	${}_{89}\text{Ac}$															

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



Obr. 5: Závislost první ionizační energie I na protonovém čísle Z

Elektronová afinita (definice viz. [Bára](#))

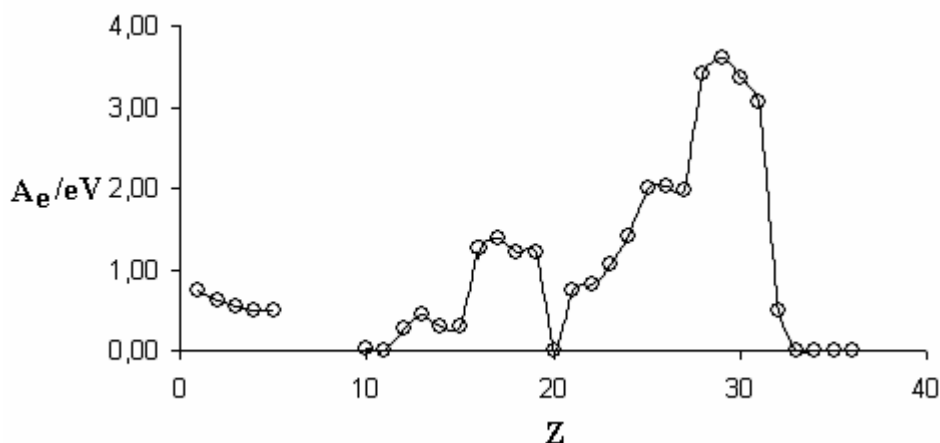
Elektronová afinita se periodicky mění stejně jako ionizační energie.

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

Elektronová afinita A_e prvků hlavních skupin (udáno v eV)

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

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



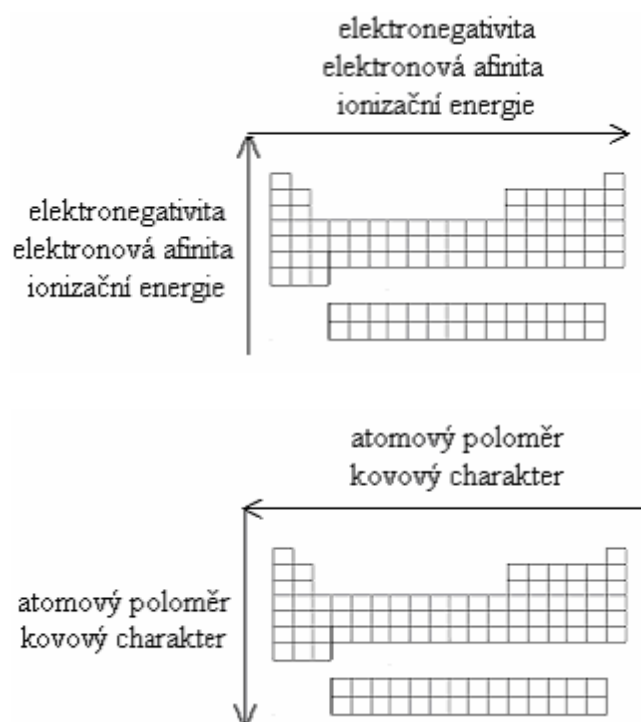
Obr. 6: Závislost elektronové afinity A_e na protonovém čísle

Periodicita elektronegativity (definice viz. [Bára](#))

Paulingova stupnice vychází z hodnot vazebných energií.

Z Mullikenovy (definice viz. [Bára](#)) definice elektronegativity a z periodicity první ionizační energie a elektronové afinity vyplývá, že periodicita elektronegativity je stejná jako periodicita první ionizační energie a elektronové afinity v periodách ve směru zleva doprava se elektronegativity zvyšuje, ve skupinách klesá s rostoucím protonovým číslem.

Atomové charakteristiky v rámci periodického systému



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

Periodicita oxidačních čísel

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

Použité a doporučené informační zdroje:

Přednášky

Přehled středoškolské chemie

Vlnově mechanický výklad chemické vazby

Chemická vazba

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

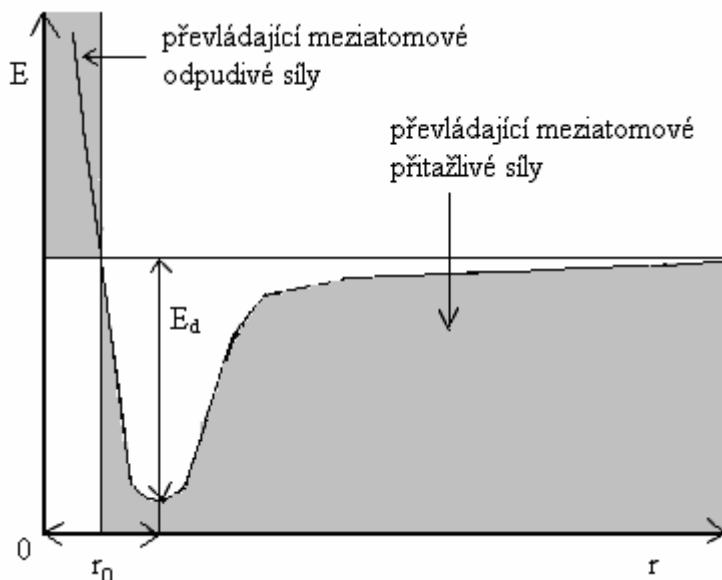
Definice chemické vazby: **Chemická vazba je specifický typ interakce mezi částicemi, při jejímž vzniku dochází ke snížení energie systému.** Soustava (systém) je nejstabilnější, má-li nejmenší možnou energii.

Předpoklady vzniku chemické vazby

Má-li vzniknout chemická vazba, musí se nejprve atomy přiblížit na vzdálenost interakce (vzdálenost, kdy na sebe začnou působit). Při tomto přiblížení (které je realizováno srážkou dvou atomů) dojde k částečnému průniku a následně spojení jejich atomových orbitalů, přičemž se uvolní energie.

Atomy však v okamžiku srážky musí mít některé valenční orbitály obsazené nespárovanými elektrony s opačným spinem. Při vzniku vazby dochází spárováním těchto elektronů (každý z jednoho atomu) ke vzniku vazebného elektronového páru.

Mají-li elektrony stejný spin nebo jsou-li atomy v okamžiku srážky nevhodně orientované, vazba nevznikne.



Obr. 1: Vzájemné silové působení dvou atomů v závislosti na meziatomové vzdálenosti.

E potenciální energie soustavy dvou atomů
 r vzdálenost atomů (měří se jako vzdálenost jejich jader)
 E_d vazebná energie (disociační energie)
 r_0 délka chemické vazby (vzdálenost jader vázaných atomů)

Vazebná energie

Je to energie uvolněná při vzniku chemické vazby, udává se v jednotkách eV ($1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$). Tzv. *molární vazebná energie* (energie, která se uvolní při vzniku 1 mol vazeb) se obvykle udává v jednotkách kJ mol^{-1} .

Disociační energie

Je to energie potřebná na rozštěpení vazby, udává se v jednotkách eV. Tzv. *molární disociační energie* se obvykle udává v jednotkách kJ mol^{-1} . Je stejně velká (včetně znaménka) jako energie, která se uvolní při vzniku těžší vazby (tzv. *vazebná energie*, resp. *molární vazebná energie*).

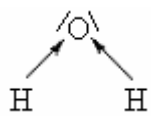
Délka vazby

Je to vzdálenost středů vázaných atomů (měří se jako vzdálenost jader atomů, neboť jádro je ve srovnání s celým atomem velmi malé, zato však velmi snadno experimentálně lokalizovatelné – např. pomocí difrakce rentgenového záření na krystalu zkoumané látky, nebo pomocí IR-rotační spektroskopie^{*}. Délky vazeb jsou řádově $1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Pro tuto vzdálenost byla zavedena a dříve se používala zvláštní jednotka: $1 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$ (čti angström). Dnes se již tato jednotka nemá používat.

Přesněji řečeno, tzv. délka vazby je průměrná vzdálenost jader vázaných atomů; jádra vázaných atomů se ve skutečnosti rychle k sobě přibližují a zase se vzdalují, dochází k tzv. vibracím vazby^{**}. Za délku vazby pak pokládáme střední hodnotu mezijaderné vzdálenosti.

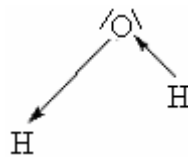
Příklady vibrací v molekule vody:

a)



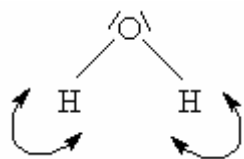
Obě vazby se současně zkracují a prodlužují.

b)



Jedna vazba se zkracuje a druhá se v témže okamžiku prodlužuje (a naopak).

c)



Mění se vazebný úhel (jako při stříhání nůžkami).

^{*} Obě metody budou probrány v rámci předmětu Fyzikální chemie.

^{**} Více o vibracích a vibračních spektrech viz předmět Fyzikální chemie.

Použité a doporučené informační zdroje:
Přednášky

Molekulové orbitály

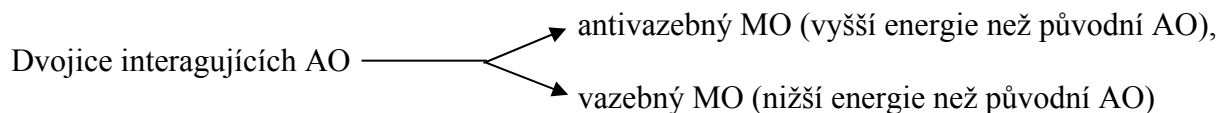
Molekulový orbital je oblast v prostoru mezi dvěma atomy, kde je velká elektronová hustota. Vzniká překryvem a interakcí atomových orbitalů. Překrývá se a interaguje vždy dvojice atomových orbitalů, přičemž vzniká dvojice molekulových orbitalů. Z nich jeden má energii nižší než oba původní atomové orbitály,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

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

Pro obsazování molekulových orbitalů elektrony platí stejná pravidla jako pro obsazování atomových orbitalů. Podle výstavbového principu se nejprve obsadí molekulový orbital s nižší energií (vazebný) a teprve potom molekulový orbital s vyšší energií (antivazebný). Dále platí Pauliho princip (v každém orbitalu mohou být nanejvýš dva elektrony a ty musejí mít opačný spin) a Hundovo pravidlo (ve skupině degenerovaných orbitalů se nejprve obsadí každý jedním elektronem se shodným spinem a teprve pak začnou vznikat elektronové páry).

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

AOatomové orbitály
 HAOhybridizované atomové orbitály
 MOmolekulové orbitály.



Orbitály a vazby σ a π

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

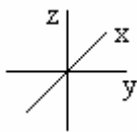
Vznik vazby σ je podmíněn obsazením vazebného molekulového orbitalu σ , tj. takového, který má velkou elektronovou hustotu na spojnici jader vázaných atomů. Může se jednat o orbitály σ_s , σ_{sp} , σ_p (viz obrázky níže). Může vzniknout kombinací dvou orbitalů s nebo kombinací dvou orbitalů p , nebo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

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

Tvary MO v dvouatomových molekulách

Poznámka: Černá tečka uvnitř orbitalů znázorňuje atomové jádro. Označení orbitalů odpovídá

volbě souřadnicového systému:



	interagující AO	výsledné MO
rostoucí energie ↑ E	 s + s	 σ_s^* antivazebný σ_s^b vazebný
rostoucí energie ↑ E	 s + p_y	 σ_{sy}^* antivazebný σ_{sy}^b vazebný
rostoucí energie ↑ E	 $P_y + p_y$	 σ_y^* antivazebný σ_y^b vazebný
rostoucí energie ↑ E	 $P_z + p_z$	 π_z^* antivazebný π_z^b vazebný
rostoucí energie ↑ E	 $P_x + p_x$	 π_x^* antivazebný π_x^b vazebný
rostoucí energie ↑ E	 $d_{z^2} + d_{z^2}$	 $\sigma_{z^2}^*$ antivazebný $\sigma_{z^2}^b$ vazebný
rostoucí energie ↑ E	 $p_x + d_{xz}$	 $\pi_{x,xz}^*$ antivazebný $\pi_{x,xz}^b$ vazebný
rostoucí energie ↑ E	 $d_{xz} + d_{xz}$	 π_{xz}^* antivazebný π_{xz}^b vazebný

Jednoduchá, dvojná a trojná vazba

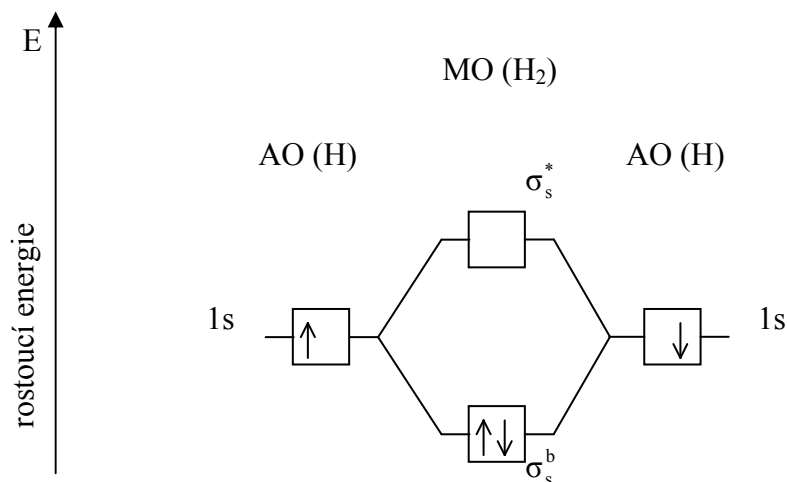
Kovalentní vazba zprostředkovaná jedním elektronovým párem je vazba jednoduchá. Je téměř vždy vazbou σ (vzácnou výjimkou je např. molekula B_2 existující jen za vysokých teplot, v níž je nutno předpokládat jednoduchou vazbu π). Dvojně vazby se účastní dva elektronové páry a je zpravidla složena z vazby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

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

Diagramy MO

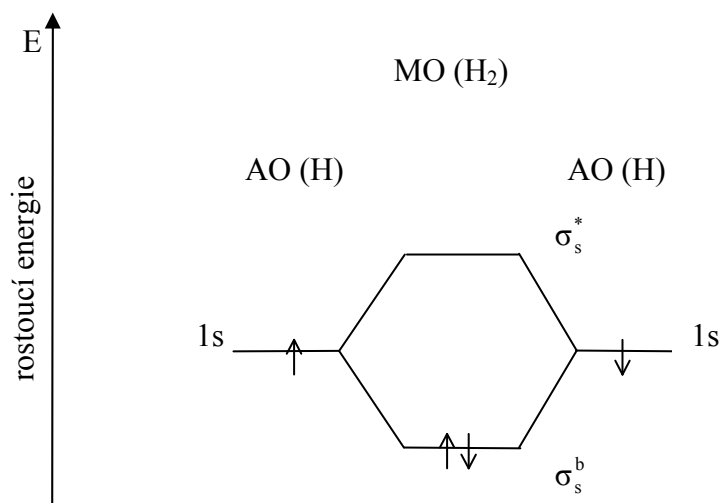
Pomocí diagramů MO se znázorňuje vznik molekulových orbitalů z atomových orbitalů. Vodorovné čáry v tomto diagramu znázorňují energetické hladiny. Hladiny vlevo a vpravo odpovídají energiím samostatných atomových orbitalů, hladiny uprostřed reprezentují energii vazebného molekulového orbitalu (dole)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

Pro příklad uveďme diagram MO molekuly H_2 :



Obr. 1: Diagram MO molekuly H_2 znázorněný pomocí rámečků.

Někdy se místo rámečků zakreslují jen energetické hladiny. Diagram MO pro molekulu H_2 pak vypadá takto:



Obr. 2: Diagram MO molekuly H_2 znázorněný pomocí energetických hladin.

Řád a délka vazby dvouatomových molekul

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

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

Příklad:

Souvislost mezi násobností, řádem, energií a délkou vazby pro vazbu mezi atomy uhlíku.

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

Řád vazby vypočteme podle vztahu:

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

n_{vaz} počet elektronů ve vazebných MO

n_{antivaz} počet elektronů v antivazebných MO.

** 1 Å = 10^{-10} m (jednotka označená Å se nazývá angström).

Příklad:

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

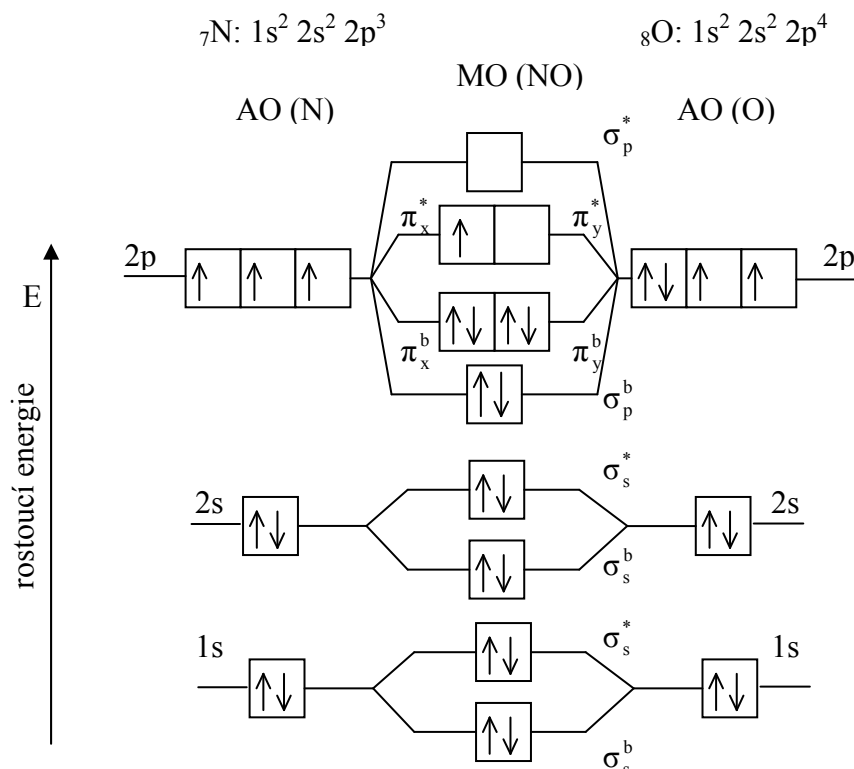
Úkol budeme řešit pomocí diagramu MO.

Postup konstrukce diagramu MO:

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

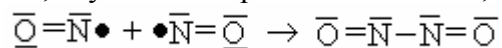
Řešení zadaného úkolu ze str. 22:

Diagram MO molekuly u oxidu dusnatého NO:



$$\text{řád vazby} = \frac{n_{\text{vaz}} - n_{\text{antivaz}}}{2} = \frac{10 - 5}{2} = 2,5$$

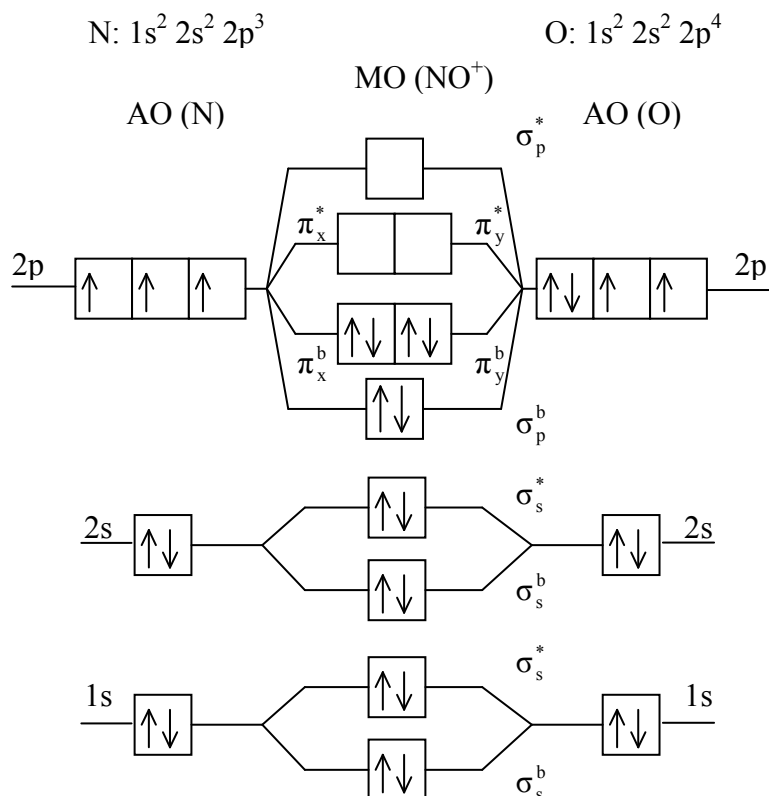
Polovinový řád vazby signalizuje přítomnost jednoho nespárovaného elektronu v molekule. Částice s nespárovanými elektrony (tzn. radikály) jsou vysoce reaktivní. Reagují tak, aby došlo ke spárování elektronů, např. tvorbou dimerů:



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

Diagram MO pro kation NO^+ :

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



$$\text{řád vazby} = \frac{n_{\text{vaz}} - n_{\text{antivaz}}}{2} = \frac{10 - 4}{2} = 3$$

Zjistili jsme, že řád vazby (NO^+) je větší než řád vazby (NO). Z toho plyne (s využitím pravidel uvedených na str. 22):

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

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

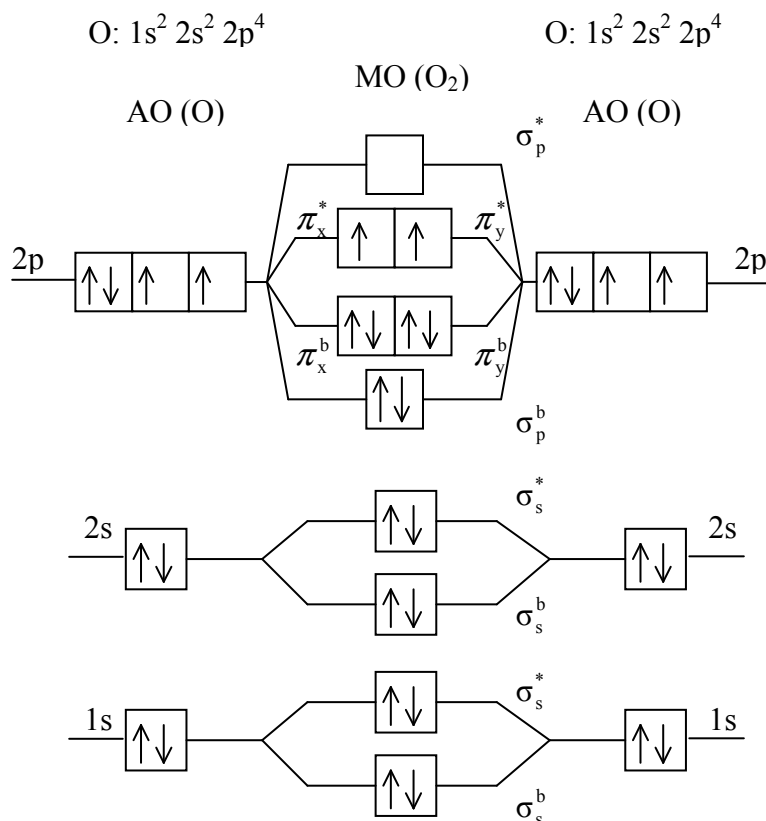
Odhad magnetických vlastností látek s dvouatomovými molekulami pomocí diagramů MO

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

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

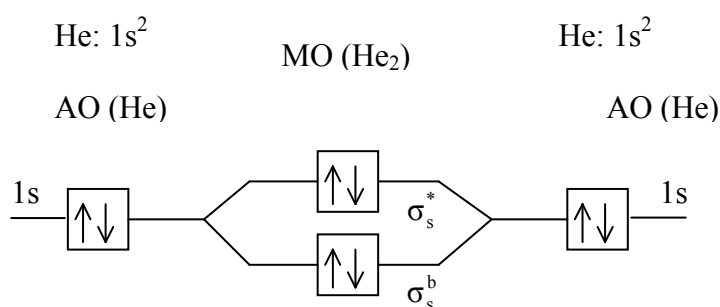
Teorie molekulových diagramů vysvětlila paramagnetismus molekulárního kyslíku O_2 , což byl její velký úspěch.

Paramagnetické vlastnosti O_2 se dají předpokládat na základě diagramu MO molekuly O_2 , viz následující schéma:

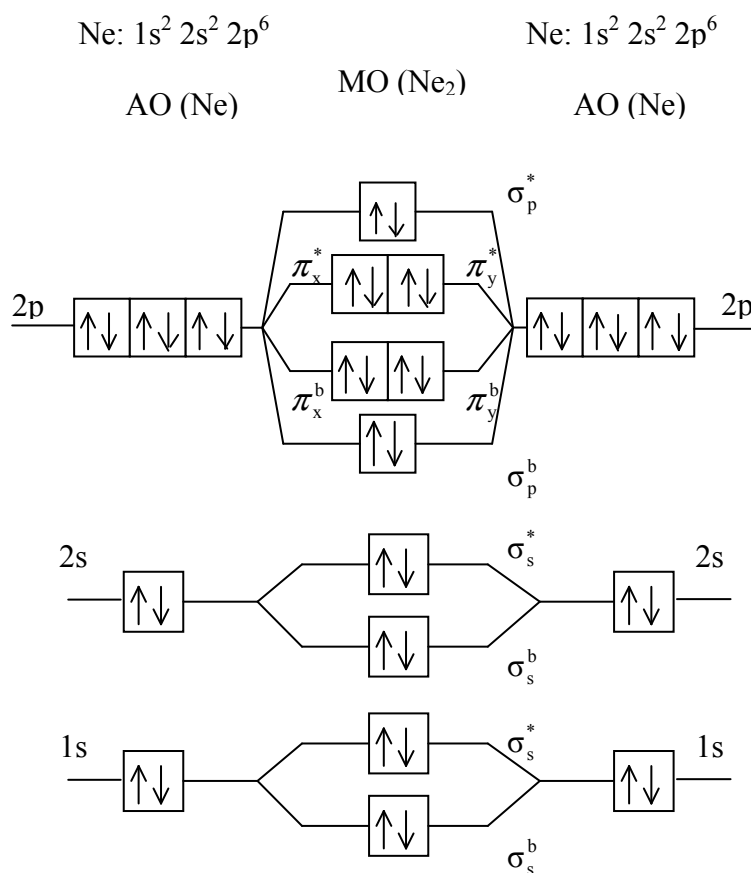


Z diagramu MO plyne, že molekula O_2 má nespárované elektrony. To je v souladu s experimentálním zjištěním, že je O_2 paramagnetická látka.

Pomocí diagramů MO a výpočtu řádu vazby je také možné vysvětlit, proč vzácné plyny netvoří dvouatomové molekuly. Zde si to vysvětlíme na molekule He_2 , nebo Ne_2 .



řád vazby = $\frac{n_{\text{vaz}} - n_{\text{antivaz}}}{2} = \frac{2 - 2}{2} = 0$. Řád vazby v molekule He_2 má hodnotu 0, taková vazba má nulovou pevnost (a proto v přírodě molekula He_2 neexistuje).



řád vazby = $\frac{n_{\text{vaz}} - n_{\text{antivaz}}}{2} = \frac{10 - 10}{2} = 0$. Řád vazby v molekule Ne_2 má hodnotu 0, taková vazba má nulovou pevnost (a proto v přírodě molekula Ne_2 neexistuje).

Použité a doporučené informační zdroje:

Přednášky

Hála

Víceatomové molekuly – teorie hybridizace

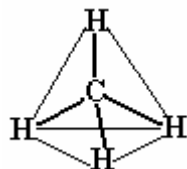
Nevhodnost metody molekulových orbitalů pro víceatomové molekuly

Důvodem pro zavedení hybridizace byla skutečnost, že u víceatomových molekul tvary molekul a energie vazeb odhadnuté pomocí teorie molekulových orbitalů neodpovídají experimentálně zjištěným tvarům molekul a energiím vazeb. To si budeme dokladovat na následujícím příkladu.

Příklad:

Určete tvar molekuly CH_4

a) experimentálně: Bylo zjištěno, že molekula CH_4 je zcela symetrická, tj. tvar molekuly je pravidelný tetraedr, v jehož těžišti je C a na vrcholech jsou atomy H. Úhly vazeb H–C–H jsou stejné pro všechny vazby, a to $109,5^\circ$. Vazebné orbitály jsou tvarově i energeticky rovnocenné.

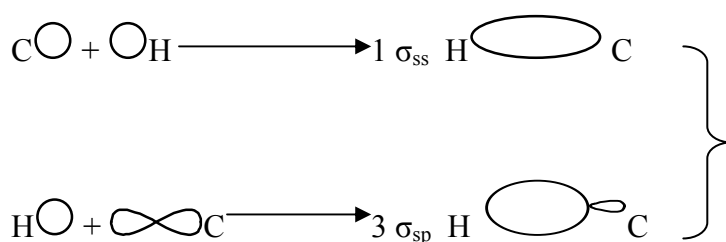


b) teorie molekulových orbitalů. Nejprve sestavíme elektronovou konfiguraci atomu H a atomu C:

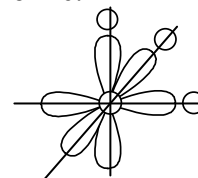
$1\text{H}: 1s^1$

$6\text{C}: 1s^2 2s^1 2p^2$ jen dva nespárované elektrony schopné tvořit kovalentní vazbu; protože v CH_4 jsou čtyři vazby, musí být uhlík v CH_4 v jiném než základním stavu. Zkusíme excitovaný stav (značí se hvězdičkou):

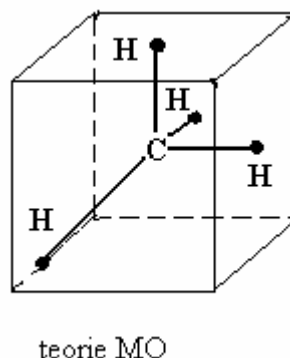
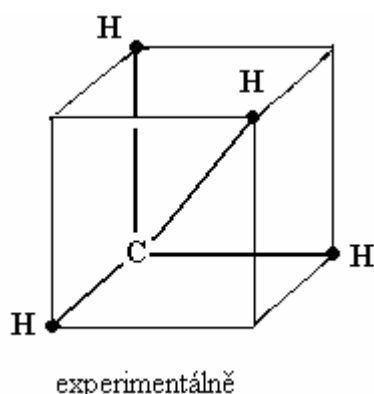
$6\text{C}^*: 1s^2 2s^1 2p^3$ čtyři nespárované elektrony schopné tvořit kovalentní vazbu, ale nejsou rovnocenné (jeden je v orbitalu 2s a tři jsou v orbitalu 2p) – 4 vazby C-H:



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



Tvar molekuly:



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

Teorie hybridizace dobře vyhovovala pro víceatomové molekuly, jejichž centrální atom neobsahoval volné elektronové páry ve valenční sféře. Pro případ přítomnosti ne vazebných elektronových párů na centrálním atomu byla zavedena opravená teorie hybridizace, tzv. metoda VSEPR (Valence Shell Electron Pair Re

ulsion

).

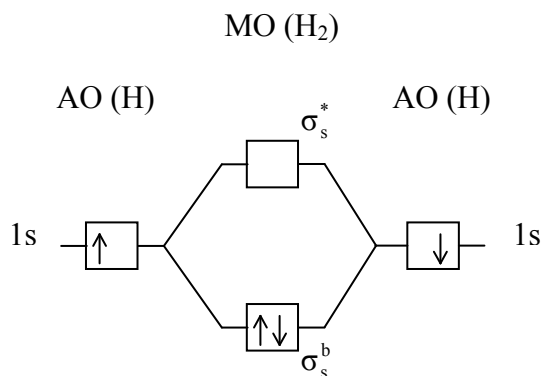
Pravidla hybridizace a metoda VSEPR

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

Příklad:

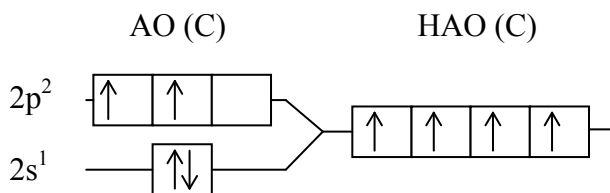
CH₄ – kombinuje se jeden orbital s a tři orbitaly p na jednom atomu uhlíku C. Typ hybridizace je tedy sp³.

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



* MO = molekulové orbitály, AO = atomové orbitály, HAO = hybridní atomové orbitály. AO, MO, HAO jsou jednak prostorové útvary, ale také rovnice.

** Lineární kombinace znamená jakýkoliv celočíselný násobek. Např. řešením rovnice je číslo 2, pak lineární kombinací je číslo získané vynásobením jakéhokoliv celého čísla číslem 2, tím číslem může být 4, 6, 8, 10, 200, 2 000 atd. .



2. Počet vzniklých HAO je roven počtu kombinovaných AO.

Příklad:

CH₄ – kombinovali jsme jeden orbital **s** a tři orbitaly **p** a vznikly 4 HAO typu sp³. V rámečkovém diagramu se orbital **s** znázorňuje jedním čtverečkem a tři orbitaly **p** jsou znázorněny třemi spojenými čtverečky. Z nich pak vzniknou čtyři spojené čtverečky = 4 HAO.

3. Pro hybridizaci lze použít jen ty AO, které mají nepříliš rozdílnou energii.

4. Prostorová orientace HAO je jiná než původních AO.

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

Pro tvar molekul předpovězený podle metody VSEPR platí tato pravidla:

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

Postup při aplikování základního pravidla:

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

Základní tvary molekul odvozené z modelu VSEPR (uspořádání HAO na centrálním atomu v hybridních stavech sp, sp², sp³, sp²d, sp³d, sp³d²) jsou uvedeny v následující tabulce. Základní tvar molekul je určen polohou jader atomů, ne polohou nevazebných elektronových párů.

Základní tvar molekuly		Tvar molekuly odhadnutý podle základního pravidla	$n_{\text{tot}} = n_{\sigma} + n_{\pi}$	n_{π}	typ hybridizace	příklad	
Prostorové rozmístění σ - a π -elektronových párů středového atomu							
		lineární	2	0	sp	CO ₂	$\langle \text{O}=\text{C}=\text{O} \rangle$
		trigonální plošná	3	0	sp ²	BF ₃	
		lomená	3	1	sp ²	SO ₂	
		tetraedr	4	0	sp ³	CH ₄	
		čtverec	4	0	sp ² d	[AuCl ₄] ⁺	
		trigonální pyramida	4	1	sp ³	NH ₃	
		lomená	4	2	sp ³	H ₂ O	
		trigonální bipiramida	5	0	sp ³ d	PCl ₅	
		nepravidelný tetraedr	5	1	sp ³ d	SF ₄	

Základní tvar molekuly			$n_{\text{tot}} = n_{\sigma} + n_n$	n_n	typ hybridizace	příklad
Prostorové rozmístění σ - a π -elektronových párů středového atomu	Tvar molekuly odhadnutý podle základního pravidla					
		T - tvar	5	2	sp^3d	ClF ₃
		lineární	5	3	sp^3d	XeF ₂
		oktaedr	6	0	sp^3d^2	SF ₆
		čtvercová pyramida	6	1	sp^3d^2	BrF ₅
		čtverec	6	2	sp^3d^2	XeF ₄
		pentagonální bipyramida	7	0	sp^3d^3	IF ₇
		nepravidelný oktaedr	7	1	sp^3d^3	XeF ₆

Poznámka:

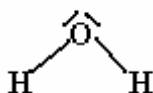
Všechny odhadnuté tvary molekul zachovávají co největší symetrii, jen T-tvar je výjimka.
Čtvercové uspořádání je časté u koordinačních sloučenin (mají k dispozici d-orbitaly).

2. Doplnková pravidla pro deformaci základního tvaru:

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

Příklad:

H₂O



Středový atom je atom kyslíku O.

$n_{\sigma} = 2$ (tj. z atomu O vycházejí dvě σ -vazby)

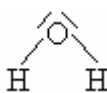
$n_n = 2$ (tj. na atomu O jsou dva nevazebné elektronové páry).

$n_{\text{tot}} = n_{\sigma} + n_n = 2 + 2 = 4$ To znamená, že typ hybridizace je sp^3 . Tvar molekuly odhadnutý podle základního pravidla odpovídající tomuto typu hybridizace je tetraedr.

Očekávali bychom úhel H-O-H 109,5° (úhel pro pravidelný tetraedr), ale ve skutečnosti se úhel zmenší na 104,5° (aplikace doplňkového pravidla 1).

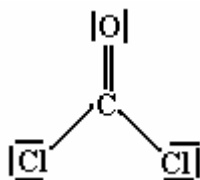


tvar molekuly: lomená



Příklad:

COCl₂ (fosgen = dichlorid kyseliny uhličitě = dichlorid-oxid uhličitý = dichlorid karbonylu)



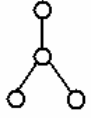
Středový atom je atom uhlíku C.

$n_{\sigma} = 3$ (tj. z atomu C vycházejí tři σ -vazby)

$n_n = 0$ (tj. na atomu C nejsou žádné nevazebné elektronové páry).

$n_{\text{tot}} = n_{\sigma} + n_n = 3 + 0 = 3$ To znamená, že typ hybridizace je sp^2 . Tvar molekuly odhadnutý podle základního pravidla odpovídající tomuto typu hybridizace je trigonální plošná (= rovnostranný trojúhelník).

Očekávali bychom úhel 120° (úhel pro rovnostranný trojúhelník), ale $X_{Cl} < X_O (2,8 < 3,5) \Rightarrow$ větší elektronová hustota bude na kyslíku, ten si přitáhne e^- a pak „zabere víc místa“, odpuzuje sousedy – aplikace doplňkového pravidla 3.. Dále aplikujeme pravidlo 2. - $\sigma + \pi$ odpuzuje více \Rightarrow úhel se zmenší na $111,3^\circ$.



tvár molekuly: rovnoramenný (ale ne rovnostranný) trojúhelník

Použité a doporučené informační zdroje:

Přednášky

Hála: Pomůcka k obec. Chemii

Lokalizace vazeb

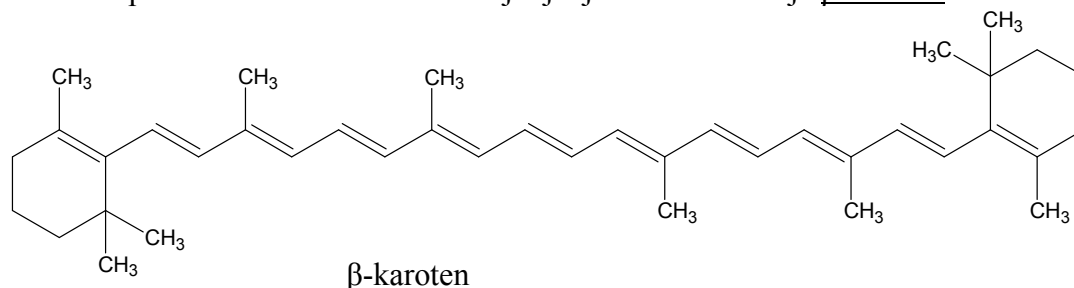
V předcházejícím textu byly dosud probrány vazby lokalizované (tj. umístěné jen mezi dva sousední atomy, např. H–Cl). U uhlovodíků s konjugovanými dvojnými vazbami se však setkáváme s tím, že elektrony π vazby jsou rozprostřeny mezi více atomů (říkáme, že jsou delokalizovány). Vznik delokalizovaných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

Připomeňme si, že v organických sloučeninách rozlišujeme tři základní způsoby rozmístění dvojných vazeb:

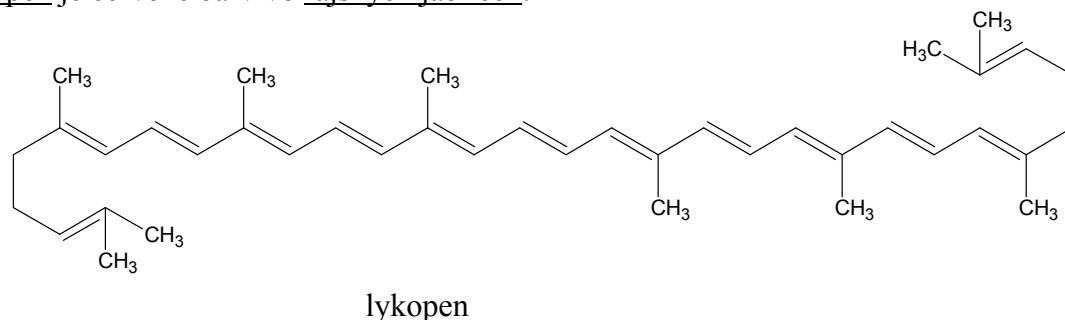
	název
	dvojná vazba izolovaná
	dvojně vazby kumulované
	dvojně vazby konjugované (u těchto vazeb nastává delokalizace)

Sloučeniny s rozsáhlým konjugovaným systémem dvojných vazeb bývají často barevné, mnohé z nich patří mezi přírodní látky (např. barviva izolovaná z mrkve nebo rajčat). Na následujících stranách je uvedeno několik příkladů strukturních vzorců barevných organických látek. Všimněte si konjugovaného systému dvojných vazeb.

Karotenoidy mají barvu od žluté, přes oranžovou až po červenou. Patří k nim např. karoteny a lykopen. V mrkvi jsou obsaženy tři karoteny, které se od sebe liší pouze strukturním uspořádáním konců řetězce. Nejhojnějším karotenem je β -karoten:



Lykopen je červené barvivo rajských jablíček:



Příklady acidobazických indikátorů s konjugovaným systémem dvojných vazeb:

fenolftalein

prostředí	struktura	zbarvení
kyselé a neutrální		bezbarvá forma (tři až čtyři dvojně vazby v konjugaci)
alkalické		fialová forma (jedenáct dvojných vazeb v konjugaci)


methyloranž

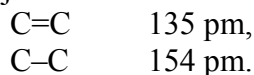
prostředí	struktura	zbarvení
kyselé a neutrální		červená forma
alkalické		žlutá forma

Připomeňme si, že délka vazby mezi atomy uhlíku v organických sloučeninách závisí na násobnosti vazby (s rostoucí násobností vazby meziatomová vzdálenost neboli vazebná délka klesá):

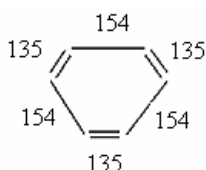
vazba	meziatomová vzdálenost (délka vazby)	čáry vyznačující délku vazby
C–C	154 pm = 1,54 Å = $1,54 \cdot 10^{-10}$ m	_____
C=C	135 pm = 1,35 Å = $1,35 \cdot 10^{-10}$ m	_____
C≡C	121 pm = 1,21 Å = $1,21 \cdot 10^{-10}$ m	_____

Rozbor vazeb v molekule benzenu


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



Tvar molekuly benzenu by tedy musel být přibližně následující (čísla udávají délku vazby v pikometrech):

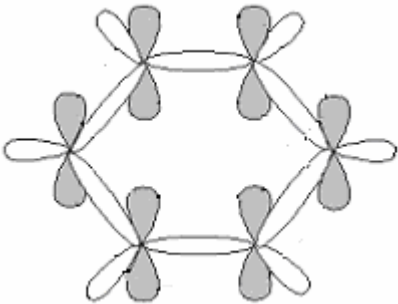
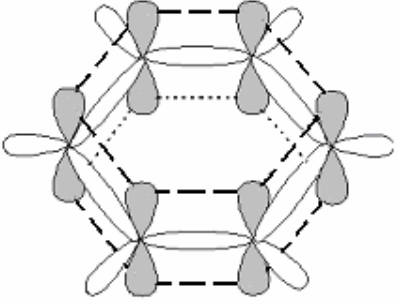
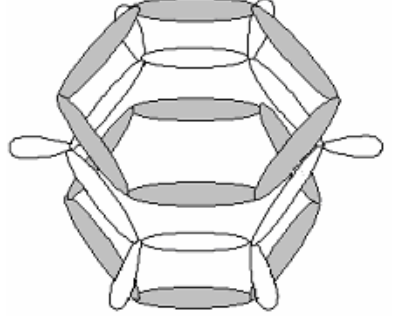



Experimentálně však bylo zjištěno, že molekula benzenu je symetrická a všech šest vazeb

mezi atomy uhlíku má stejnou délku (140 pm). Z toho plyne, že zápis  strukturu molekuly benzenu nevystihuje správně. Lepší popis rozložení vazeb v molekule benzenu umožňuje tzv. *teorie delokalizace*.

Teorie delokalizace vysvětluje vazby v molekule benzenu takto:

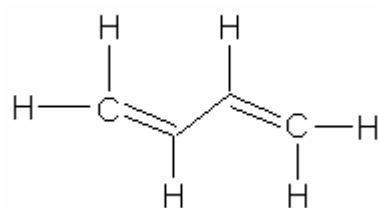
V molekule benzenu jsou mezi atomy uhlíku jednak lokalizované σ -vazby (tvořené hybridními atomovými orbitály sp^2 – na Obr. 1 značeny bíle), jednak π -vazby (tvořené elektrony obsaženými v orbitalech p_x – na obrázku značeny šedě) kolmých na rovinu benzenového jádra, které se neúčastní hybridizace. Mezi orbitály p_x dochází k bočnímu překryvu (symetricky na obě strany) a tím vznikají delokalizované π -vazby. Situace je znázorněna na třech následujících obrázcích (obr.1):

	<p>a)</p> <p>Rozmístění překrývajících se sp^2 HAO tvořících σ-vazby (bíle) v molekule benzenu a orbitalů p_z (šedě), jejichž bočním překryvem (viz další obrázek) vzniká systém delokalizovaných π-vazeb. Atomy vodíku nejsou znázorněny.</p>
	<p>b)</p> <p>Vyznačení bočních překryvů p_z orbitalů vedoucích ke vzniku π-elektronového kruhu (přerušovaná čára). Atomy vodíku nejsou znázorněny.</p>
	<p>c)</p> <p>Výsledné rozložení vazebných elektronů v molekule benzenu: σ-elektrony: bíle π-elektrony: šedě. Atomy vodíku nejsou znázorněny. Z tohoto obrázku je zřejmé, že π-vazby jsou rozprostřeny rovnoměrně po celém kruhu benzenu. Říkáme, že jsou delokalizované. Vzorec benzenu se podle teorie delokalizace zapisuje s kruhem: .</p>

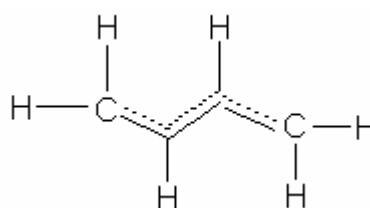
Obr. 1: Vysvětlení rozmístění vazeb v molekule benzenu pomocí teorie delokalizace.

K delokalizaci π -vazeb dochází i u lineárních molekul s konjugovaným systémem dvojných vazeb; jako příklad si uvedeme buta-1,3-dien.

Obr. 2: Příklad delokalizace v molekule látky nazývané buta-1,3-dien.



a)
Obvyklý zápis (neodpovídá skutečnosti).



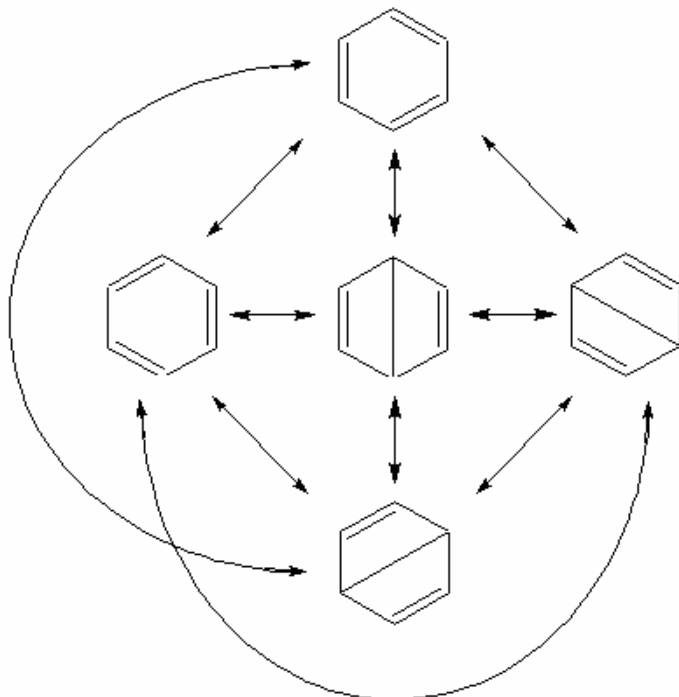
b)
Zápis lépe vystihující skutečnost (energie i délky všech vazeb mezi atomy uhlíku jsou v molekule buta-1,3-dienu přibližně stejné).

	<p>a) Rozmístění překrývajících se sp^2 HAO tvořících σ-vazby (bíle) v molekule buta-1,3-dienu a orbitalů p_z (šedě), jejichž bočním překryvem (viz další obrázek) vzniká systém delokalizovaných π-vazeb. Atomy vodíku nejsou znázorněny.</p>
	<p>b) Vyznačení bočních překryvů p_x orbitalů vedoucích ke vzniku dvou nad sebou umístěných π-elektronových křivek (přerušovaná čára). Atomy vodíku nejsou znázorněny.</p>
	<p>c) Výsledné rozložení vazebných elektronů v molekule buta-1,3-dienu: σ-elektrony: bíle π-elektrony: šedě. Atomy vodíku nejsou znázorněny. Z tohoto obrázku je zřejmé, že π-vazby jsou rozprostřeny rovnoměrně nad sebou po celé délce uhlíkového řetězce. Říkáme, že jsou delokalizované.</p>



Obr. 3: Grafické znázornění vazeb v molekule látky nazývané buta-1,3-dien.

Teorie rezonance

Teorie rezonance (která je starší než teorie delokalizace a dnes se používá spíše výjimečně) vysvětluje strukturu molekul obsahujících konjugovaný systém dvojných vazeb pomocí tzv. *rezonančních struktur*. Jako názorný příklad uvedeme vzorce rezonančních struktur benzenu:



Teorie rezonance předpokládá, že molekula střídavě existuje ve všech rezonančních stavech. Ty se tak rychle vzájemně přeměňují jeden na druhý, že měřením lze zachytit jen střední (průměrnou) strukturu. Z toho plyne, že délka vazeb mezi uhlíkovými atomy v molekule benzenu je experimentálně naměřena menší než u jednoduchých, ale větší než u dvojných vazeb. Protože stálé používání všech rezonančních vzorců by bylo těžkopádné, používá se obvykle jen jeden z nich. Teoreticky je lhostejno, který z rezonančních vzorců se bude používat, ale praxe se ustálila na používání jen 1-2 rezonančních vzorců pro každou

látku. Např. pro benzen jsou to vzorce  a . Je však nutno mít na paměti, že žádná z rezonančních struktur nevystihuje správně skutečnou strukturu molekuly.

Použité a doporučené informační zdroje:

Přednášky

Jaroslav Majer a kol.: Analytická chemia, Osveta, Martin, 1989, 1. vyd., str. 78

Josef Pacák: Stručné základy organické chemie, SNTL, Praha, 1975, 1. vyd., str. 417, 418

Polarita kovalentních vazeb

Polarita molekul je vlastnost důležitá pro posouzení chemického chování, i některých fyzikálních vlastností, např. rozpustnosti látek. [Odkázat na místo, kde seto rozebírá.](#)

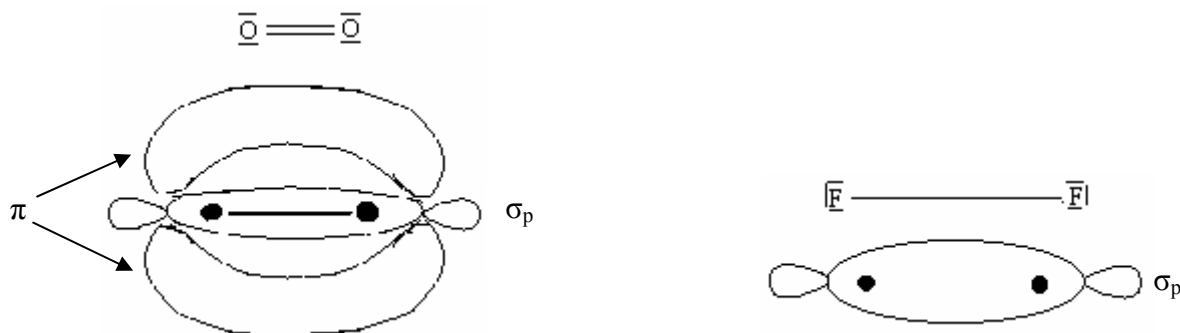
Klasifikace kovalentních vazeb podle polarity:

a) vazba nepolární

Elektronový oblak ve vazebném molekulovém orbitalu (orbitalech) je rozložen rovnoměrně mezi oba atomy, proto nedochází ke vzniku parciálního elektrického náboje na žádném z obou vázaných atomů.

Přesně vzato, skutečně nepolární vazba je pouze ve víceatomových molekulách tvořených jedním prvkem. Všechny ostatní kovalentní vazby (tj. kovalentní vazby ve sloučeninách) jsou polární.

Příklady nepolárních vazeb a rozdělení elektronové hustoty vazebných elektronových párů v molekule kyslíku a molekule fluoru:

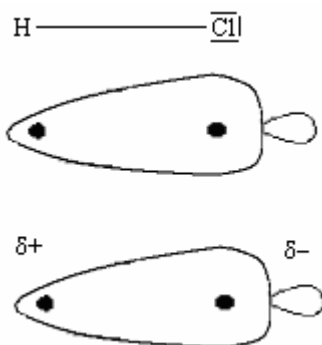


b) vazba polární

Elektronový oblak ve vazebném molekulovém orbitalu (orbitalech) je posunut blíže k jednomu z vazebných partnerů. Ten je částečně (parciálně) záporně nabit. Druhý atom je parciálně kladně nabit.

Příklad polární vazby a rozdělení elektronové hustoty vazebného elektronového páru v molekule HCl:

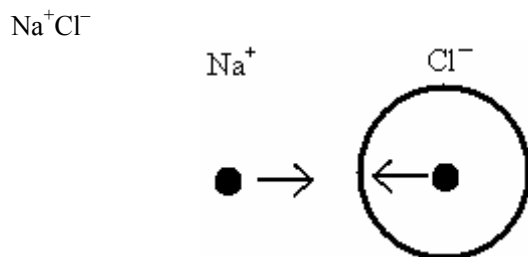


c) iontová vazba

Elektronový oblak vazebného elektronového páru (párů) je téměř (v ideálním případě úplně) přetažen na jeden z atomů. Ten je pak nositelem záporného elektrického náboje (v ideálním případě jde o celistvý násobek elektrického náboje elektronu, reálně však nedojde k úplnému přesunutí elektronů a náboj je pak menší), zatímco druhý atom je nositelem kladného elektrického náboje.

Podstatou iontové vazby je elektrostatická přitažlivá síla mezi oběma opačně nabitými ionty.

Příklad:



Zcela iontová vazba neexistuje – vždy se jedná pouze o vazbu silně polární. Mezi polární a iontovou vazbou není přesná fyzikální hranice; mezi oběma vazbami se odlišuje pouze na základě pravidel daných dohodou.

V praxi se polarita vazeb určuje na základě dohody:

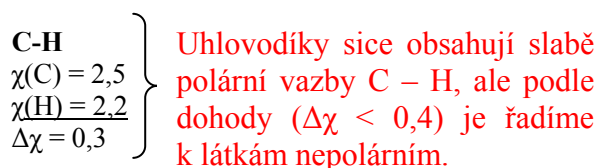
Polarita vazeb se určuje na základě rozdílu elektronegativit* vázaných atomů.

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

Příklady nepolárních látek:

Molekuly prvků (H_2 , O_2 , F_2 , ...) jsou zcela nepolární, $\Delta\chi = 0$.

Uhlovodíky (látky obsahující pouze uhlík a vodík):



* Poznámka: Elektronegativita se značí χ a rozdíl elektronegativit vazebných partnerů (tj. vázaných atomů) se značí $\Delta\chi$. Konkrétní elektronegativity prvků jsou převzaty z učebnice – VACÍK, J. a kol. *Přehled středoškolské chemie*. 2. vyd. Praha: SPN, 1999. 368 s. ISBN 80-7235-108-7.

! Pamatujte: Uhlovodíky jsou definicí nepolární látky.

b) rozdíel elektronegativit vázaných atomů $\Delta\chi \in <0,4; 1,7>$ polární vazba

Příklady polárních látek:

LiH (hydrid lithný),
 $\chi(\text{Li}) = 0,97$
 $\chi(\text{H}) = 2,20$
 $\Delta\chi = 1,23$

HCl (kyselina chlorovodíková)
 $\chi(\text{H}) = 2,20$
 $\chi(\text{Cl}) = 2,80$
 $\Delta\chi = 0,60$

c) rozdíel elektronegativit vázaných atomů $\Delta\chi > 1,7$ iontová vazba

Příklady látek s iontovou vazbou:

NaCl (chlorid sodný)
 $\chi(\text{Cl}) = 2,8$
 $\chi(\text{Na}) = 1,0$
 $\Delta\chi = 1,8$

LiF (fluorid lithný)
 $\chi(\text{F}) = 4,10$
 $\chi(\text{Li}) = 0,97$
 $\Delta\chi = 3,13$

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

Způsoby zápisu polarit y vazby

Pro zápis polarit y vazby se nejčastěji používají následující tři způsoby zápisu:

$\text{Li}^{\delta+} - \text{H}^{\delta-}$ $\delta+$, $\delta-$ jsou parciální elektrické náboje na jednotlivých atomech – viz níže

$\text{Li} \blacktriangleleft \text{H}$ základna trojúhelníka je v místě větší elektronové hustoty

$\text{Li} \rightarrow \text{H}$ šipka směřuje do místa, kam se ve vazbě přesouvají elektrony

Parciální elektrické náboje

Parciální elektrické náboje jsou vyjádřením polarit y chemické vazby. Částečné (parciální) náboje přítomné na atomech v polárních molekulách se označují $\delta+$ a $\delta-$. Tento zápis označuje, že došlo pouze k částečnému přesunu elektronů po vazbě, ale ještě ne ke vzniku iontů. Symbol $\delta-$ se píše ke značce záporně nabitého atomu, (v místě větší elektronové hustoty). Naopak symbol $\delta+$ se píše ke značce atomu částečně kladně nabitého, tedy v místě nižší elektronové hustoty.

Příklad:

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

Elektronové efekty**

Polárnost jedné vazby může ve složitějších molekulách vyvolat posun elektronových párů (polarizaci) i u vazeb sousedních. Podle toho, zda dochází k posunu σ nebo π elektronů (σ -elektrony jsou elektrony tvořící σ -vazbu, π -elektrony jsou elektrony tvořící π -vazbu), odlišujeme elektronový efekt indukční (posun σ -elektronů) a mezomerní (posun π -elektronů). Každý z nich pak podle směru posunu elektronů může být kladný (skupina vyvolávající

** Poznámka: Pro označení elektronových efektů se používají následující zkratky:

-I záporný indukční efekt

+I kladný indukční efekt

-M záporný mezomerní efekt

+M kladný mezomerní efekt

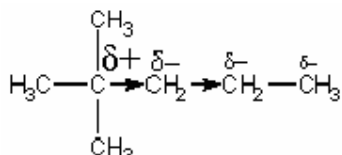
kladný elektronový efekt odpuzuje elektrony) nebo záporný (skupina vyvolávající záporný elektronový efekt přitahuje elektrony).

1. elektronový efekt indukční (je vyvolán posun σ elektronů), tzv. I-efekt

- a) kladný indukční efekt neboli zkráceně +I-efekt (skupina vyvolávající +I-efekt odpuzuje σ elektrony)

Mezi atomy a skupiny vyvolávající +I-efekt patří např. Mg a alkylové skupiny.

Příklad:

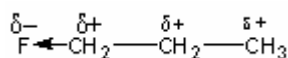


S rostoucí vzdáleností od skupiny vyvolávající efekt klesá velikost efektu (platí pro všechny elektronové efekty).

- b) záporný indukční efekt neboli zkráceně -I-efekt (skupina vyvolávající -I-efekt přitahuje σ elektrony)

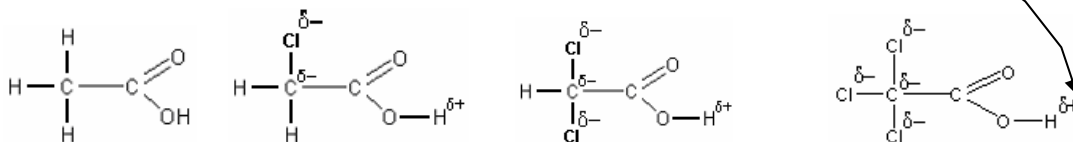
Mezi skupiny vyvolávající -I-efekt patří např. Br, Cl, I, OH (hydroxoskupina), NH₂ (aminoskupina).

Příklad:



Příklady uplatnění indukčního efektu:

Atom H je nejkladněji nabitý, chová se skoro jako kation \Rightarrow nejsnadněji oddisociuje \Rightarrow proto je tato kyselina nejsilnější.



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

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

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

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

žádný -I-efekt
nejslabší kyselina
nejmenší K_A ***

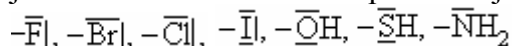
největší -I-efekt
nejsilnější kyselina
největší K_A

*** K_A je disociační konstanta (definice viz str. [Odkaz na místo kde je zavedená](#)).

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

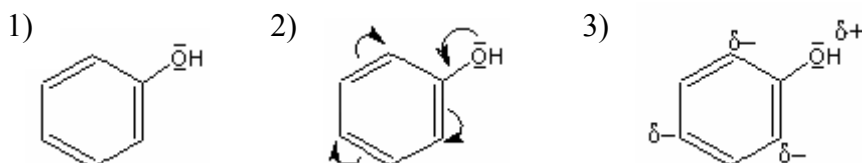
- a) kladný mezomerní efekt (skupina vyvolávající +M-efekt poskytuje π elektrony do konjugace)

Kladný mezomerní efekt vyvolávají skupiny, které se na zbytek molekuly váží jednoduchou vazbou a k dispozici mají nevazebné elektronové páry, např.:

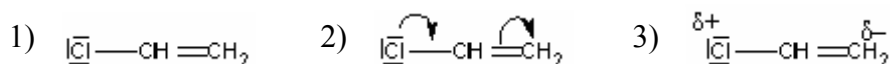


Příklad posunu π -elektronů při +M-efektu:

fenol



chlourethen

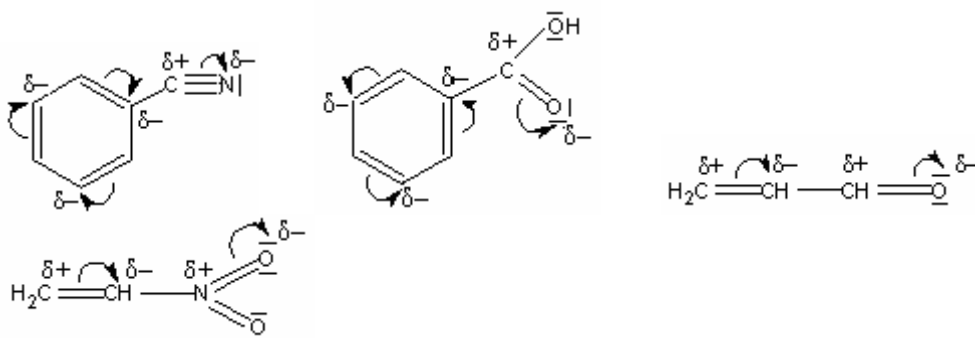


- b) záporný mezomerní efekt (skupina vyvolávající -M-efekt odčerpává π -elektrony ze zbytku molekuly)

Záporný mezomerní efekt vyvolávají např. skupiny:

$-\text{C}\equiv\text{N}$ (kyanoskupina), $-\text{COOH}$ (karboxylová skupina), $-\text{COOR}$ (esterová skupina), $-\text{CHO}$ (aldehydová skupina), $-\text{NO}_2$ (nitroskupina)

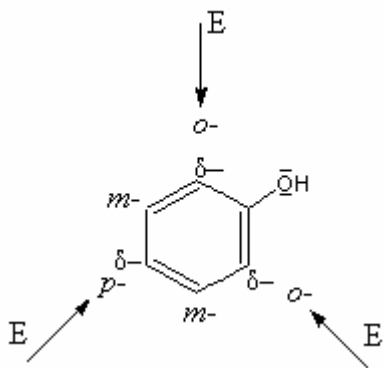
Příklad posunu π -elektronů při -M-efektu:



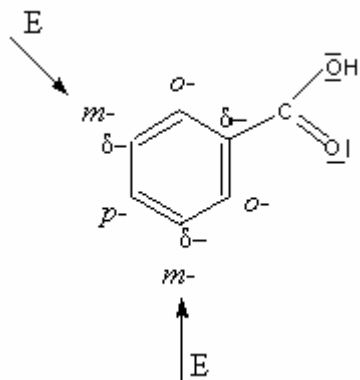
Porozumění I a M efektu je důležité při studiu organické chemie. Pokud v následujícím textu nepochopíte vše, nelekejte se, odborná terminologie a názvosloví organických sloučenin budou probrány později v předmětu organická chemie. Zde výklad uveden jen pro úplnost, můžete se k němu později vrátit.

Při elektrofilní substituci už jednou substituovaného benzenu mají indukční a mezomerní efekt vliv na místo, kam se naváže další substituent na jádro.

Substituenty vykazující vůči jádru kladný mezomerní efekt řídí vstup dalšího substituentu přednostně do poloh *ortho*– a *para*–. [odkaz na konec kapitoly na dichlorbenzeny](#) Tyto substituenty se nazývají **substituenty 1. třídy** a obecně usnadňují vstup dalšího substituentu na jádro. Výjimku tvoří halogeny, které jsou silně elektronegativní. Svým značným záporným indukčním efektem zvýrazňují parciální kladný náboj arylu, na kterém jsou vázány. Elektrofil je tím od jádra odpuzován.



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



Příklady substituentů 1. třídy	-F, -Br, -Cl, -I, -OH, -SH, -OR, -NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -NO, -R
Příklady substituentů 2. třídy	-CN, -COOH, -COOR, -SO ₃ H, -CHO (aldehydová), -NO ₂ , -COR

Poznámka:

Písmeno R značí alkyl nebo aryl (tj. uhlovodíkový zbytek).

Dipólový moment

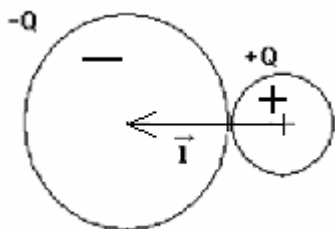
Dipólový moment určuje míru polarizace vazby. Je to vektor směřující od kladného k zápornému pólu polární vazby mezi dvěma atomy. Pro dvojjátomové molekuly je definován vztahem:

$$\vec{\mu} = Q \cdot \vec{l} \quad (1)$$

Q parciální náboj na kladně nabitém atomu (uvádí se v jednotkách Coulomb, značka C)

\vec{l} vzdálenost středů vázaných atomů (orientace od kladného k zápornému náboji) (uvádí se v jednotkách metr, značka m)

$\vec{\mu}$ dipólový moment (uvádí se v jednotkách Coulomb metr, značka C m; pozor, nezaměňovat se zápisem centimetrů C m x cm)



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

Molekula je nepolární, jestliže její celkový dipólový moment je roven nule.

Molekula je polární, jestliže její celkový dipólový moment je různý od nuly.

Příklad:

Délka vazby H–F v molekule fluorovodíku je 0,0917 nm, dipólový moment HF je $6,08 \cdot 10^{-30}$ C m. Vypočítejte velikost parciálního náboje na atomu vodíku a fluoru.

Řešení:

Dipólový moment μ dvouatomové molekuly je definován vztahem (1): $\mu = Q \cdot l$

Odtud vyjádříme náboj Q a číselně dosadíme:

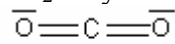
$$Q = \frac{\mu}{l} = \frac{6,08 \cdot 10^{-30} \text{ C m}}{0,0917 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 6,63 \cdot 10^{-20} \text{ C}$$

Vypočítané parciální náboje na atomech H a F v molekule fluorovodíku jsou $+6,63 \cdot 10^{-20}$ C (na atomu H) a $-6,63 \cdot 10^{-20}$ C (na atomu F).

Vzájemná souvislost geometrie molekul a dipólového momentu

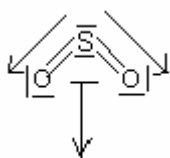
Příklad:

CO₂.....naměřeno $\mu = 0$, což souhlasí se znalostmi o geometrii CO₂: atom C je v molekule CO₂ v hybridním stavu sp² ⇒ molekula CO₂ má lineární uspořádání:



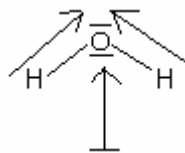
← → Dipólové momenty obou vazeb C=O jsou stejně velké, ale opačně orientované, vzájemně se proto vylučují.

SO₂.....naměřeno $\mu \neq 0$. Středový atom je atom síry a je v hybridním stavu sp²:



Vektorový součet dipólových momentů vazeb S=O proto není nulový.

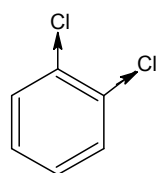
H₂O.....naměřeno $\mu = 6,13 \cdot 10^{-30}$ C m. Středový atom je atom kyslíku a je v hybridním stavu sp³ ⇒ molekula vody je lomená.



Vektorový součet dipólových momentů vazeb O–H proto není nulový.

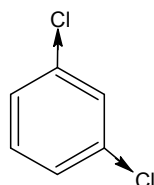
Následující příklad ukazuje, že pomocí dipólového momentu lze v některých případech odlišit izomery jedné látky.

řada dichlorbenzenů

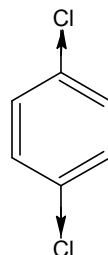


o- (ortho)
o-dichlorbenzen

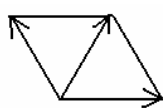
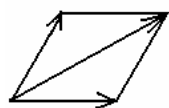
Šipky vyjadřují orientaci dipólových momentů μ .



m- (meta)
m-dichlorbenzen



p- (para)
p-dichlorbenzen



vektorový součet dipólových momentů

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

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

$$\mu = 0$$

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

Použité a doporučené informační zdroje:

Přednášky

Anna Janeczková: Organická chemie

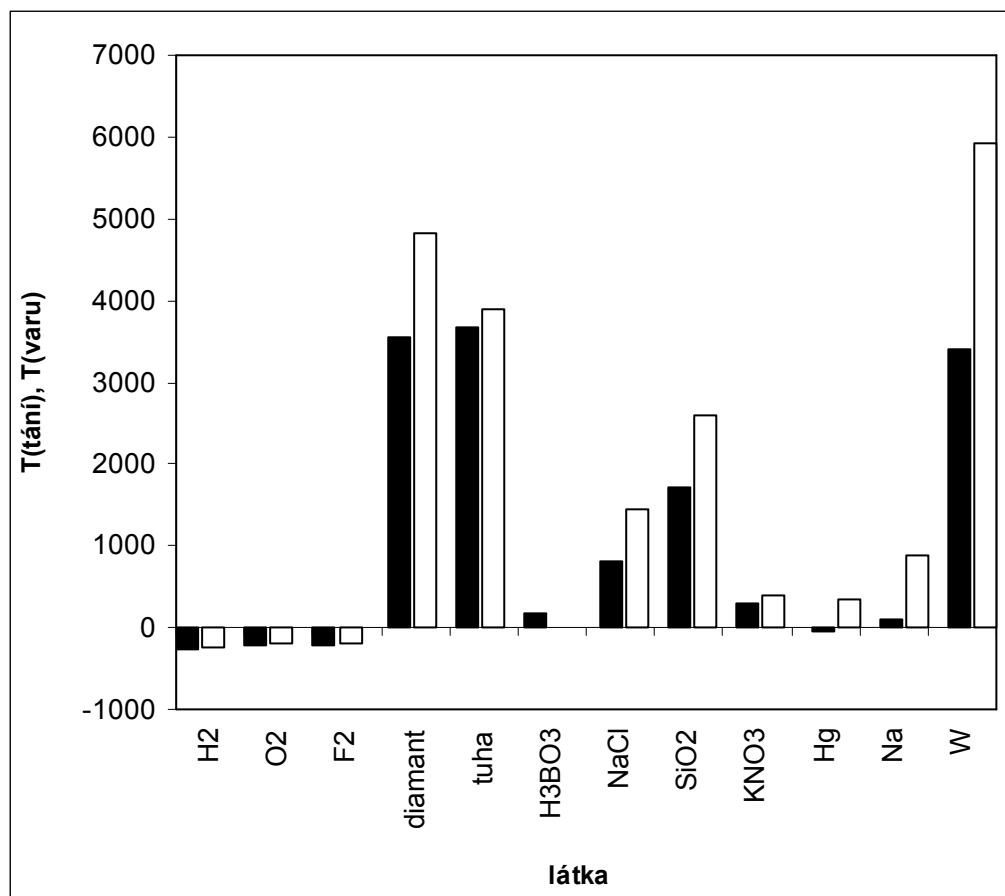
Vlastnosti kovalentních sloučenin

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

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

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

	zástupce	t_t (°C)	t_v (°C)
nízkomolekulární kovalentní látka (molekulové krystaly)	H ₂	-259,2	-252,8
	O ₂	-218,8	-182,9
	F ₂	-219,6	-188,2
vysokomolekulární kovalentní látka (atomové krystaly)	diamant	3550	4827
	tuha	3675	3900
	H ₃ BO ₃	169	–
iontová látka	NaCl	800	1440
	SiO ₂	1713	2590
	KNO ₃	308	400 (rozkládá se)
kovová látka	Hg	-38,86	356,66
	Na	97,81	882,9
	W	3410	5930



Nízkomolekulární kovalentní sloučeniny

Mají nízké teploty tání a varu. Po rozpuštění jsou v roztoku přítomny ve formě celých nedisociovaných kovalentních molekul \Rightarrow nevedou elektrický proud \Rightarrow jsou to neelektrolyty.

[Odkaz na text v kapitole o rozpouštění a roztocích](#)

Vysokomolekulární kovalentní sloučeniny

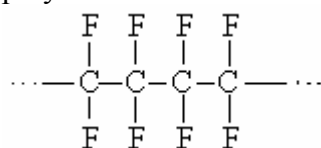
Jsou to tzv. polymery, pravidelně se v nich mnohokrát opakuje určitý motiv, kterému se říká mer (základní jednotka viz str. [kap. biopolymery](#)). Spojením velkého počtu merů vznikne polymer.

Příklad:

$-\{CF_2-CF_2\}_n$ PTFE (polytetrafluorethylen, teflon).

$CF_2 = CF_2$ tetrafluorethylen

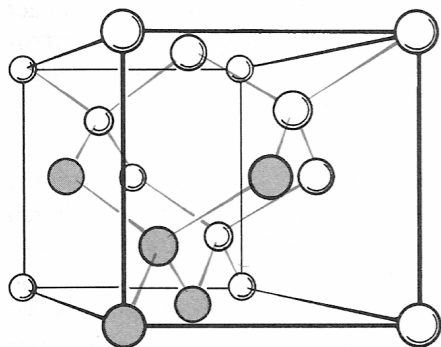
polymer:



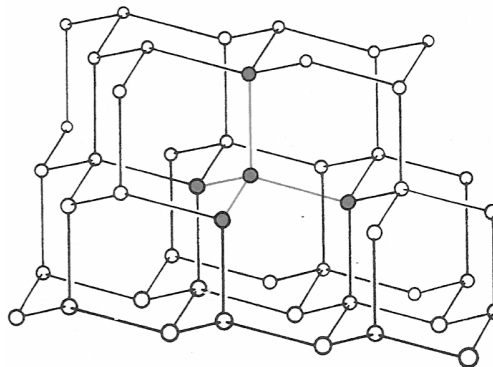
Uspořádání vysokomolekulárních kovalentních sloučenin:

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

krystalová struktura diamantu

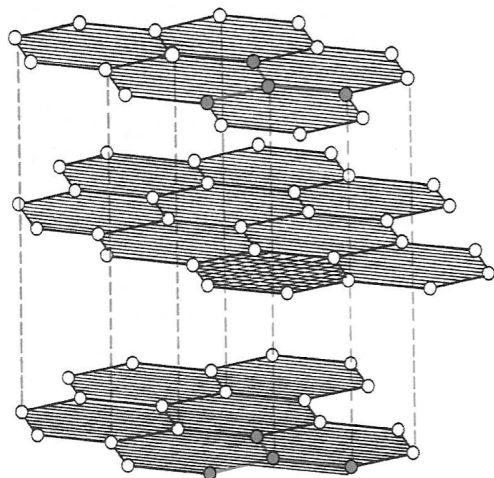


základní buňka



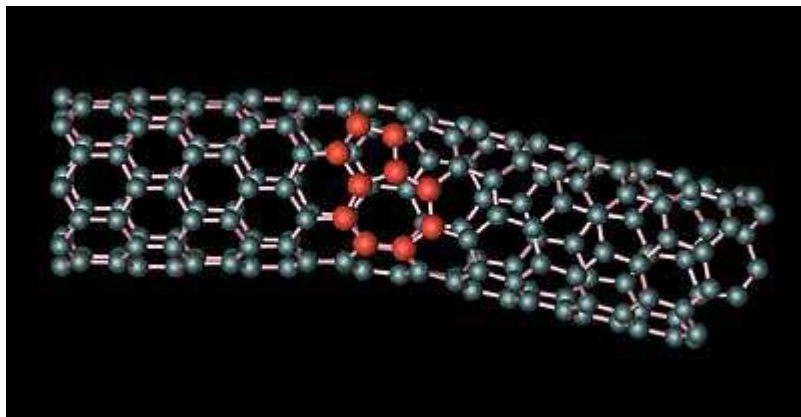
opakování tetraedru v mřížce

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



krystalová struktura grafitu

- 3) válcovité – nanotrubičky
- nanotrubičky byly objeveny v roce 1991. jsou to mikroskopické válečky o průměru několika tisícín mikrometru a délce několika mikrometrů (dnes se však dají připravit v neomezené délce). Jsou elektricky i tepelně vodivé, pružné, pevné a lehké.



<http://www.scienceworld.cz/sw.nsf/0/6D660B9BAC34F7A6C1256E970048A0AB?OpenDocument&cast=1>

http://cs.wikibooks.org/wiki/Fullereny_a_nanotrubi%C4%8Dky

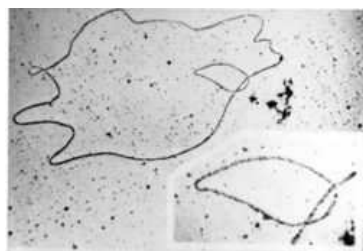
http://www.rozhlas.cz/leonardo/technologie/_zprava/247440

wikipedie.orbitální-výtah.cz

cit. 4.7. 2007 – všechny předchozí odkazy

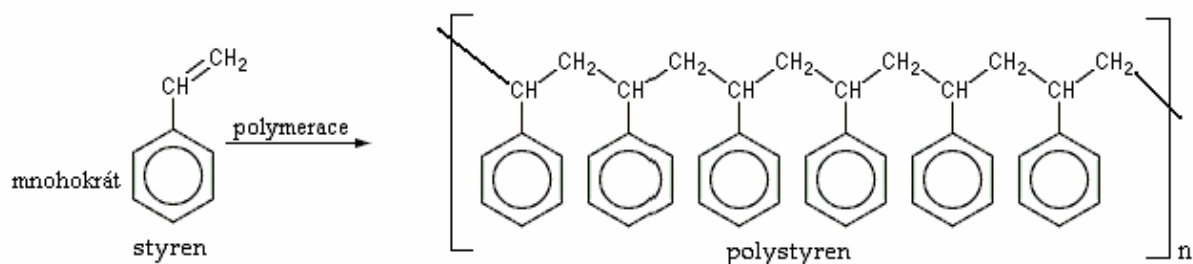
4) lineární – např. polystyren, DNA

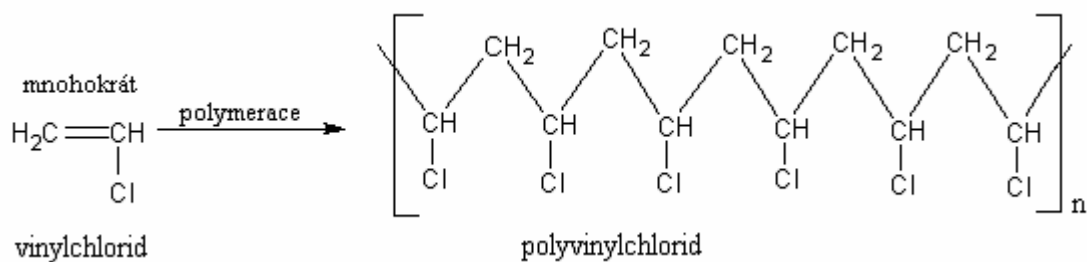
- špatná mechanická pevnost, rozpouštějí se (DNA v H₂O) nebo bobtnají



Obr. 1: DNA pod elektronovým mikroskopem.

Více o struktuře DNA viz kapitola vazba v biopolymerech [str.](#)





Použité a doporučené informační zdroje:

Přednášky

Přehled středoškolské chemie

Biochemie

www.webelements.com cit. 27. 7. 2006 diamant, tuha

navajo.polystyren.cz

navajo.DNA.cz

<http://www.scienceworld.cz/sw.nsf/0/6D660B9BAC34F7A6C1256E970048A0AB?OpenDocument&cast=1>

http://cs.wikibooks.org/wiki/Fullereny_a_nanotrubi%C4%8Dky

http://www.rozhlas.cz/leonardo/technologie/_zprava/247440

wikipedie.orbitální-výtah.cz

cit. 4.7. 2007 – všechny předchozí odkazy

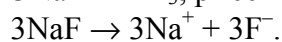
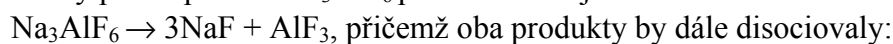
Koordinační sloučeniny

Historie

Koordinační sloučeniny bývaly dříve označovány jako „komplexní sloučeniny“, „sloučeniny II. řádu“ nebo také „sloučeniny sloučenin“. Přitom tyto názvy jsou synonymy. Pojem „koordinační sloučeniny“ byl zaveden v 19. století. Tomu, že by se mohlo jednat o „sloučeniny sloučenin“, nasvědčovala jejich stechiometrie. Například molekula Na_3AlF_6 (hexafluorohlinitan sodný, kryolit) se zdá být složena ze tří molekul NaF a jedné molekuly AlF_3 (tedy $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$). Podobně molekula $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (tedy $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$) (hexakynoželeznatán draselný, žlutá krevní sůl) se zdá být složena ze čtyř molekul KCN a jedné molekuly $\text{Fe}(\text{CN})_2$:

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

Uvedená teorie narazila na následující problém: Pokud by platila teorie „sloučenin sloučenin“, musel by při rozpuštění Na_3AlF_6 proběhnout děj:



Celkově: $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \rightarrow 3\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-.$

V roztoku by tedy byly přítomny ionty F^- a Al^{3+} , což je v rozporu se skutečností. Při rozpouštění Na_3AlF_6 ve vodě probíhá elektrolytická disociace takto:

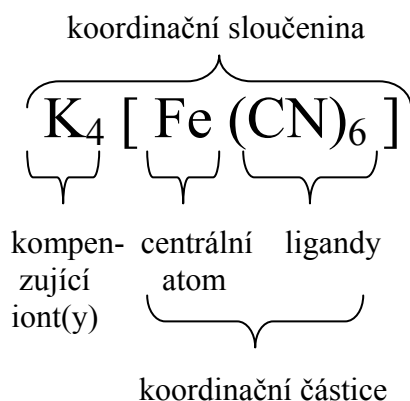
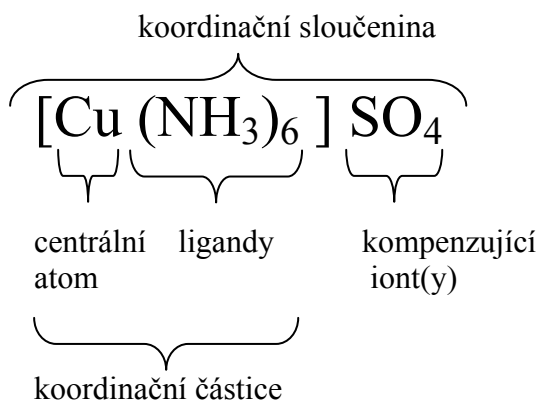


V roztoku tedy nejsou přítomny ionty F^- ani Al^{3+} .

Na základě těchto zjištění se došlo k závěru, že stavební jednotky sloučenin II. řádu se sdružují do velmi stabilních útvarů, které reagují jako celek a jeví proto nové chemické vlastnosti. Pevnost vazby v nich je srovnatelná s pevností kovalentní vazby. Stabilní částici bývá zvykem (ale není to nezbytnou nutností) psát ve vzorci do hranaté závorky. Bylo prokázáno, že vazba v těchto částicích má všechny vlastnosti vazby kovalentní, pouze vzniká jiným způsobem (tzv. koordinací). Proto se tato vazba nazývá koordinačně-kovalentní. Z tohoto důvodu byla teorie přepracována a uvedené látky jsou v současné době označovány jako **koordinační sloučeniny**.

Základní představy a pojmy koordinační chemie

Základní pojmy a termíny z oblasti koordinační chemie si vysvětlíme na názorných příkladech:



Centrální atom – většinou atom přechodného prvku (kovu); zapisuje se v hranaté závorce úplně doleva.

Ligandy – částice (obvykle ionty nebo molekuly) s nadbytkem elektronů (obvykle s volnými elektronovými páry); zapisují se dovnitř hranaté závorky za symbol centrálního atomu.

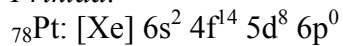
Koordinační částice – je stabilní útvar tvořený centrálním atomem a ligandy. Vzorec koordinační částice bývá zvykem uzavírat do hranaté závorky.

Kompenzující ionty: Koordinační částice jako celek může nebo nemusí být elektricky nabitá. Pokud má elektrický náboj (což je častější případ), musí být tento náboj v pevné fázi kompenzován tak, aby látka jako celek byla elektricky neutrální. Může být kompenzován další koordinační částicí, s opačným elektrickým nábojem (méně časté), nebo malými anorganickými ionty (častější – např. Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} aj.), které se podle své funkce nazývají kompenzující ionty.

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

Od vazby kovalentní se koordinačně-kovalentní vazba liší pouze vznikem, jejich vlastnosti jsou stejné. Koordinačně-kovalentní vazba vzniká tak, že jeden atom (= donor – dárce) poskytne celý elektronový pár a druhý atom (= akceptor – příjemce) ho přijme. Akceptorem je obvykle centrální atom a donory jsou obvykle některé atomy ligandů.

Příklad:



${}_{78}\text{Pt}^{2+}: [\text{Xe}] 6s^0 4f^{14} 5d^8 6p^0$ - volný je jeden orbital s a tři orbitaly p. To jsou celkem 4 orbitaly schopné přijmout elektronový pár (mohou se vytvořit 4 donor-akceptorové vazby).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1																		
2																		
3																		
4																		
5																		${}_{54}\text{Xe}$
6											${}_{78}\text{Pt}$							
7																		

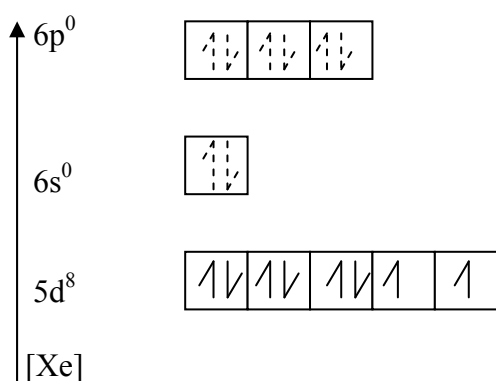
Poznámka:

Světlešedě vyznačena konfigurace Pt.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1																		
2																		
3																		
4																		
5																		${}_{54}\text{Xe}$
6											${}_{78}\text{Pt}^{2+}$							
7																		

Poznámka:

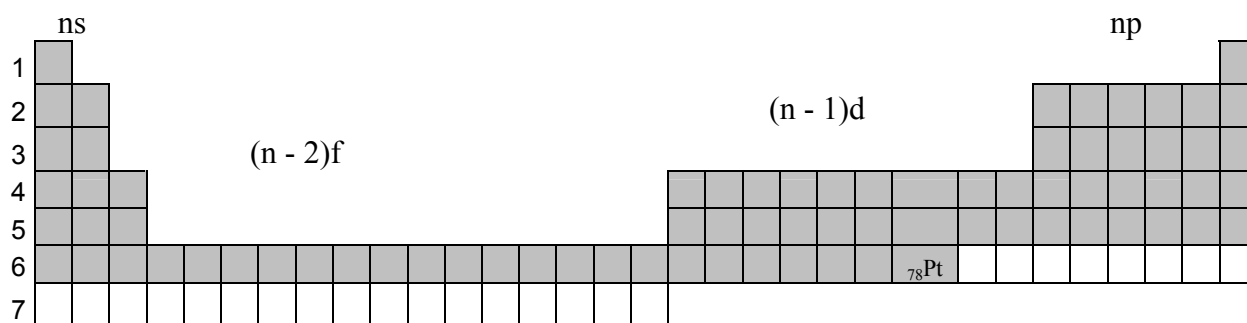
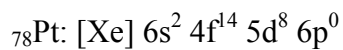
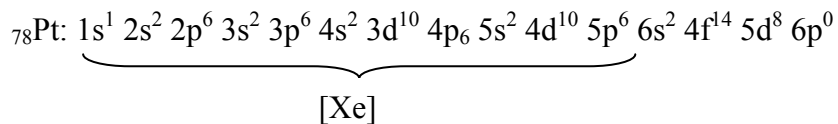
Světlešedě vyznačena konfigurace Pt^{2+} . Tmavošedě vyznačeny prázdné valenční orbitaly Pt^{2+} .



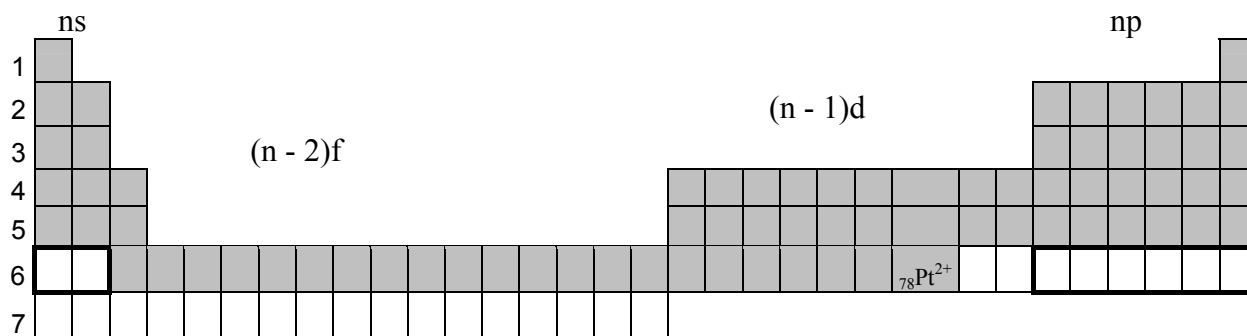
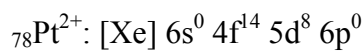
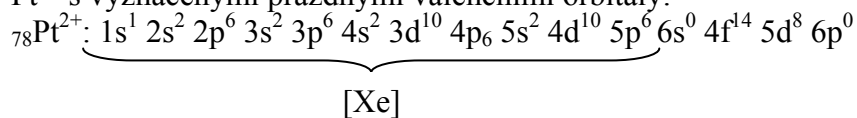
Pt^{2+} je akceptor elektronových párů

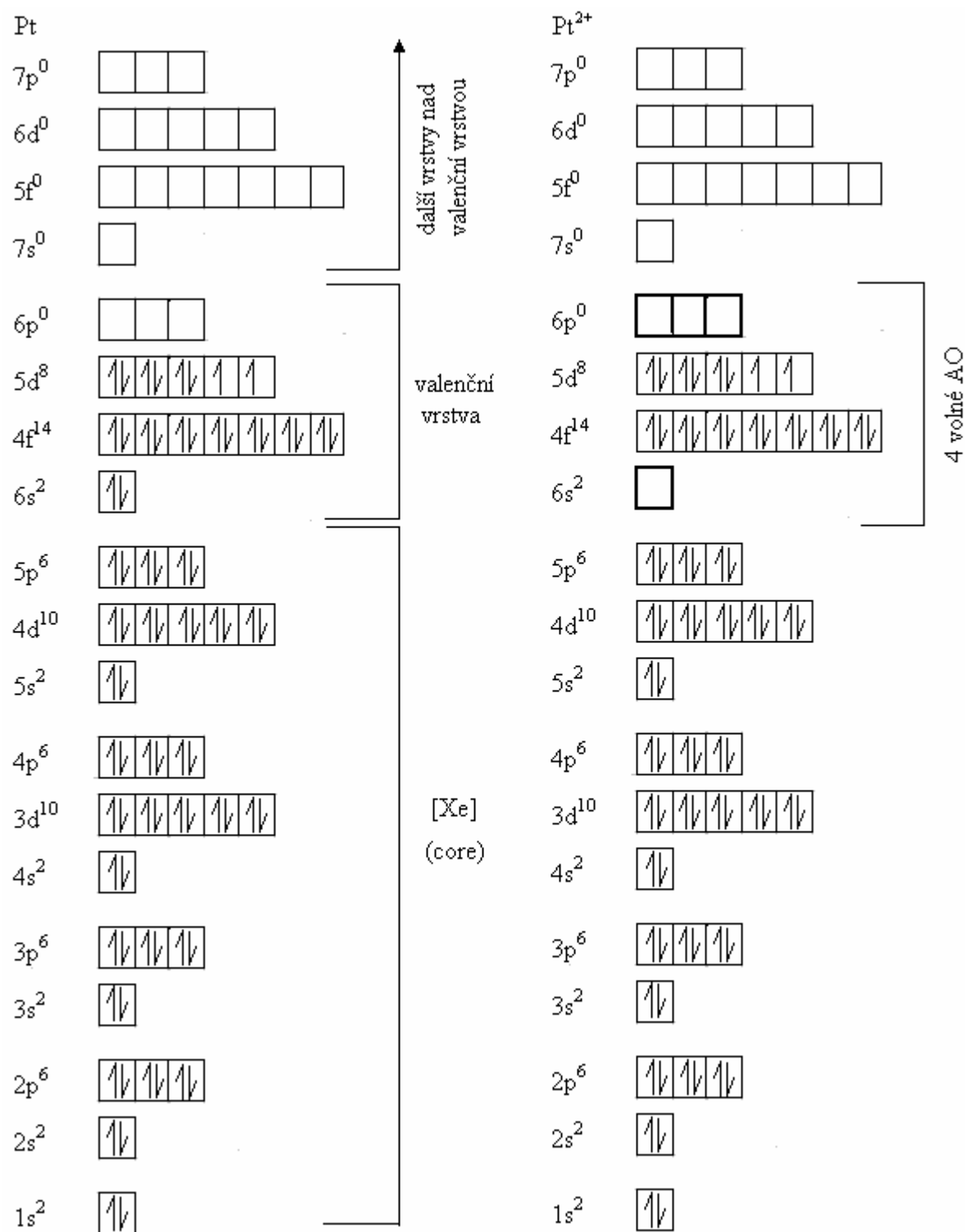
Vysvětlivky:

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

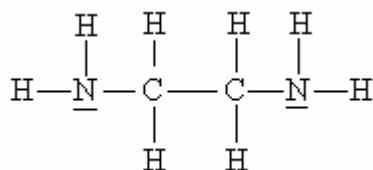
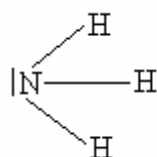



Pt^{2+} s vyznačenými prázdnými valenčními orbitaly:

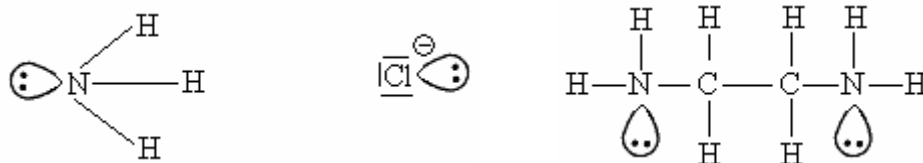




Příklady elektronových strukturálních vzorců některých ligandů:




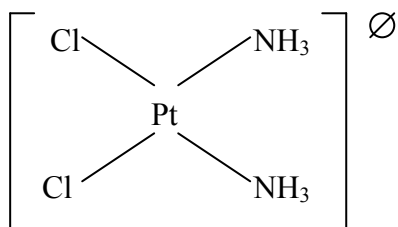
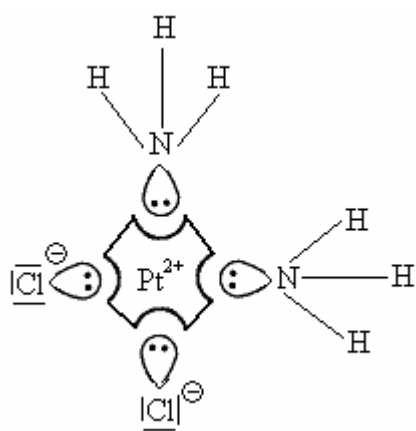
Vzorce výše uvedených ligandů, kde volný elektronový pár donorového atomu, který je schopen se účastnit vzniku koordinačně-kovalentní vazby, je označen .



Znázornění donor-akceptorových vazeb v tzv. cisplatině.

Pt^{2+} akceptor elektronového páru

Cl^- , NH_3 donory elektronového páru,  volný elektronový pár



cis-diamo-dichloroplatnatý komplex (tzv. cisplatin) *

Centrální atom

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

Příklady centrálních atomů:

sloučenina	centrální atom	oxidační číslo centrálního atomu
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	nikl	0
$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$	kobalt	0
$\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	nikl	0
$\text{Ca}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	nikl	0

* *Poznámka:*

Cisplatin je jeden z léků proti rakovině a vyrábí se např. v Brně - Lachemě.

$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$	kobalt	-I
$(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{CO})_5]$	vanad	-III
$\text{K}[\text{Nb}(\text{CO})_6]$	niob	-I
Centrální atom nejčastěji vystupuje ve formě kationtu.		
$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$	hliník	+III
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	železo	+III
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	železo	+II
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	měď	+II

Ligandy

Ligandy bývají donor = dárce elektronového páru:

- neutrální molekula s volnými elektronovými páry
- anion
- může jít také o molekuly s jednotlivými místy obsahujícími nadbytek elektronů

Příklady ligandů:

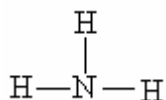
- H_2O , CO , NO , NH_3
- F^- , Cl^- , S^{2-} , OH^- , CN^- , SCN^- , NO_3^-
- benzen

Klasifikace ligandů:

Částice s jedním donorovým atomem se nazývá jednovazný nebo monodonorový ligand.

Příklad:

Molekula NH_3 . Donor elektronového páru (donorový atom) je pouze atom dusíku:



Obsahuje-li ligand více donorových atomů, pak se označuje jako vícevazný nebo polydonorový.

Příklad:

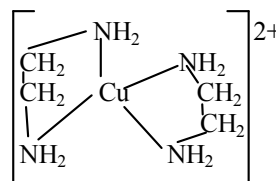
Molekula $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. Donory elektronového páru (donorové atomy) jsou dva atomy dusíku.

Chelátový ligand je ligand vázaný k jednomu a témuž centrálnímu atomu či iontu dvěma či více donorovými atomy. Koordinační sloučenina obsahující chelátový ligand se nazývá chelát.

Příklad:

Molekula $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ se v koordinačním kationtu $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}$ chová jako chelátový ligand:

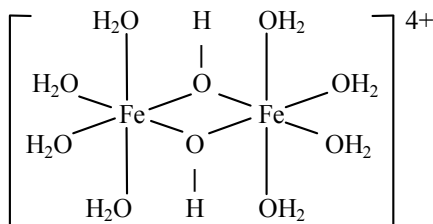
Koordinační kation $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}$ je příkladem chelátu.



Můstkový ligand se váže k více než jednomu centrálnímu atomu či iontu.

Příklad:

Anion OH^- se v koordinačním kationtu $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$ chová jako můstkový ligand:

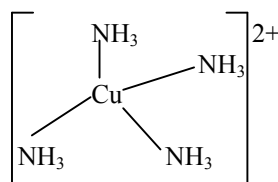


Koordinační číslo

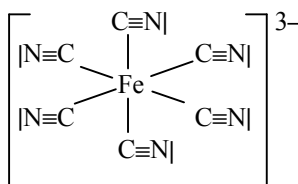
Koordinační číslo je rovno počtu donorových atomů vázaných na centrální atom. V naprosté většině případů je koordinační číslo 6 (oktaedrické uspořádání) nebo 4 (tetraedrické nebo čtvercové uspořádání). Koordinační číslo 6 je nejčastější. Méně frekvencovaná jsou koordinační čísla 2, 3, 5, 7, 8, a 12.

Příklady:

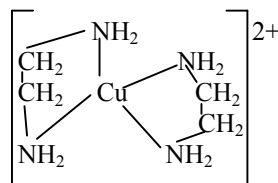
V koordinačním kationtu $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ je koordinační číslo mědi 4. Donory elektronových párů (donorové atomy) jsou atomy dusíku čtyř molekul amoniaku:



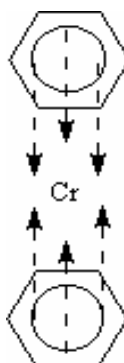
V koordinačním aniontu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ je koordinační číslo železa 6. Donory elektronových párů (tj. donorové atomy) jsou atomy uhlíku šesti iontů CN^- :



V koordinačním kationtu $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}$ je koordinační číslo mědi 4, avšak počet ligandů je 2. Donory elektronových párů (donorové atomy) jsou všechny 4 atomy dusíku:



V koordinační molekule látky nazývané bis(benzen)chrom je koordinační číslo chromu 2. (K chromu se vážou celkem 2 ligandy bez možnosti specifikace donorových atomů).



Koordinační částice

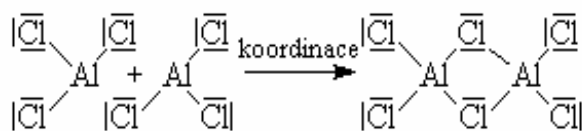
Přesná definice koordinační částice neexistuje. Přibližně je možno nadefinovat ji takto: Koordinační částice je útvar, který:

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

Například:

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

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



Tato sloučenina vyhovuje oběma částem výše uvedené definice (vzniká koordinací, oxidační číslo Al je III, zatímco koordinační číslo Al je 4 a $4 > 3$, přesto jsme nakloněni molekulu Al_2Cl_6 obvykle neoznačovat jako klasickou koordinační částici ve smyslu historicky vzniklé kategorie.

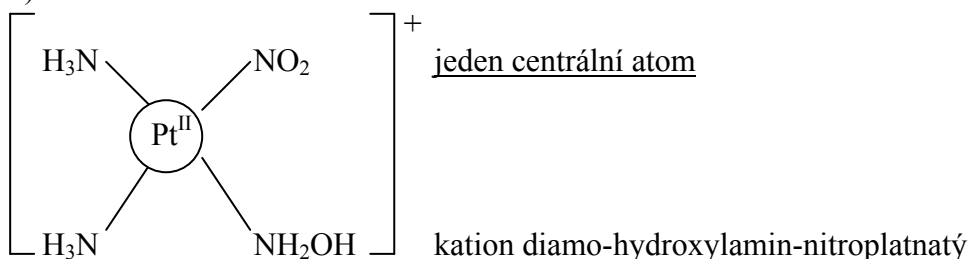
Typy koordinačních částic:

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

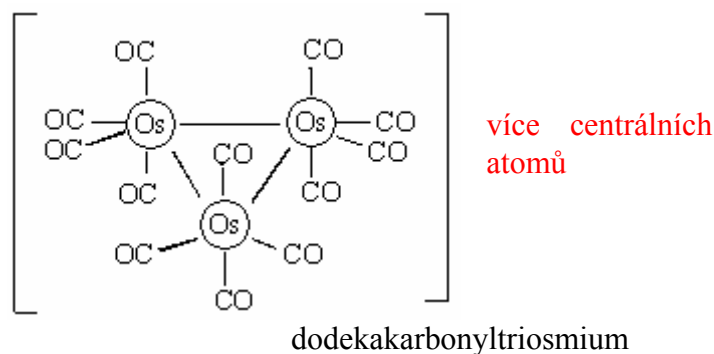
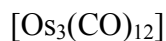
Klasifikace koordinačních částic

Podle počtu tzv. centrálních atomů:

- a) částice mononukleární



b) částice polynukleární (vícejaderná)

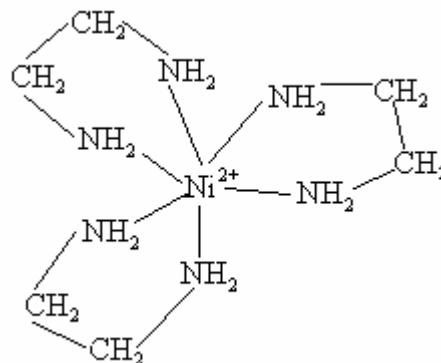
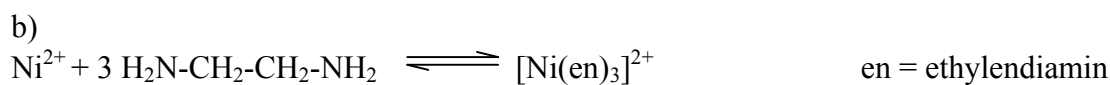
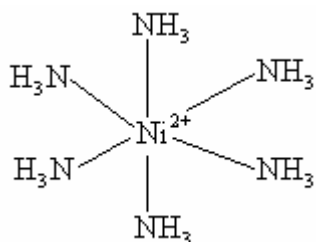
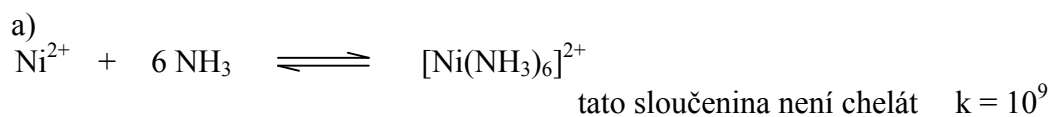


Podle druhu ligandů:

Cheláty (z řeckého chelos = klepeto)

Jsou koordinační částice tvořené centrálním atomem a chelátovým ligandem.

Chelátový ligand je takový ligand, který se k témuž centrálnímu atomu váže alespoň dvěma donorovými atomy.

Příklad:

tato sloučenina je chelát $k = 10^{19}$
 chelát je stabilnější než analogická sloučenina
 s jednovaznými ligandy

Chelátový efekt

Rozdíl pevnosti koordinační vazby ve sloučeninách a), b) je zapříčiněn chelátovým efektem.

Pro stabilitu chelátů platí následující pravidla:

Za analogických podmínek je chelát stabilnější než koordinační částice s jednodonorovými ligandy obsahující stejný centrální atom a stejný počet donor-akceptorových vazeb mezi stejnými atomy jako chelát.

Nejvýraznější chelátový efekt je u pětičlenného a šestičlenného cyklu.
méně členů – odpuzují se, sterické (= prostorové) zábrany
více členů – první donor se naváže na centrální atom, druhý ho pak připojený neudrží, protože dlouhý řetězec je velmi pohyblivý a jeho pohyb vede k přerušení druhé donor-akceptorové vazby.

Využití:

Analytická metoda chelatometrie. Princip chelatometrických titrací spočívá ve tvorbě málo disociovaných komplexů kationtů kovů s Chelatonem 3. Stabilita vzniklého chelátu je závislá na hodnotě pH. Chelatometrie se využívá ke stanovení iontů kovů.

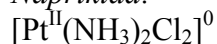
Typickým chelátovým ligandem je EDTA (= kyselina ethylendiamin-N,N,N',N'-tetraoctová) se vzorcem $(\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$. Protože tato látka je ve vodě velmi málo rozpustná, používá se k přípravě roztoků v chelatometrii dihydrát její disodné soli, označovaný obchodním názvem Chelaton 3 nebo Komplexon III.

Kompenzující ionty

Kompenzující ionty nemusejí být v koordinační sloučenině přítomny, pokud je

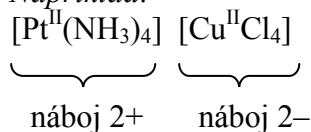
- a) koordinační částice elektricky neutrální:
komplexní elektroneutrální molekula

Například:



- b) sloučenina složená z koordinačního kationtu a koordinačního aniontu

Například:

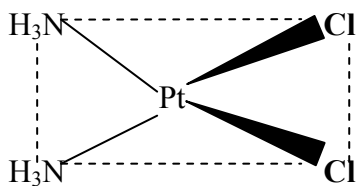
**Izomerie koordinačních sloučenin**

Izomerie je jev, kdy se sloučeniny o stejných molekulových vzorcích liší prostorovým uspořádáním atomů v molekulách. Sloučeniny se stejnými molekulovými, ale různými strukturálními vzorci nazýváme izomery.

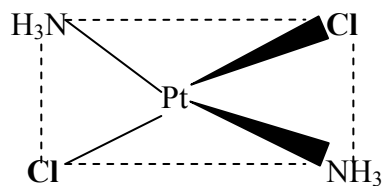
Existují tyto typy izomerů:

1) *Geometrická*

a) čtvercové uspořádání



cis-diamo-dichloroplatinatý komplex

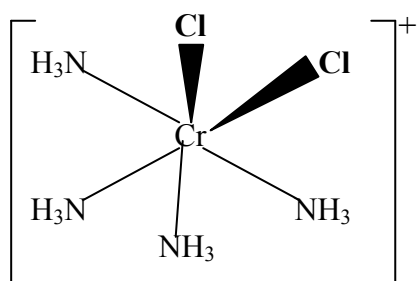


trans-diamo-dichloroplatinatý komplex

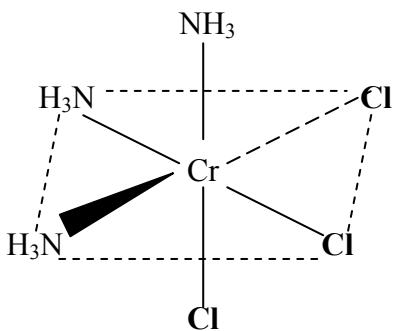
b) tetraedrické uspořádání

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

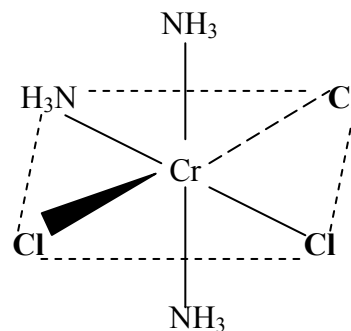
c) oktaedrické uspořádání



cis-tetraamo-dichlorochromitý kation



fac-triamo-trichlorochromitý komplex

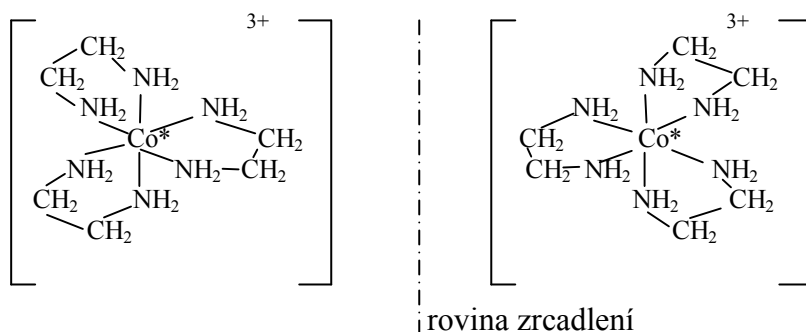


mer-triamo-trichlorochromitý komplex

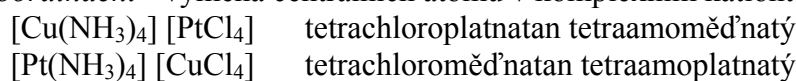
2) *Optická* - u koordinačních sloučenin, které nemají střed ani rovinu symetrie. Nejčastější u oktaedrických koordinačních sloučenin, zejména v přítomnosti vícedonorových ligandů.

Například:

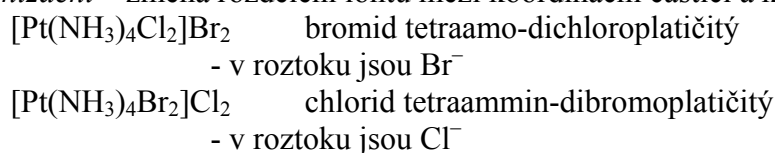
tris(ethyldiamin)kobaltitý kation



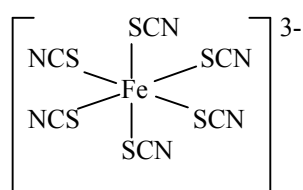
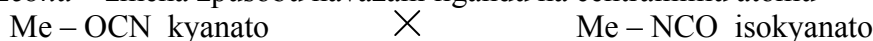
3) *Koordinační* - výměna centrálních atomů v komplexním kationtu a komplexním aniontu



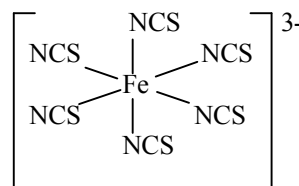
4) *Ionizační* – změna rozdělení iontů mezi koordinační částici a kompenzující sféru



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



hexathiokyanatoželezitanový anion



hexaisothiokyanatoželezitanový anion

Elektronová konfigurace centrálního atomu

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

Příklady:

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

d¹⁰ – Zn²⁺, Ga³⁺, Ge^{IV}, As^V

Cd²⁺, In³⁺, Sn⁴⁺, Sb^V

Hg²⁺, Tl³⁺, Pb^{IV}

Cu⁺, Ag⁺, Au⁺

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

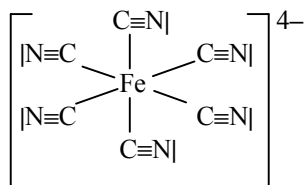
Příklad:

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

Fe: $4s^2 3d^6 4p^0$

Fe^{2+} : $3d^6 4s^0 4p^0$

$\text{C}\equiv\text{N}^-$

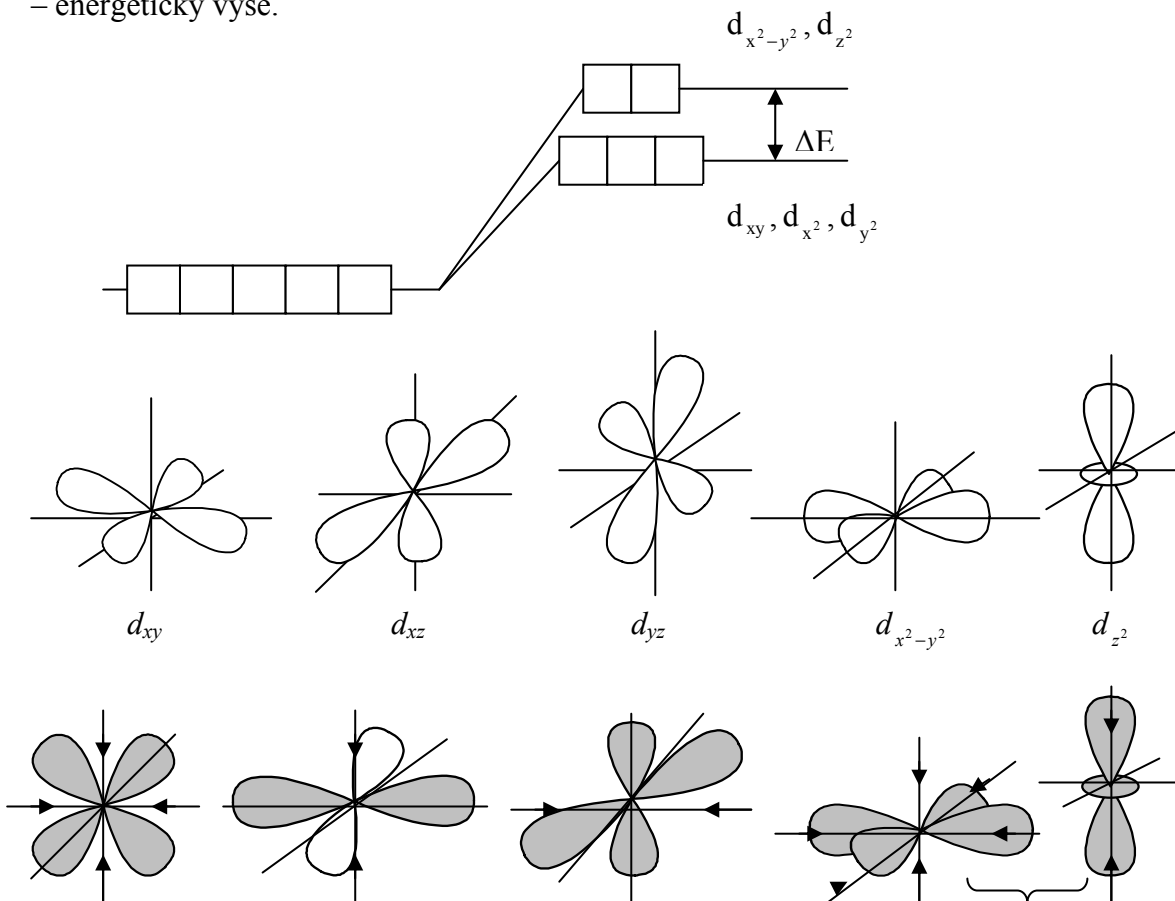


Teorie ligandového pole

Ligandy elektrostaticky ovlivňují valenční sféru centrálního atomu (jsou to dipóly nebo indukované dipóly). Přistupují k centrálnímu atomu ve směru souřadnicových os \Rightarrow zřetelně zvýší energii těch atomových orbitalů centrálního atomu, které mají směr souřadnicových os $3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$, zatímco energie orbitalů orientovaných mezi osy ($d_{xy}, d_{xz},$

d_{yz}) se příliš nezvýší \Rightarrow zruší se pětinasobná degenerace d-orbitalů. Pětice orbitalů 3d se rozpadne na trojici $3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}$ (souhrnně t_{2g}) - energeticky níže a dvojici $3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}$ (e_g)

– energeticky výše.



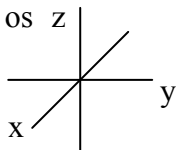
svislá

kolmá

vodorovná

na osách

Poznámka: názvy os z

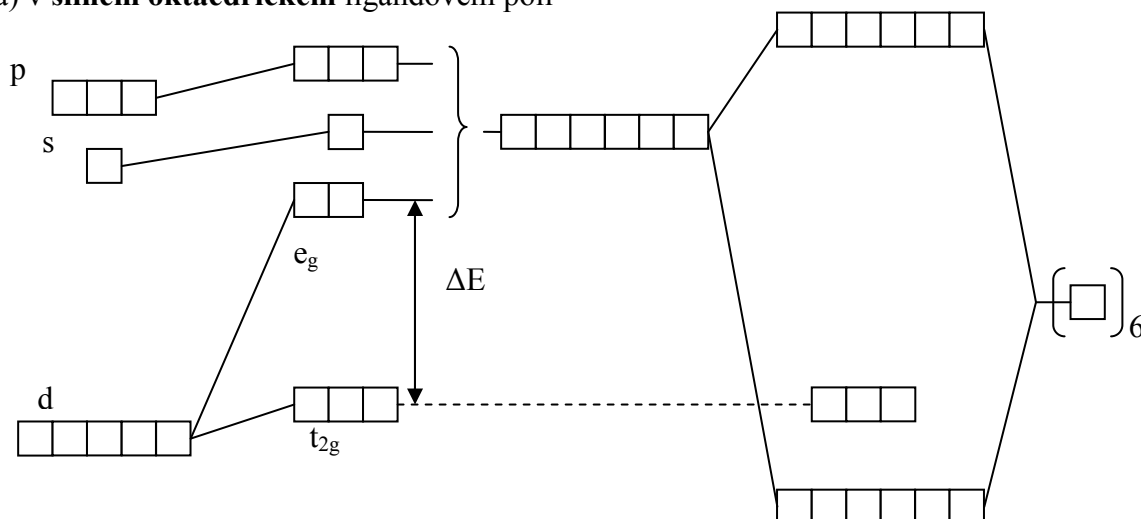


- ΔE velké \Rightarrow vazba je pevná \Rightarrow vzdálenost centrálního atomu a ligandu je malá, ligandové pole je silné
- ΔE malé \Rightarrow vazba je slabá \Rightarrow vzdálenost centrálního atomu a ligandu je velká, ligandové pole je slabé

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

Štěpení d-orbitalů

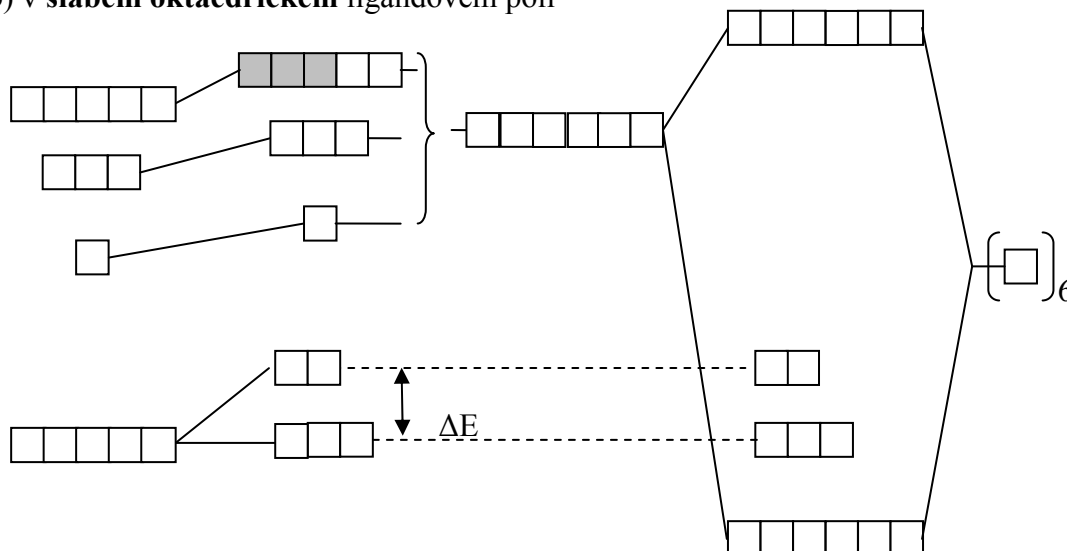
a) v **silném oktaedrickém** ligandovém poli

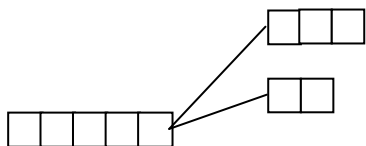
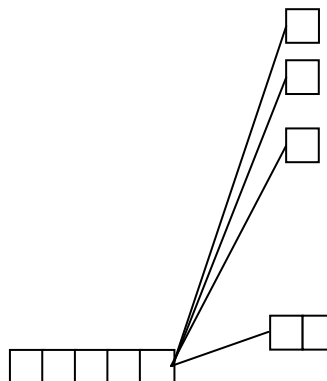


Poznámka:

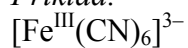
e_g a t_{2g} jsou označení orbitalů vzniklých energetickým štěpením d-orbitalů.

b) v **slabém oktaedrickém** ligandovém poli

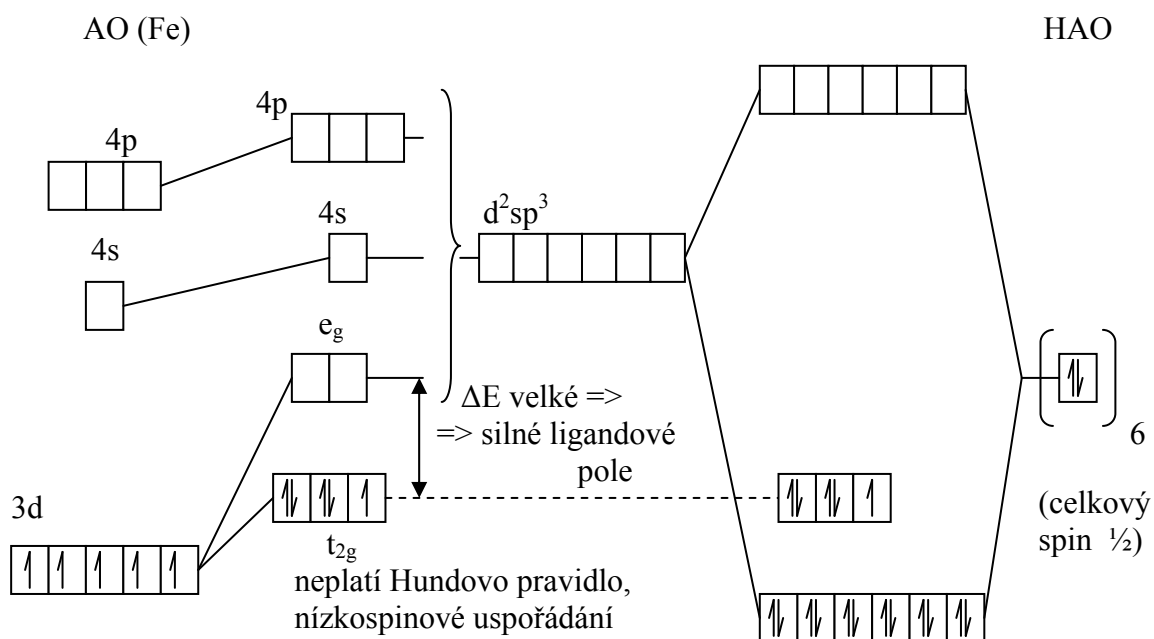


c) v **tetraedrickém** ligandovém poli

 d) ve **čtvercovém** ligandovém poli


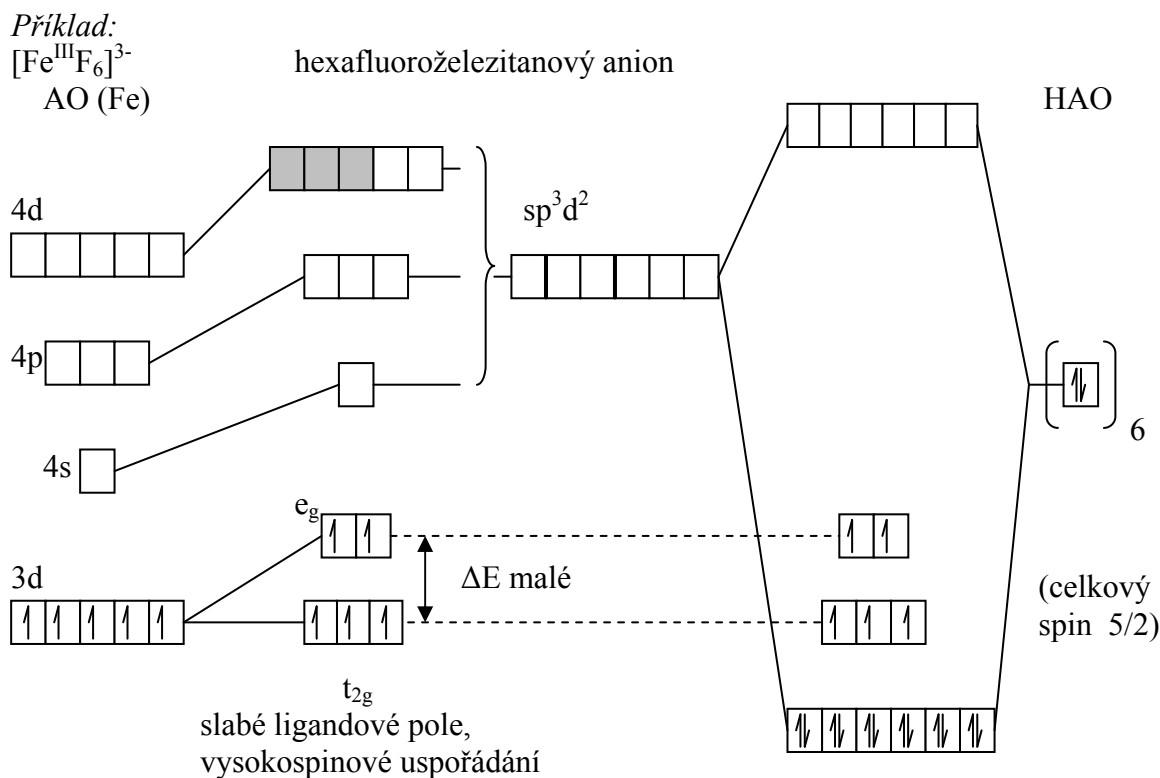
Příklad:



hexakynoželezitanový anion

 CN^- – silný ligand \Rightarrow silné ligandové pole


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



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

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

Příklad:

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

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

Fyzikálně – chemické vlastnosti koordinačních sloučenin

Stabilita koordinačních sloučenin

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

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

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

Poznámka:

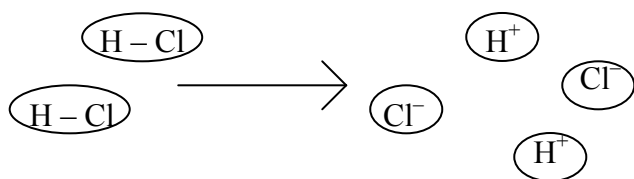
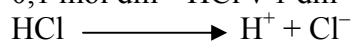
Analytická koncentrace: značí se c a vypočteme ji $c = \frac{n}{V}$, kde n je látkové množství

sledované látky a V je objem roztoku.

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

Příklad:

0,1 mol dm^{-3} HCl v 1 dm^3 vodného roztoku



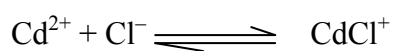
$c(\text{HCl}) = 0,1 \frac{\text{mol}}{1} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, HCl je silná kyselina \Rightarrow všechny molekuly HCl disociují na ionty $\Rightarrow [\text{HCl}] = 0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}^+] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{Cl}^-] = 0,1 \text{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

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

Příklad:

Určete konstantu stability CdCl_4^{2-} .

Vznik koordinační částice CdCl_4^{2-} :



$$K_1 = \frac{[\text{CdCl}^+]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{CdCl}_2]}{[\text{CdCl}^+][\text{Cl}^-]}$$



$$K_3 = \frac{[\text{CdCl}_3^-]}{[\text{CdCl}_2][\text{Cl}^-]}$$

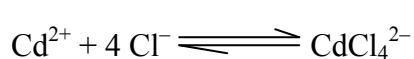


$$K_4 = \frac{[\text{CdCl}_4^{2-}]}{[\text{CdCl}_3^-][\text{Cl}^-]}$$

dílčí konstanty

stability

Celková konstanta stability:



$$K = \frac{[\text{CdCl}_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]^4}$$

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

stabilita koordinační částice

- termodynamická* (termodynamicky stabilní je částice s velkou konstantou stability)
- kinetická* (kineticky stabilní je částice, která se nerozpadne během doby důležité pro daný experiment. Je dána hodnotou aktivační energie pro disociaci)

Interakce koordinačních sloučenin s elektromagnetickým zářením

(barevnost koordinačních sloučenin)

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

Příklad:

název	vzorec	barva
modrá skalice	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	světle modrá
manganistan draselný	KMnO_4	fialová
dichroman draselný	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	oranžovo-červená
chroman draselný	K_2CrO_4	žlutá

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

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

ΔE (λ , barva) závisí na:

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

add1) Mn^{VII} fialová Mn^{IV} černá (burel MnO_2) Mn^{II} bezbarvé	}	Na změně zbarvení roztoku při reakci $\text{Mn}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$ je založena indikace bodu ekvivalence v tzv. manganometrii (analytická metoda).
---	---	---

add2) ZnS bílý CdS žlutý HgS černý

Optické vlastnosti koordinačních sloučenin

Síla ligandového pole (tj. velikost energetického štěpení d-orbitalů) se odrazí také v optických vlastnostech látek (na excitaci do energeticky vzdáleného orbitalu je zapotřebí

velká energie, a tedy je absorbováno světlo o krátké vlnové délce – blíže k fialovému konci spektra a obráceně – blíže k červenému konci spektra).

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

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

slabé ligandové pole – $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{CrO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{SCN}^- < \text{N}_3^- < \text{F}^- < \text{S}_2\text{O}_3^{2-} < \text{CO}_3^{2-} < \text{OH}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} < (\text{COO})^{2-} < \text{NCS}^- < \text{NO}_2^- < \text{NH}_2 < \text{ethylendiamin} < \text{H}^- < \text{CH}_3^- < \text{C}_6\text{H}_5^- < \text{C}_5\text{H}_5^- < \text{CO} < \text{CN}^-$ - silné ligandové pole (vysoká toxicita CO a CN^-)

Poznámka:

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

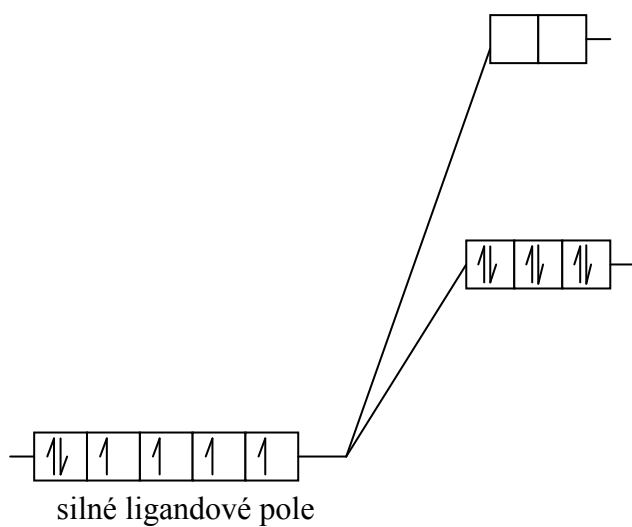
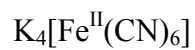
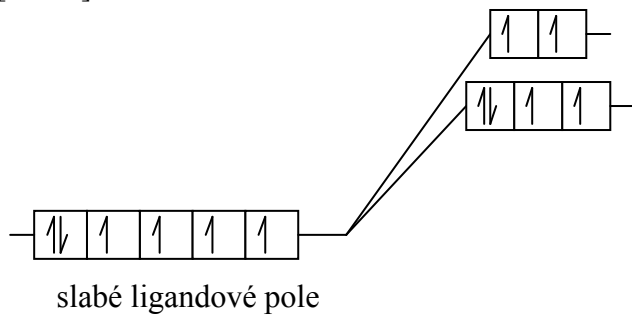
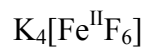
Magnetické vlastnosti koordinačních sloučenin

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

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

Př.

$\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}\text{F}_6]$	→ 6 val.elektronů ←	$\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$
vtahována do magnetického pole		vypuzována z magnetického pole
nespárované elektrony ⇒ vysokospinové uspořádání		spárované elektrony ⇒ nizkospinové uspořádání
malé štěpení orbitalů d		velké štěpení orbitalů d
F^- je vlevo ve spektrochemické řadě		CN^- je vpravo ve spektrochemické řadě

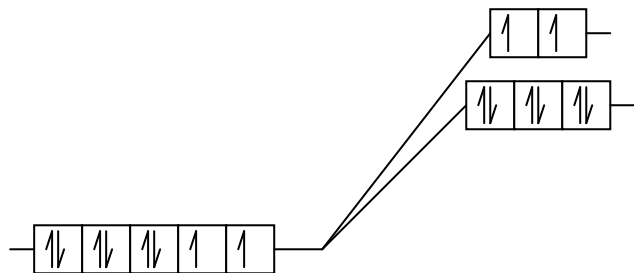


Rozdělení elektronů
 Fe^{2+} mezi rozštěpené
 d-orbitaly.

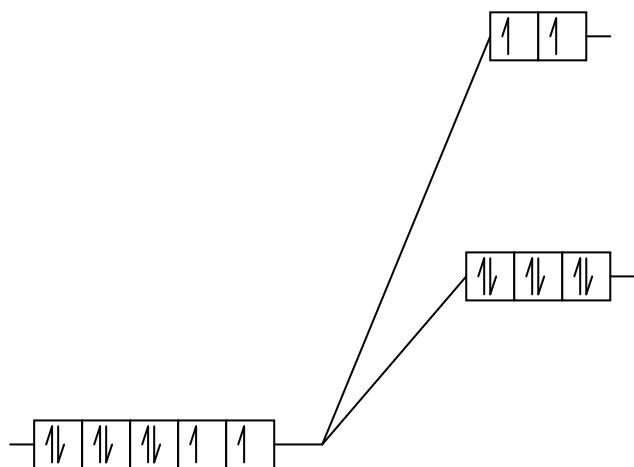
⇒ Podle magnetických vlastností lze někdy usuzovat na způsob vazby v koordinační částici.

Ale:

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



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



stejný spin \Rightarrow stejné
magnetické pole

Použité a doporučené informační zdroje:

Přednášky

Klikorka

Hála: pomůcka k obecné chemii

Chemické názvosloví anorganických sloučenin

R. B. Heslop, K. Jones: Anorganická chemie, SNTL, Praha, 1982, 1. vyd., str. 598

Iontová vazba

Iontová vazba je typ chemické vazby, ve které jeden atom získá elektrony na úkor druhého. Vzniká, pokud rozdíl elektronegativit vázaných atomů je velký; obvykle se uvažuje, že iontová vazba vzniká při rozdílu elektronegativit $\Delta\chi > 1,7$. Atomy se snaží získat nebo odevzdat jeden nebo více elektronů tak, aby získaly stabilní elektronovou konfiguraci.

Pojmy:

a) Vznik aniontu

REDUKCE = děj, kdy částice přijímá elektrony.

Ion X^{n-} nese záporný náboj a nazývá se anion. Anion prvku vzniká tak, že elektricky neutrální atom přijme jeden nebo více elektronů $X + ne^- \rightarrow X^{n-}$. Existují také víceatomové anionty. Anionty snadno tvoří prvky umístěné v periodické soustavě prvků vpravo (typicky halogeny – pro ně je vžitý obecný symbol X), zejména vpravo nahoře: $F \rightarrow F^-$, $Cl \rightarrow Cl^-$.

Atom přijímající elektron je elektronegativní, má velkou elektronovou afinitu a je to nekov.

Příklady:

prvek	elektronegativita	molární elektronová afinita (kJ mol^{-1})	molární ionizační potenciál (kJ mol^{-1})	reakce
F	4,1	328	1681,0	$F + e^- \rightarrow F^-$
O	3,5	141	1313,9	$O + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

V příkladech je uveden první ionizační potenciál/afinita.

b) Vznik kationtu

OXIDACE = děj, kdy částice odštěpuje elektrony.

Ion Me^{n+} nese kladný náboj a nazývá se kation. Kation prvku vzniká tak, že elektricky neutrální atom ztratí jeden nebo více elektronů $Me \rightarrow Me^{n+} + ne^-$. Kationty obvykle tvoří kovy (pro ně je vžitě označení Me, odvozené od slova METAL).

Atom odevzdávající elektrony je elektropozitivní, má nízkou elektronegativitu a nízkou ionizační energii. Bývá to kov.

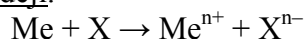
Příklady:

prvek	elektronegativita	elektronová afinita (kJ mol^{-1})	ionizační potenciál (kJ mol^{-1})	reakce
Na	1,0	52,8	495,8	$Na - e^- \rightarrow Na^+$
Ca	1,0	2,37	589,8	$Ca - 2e^- \rightarrow Ca^{2+}$

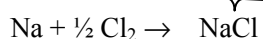
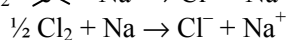
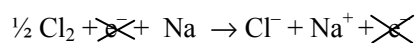
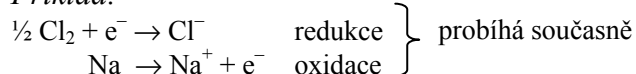
V příkladech je uveden první ionizační potenciál/afinita.

Oxidačně-redukční (redoxní) děj

Elektrony, které přijímá elektronegativní atom za vzniku aniontu, se musejí napřed uvolnit z elektronového obalu jiného, elektropozitivnějšího atomu. Ten se při odštěpení elektronů stane kationtem. Oxidace a redukce proto vždy běží současně a mluvíme o oxidačně-redukčním (redoxním) ději.

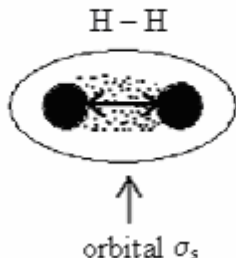


Příklad:

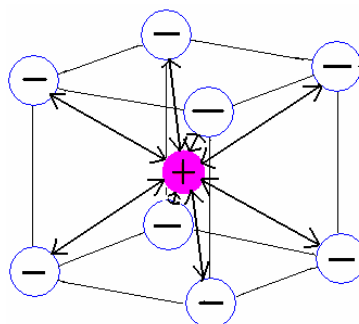


Na rozdíl od vazby kovalentní není iontová vazba směrově specifická. Iontová vazba má elektrostatický charakter, který je všesměrový (tzn. působí na všechny strany stejně), proto ionty mají tendenci se shlukovat do rostoucích iontových krystalů, které mohou dosahovat i velmi velkých rozměrů.

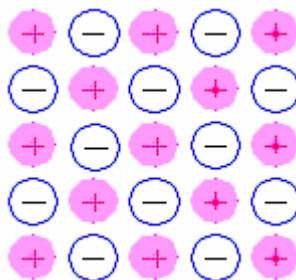
koordináční vazba
(lokalizace a směrová specifita):



Obr. 1



Obr. 2: Iontová vazba (všesměrovost).



Obr. 3: Schématický model iontového krystalu.

Mřížková energie

Definice: Mřížková energie je energie potřebná na rozrušení krystalové struktury obsahující 1 mol iontové sloučeniny a na oddálení iontů do nekonečna (jinými slovy, je to energie, která se uvolní při vzniku 1 mol iontového krystalu z iontů).

Pomocí mřížkové energie se vysvětluje např. funkce tzv. chladicích směsí. Podobně jako k přeměně pevné látky na kapalinu je zapotřebí tepla také k rozpuštění pevné látky v kapalině (obdoba mřížkové energie, avšak v tomto případě nemusí jít vždy o iontovou sloučeninu a v roztoku od sebe částice rozpuštěné látky nejsou nekonečně vzdálené). Toto teplo odnímá látka svému okolí a roztok se proto během rozpouštění ochlazuje. Směsi, které při smíchání svých složek snižují svoji teplotu, využívají se v laboratoři k chlazení, se nazývají „chladicí směsi“. S použitím chladnější kapaliny k rozpouštění, dosáhneme nižších teplot. Ještě nižší teploty dosáhneme (v případě vody) použitím sněhu nebo drčeného ledu místo vody. Je také účelné použít tepelně izolující nádoby, např. z plastů, abychom dosaženou nízkou teplotu udrželi co nejdéle. Dobré chladicí směsi tvoří např.: voda a NaCl (kuchyňská sůl). Více se dozvíte v předmětech Laboratorní technika a Laboratorní cvičení z organické chemie. Příklady chladicích směsí uvádí následující tabulka:

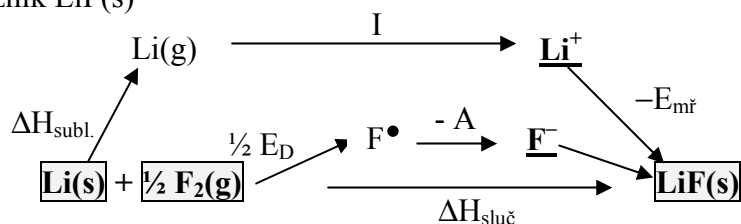
Příklady chladicích směsí:

látky v chladicí směsi	poměr hmotností (ve stejném pořadí jako v předchozím sloupci)	nejnižší dosažitelná teplota
led-NaCl	3 : 1	-20 °C
led-KCl	1 : 1	-30 °C
led-CaCl ₂	2 : 3	-49 °C
led-NH ₄ Cl	14 : 1	-15 °C

Velikost mřížkové energie se určí např. výpočtem pomocí tzv. Born-Haberova cyklu.

Born-Haberův cyklus (tento postup výpočtu platí pro iontové sloučeniny)*Příklad:*

Vznik LiF(s)

*Význam symbolů:*

(s)...tuhá látka,

(g)...plyn,

 ΔH_{subl} – sublimační energie,

I – ionizační potenciál,

 $\frac{1}{2} E_D$ – disociační energie,

-A – elektronová afinita,

- $E_{\text{mř}}$ – mřížková energie, $\Delta H_{\text{sluč}}$ – slučovací entalpie

Jiný zápis reakcí:

Poznámka:

Podle definice je $E_{\text{mř}} > 0$, $A > 0$ [odkaz na definici a připomenout směr děje](#)

$\text{Li(s)} \dots$	$\rightarrow \text{Li(g)}$	ΔH_{subl}	$154,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
Li(g)	$\rightarrow \text{Li}^+ + e^-$	I	$519,2 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\frac{1}{2} \text{F}_2$	$\rightarrow \text{F}\cdot$	$\frac{1}{2} E_{\text{D}}$	$75,4 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{F}\cdot + e^-$	$\rightarrow \text{F}\cdot^-$	$-A$	$339,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\text{Li}^+ + \text{F}\cdot^-$	$\rightarrow \text{LiF}$	$-E_{\text{mř}}$	$x \text{ kJ mol}^{-1}$
<hr/>			
$\text{Li(s)} + \frac{1}{2} \text{F}_2$	$\rightarrow \text{LiF}$	$\Delta H_{\text{sluč}}$	$-611,3 \text{ kJ mol}^{-1}$

Podle 2. termochemického zákona ([odkaz na něj](#)):

$$\Delta H_{\text{subl}}(\text{Li}) + I(\text{Li}) + \frac{1}{2} E_{\text{D}}(\text{F}_2) - A(\text{F}_2) - E_{\text{mř}}(\text{LiF}) = \Delta H_{\text{sluč}}(\text{LiF})$$

$$E_{\text{mř}}(\text{LiF}) = \Delta H_{\text{subl}}(\text{Li}) + I(\text{Li}) + \frac{1}{2} E_{\text{D}}(\text{F}_2) - A(\text{F}_2) - \Delta H_{\text{sluč}}$$

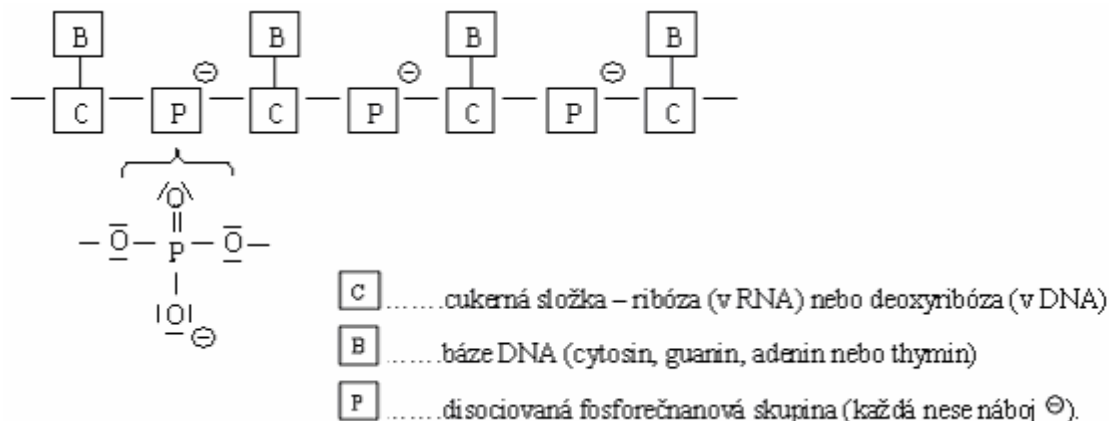
$$x = 154,9 + 519,2 + 75,4 - 339,1 - (-611,3)$$

$$x = 1021,7 \Rightarrow E_{\text{mř}}(\text{LiF}) = 1021,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ionty s velkým nábojem

Dosud byly probrány ionty s „malým“ nábojem, např. Li^+ , Fe^{3+} , F^- (dle oxidačního čísla nanejvýš do hodnoty 8)

Existují ovšem také i ionty s mnohem větším nábojem, např. :



Obr. 4: Schéma řetězce DNA (RNA). (viz podrobněji kapitola biopolymery)

Celý řetězec obsahuje řádově 10^5 disociovaných fosforečnanových skupin, z čehož plyne, že celý řetězec je polyanion s nábojem cca $100\,000\ominus$.

Částice s dlouhým řetězcem a velkým počtem atomů či skupin nesoucích záporný náboj se nazývá polyanion. Analogicky částice s dlouhým řetězcem a velkým počtem atomů či skupin nesoucích kladný náboj (např. $-\text{NH}_4^+$) se nazývá polykation.

Kdyby o chování iontů rozhodoval jen náboj, musel by polyanion (polykation) být velmi prudce reaktivní. Ve skutečnosti však polykationy ani polyaniony prudce reaktivní

nejdou. Z toho plyne, že chování iontů lépe než celkový elektrický náboj popíše jiná veličina, a to tzv. povrchová hustota náboje ρ :

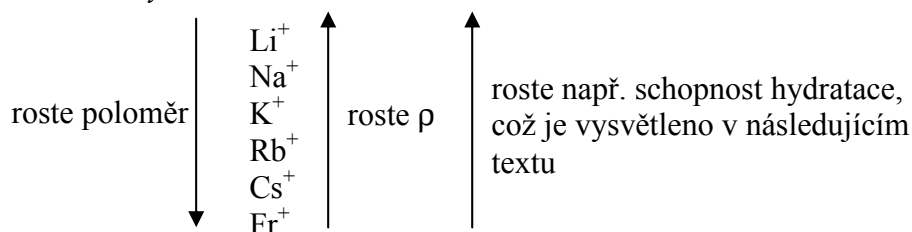
$$\rho = \frac{Q}{S} \quad (1)$$

Q...náboj celé částice, S...povrch celé částice

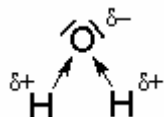
Protože záporný náboj je po celé délce molekuly DNA (RNA) rozmístěn pravidelně (plyne z Obr. 5), je pro všechny molekuly DNA (RNA) povrchová hustota náboje přibližně stejná (nezávislá na celkové délce řetězce a na jeho celkovém náboji). Proto mají všechny molekuly DNA (RNA) přibližně stejné elektrické vlastnosti. Ve fyzikální chemii a (studenti biologie) v molekulární biologii se budete učit o elektroforetickém dělení molekul DNA podle velikosti. Zde jen připomínáme, že elektroforetické dělení iontů je založeno na jejich odlišné pohyblivosti různých iontů, která kromě elektrického náboje závisí také na jejich velikosti a tvaru e^- . V případě elektroforézy DNA, která se provádí v polyakrylamidovém gelu ponořením do vhodného roztoku, rozhoduje o pohyblivosti molekul DNA především jejich velikost a tvar, zatímco celkový elektrický náboj má vliv podstatně menší. Z toho důvodu delší molekuly DNA (které nesou větší elektrický náboj) migrují při elektroforéze pomaleji (u „normálních“ iontů je tomu opačně – částice s větším nábojem migrují rychleji).

Ze vztahu (1) plyne, že mezi stejně nabitými ionty (stejně Q) mají největší povrchovou hustotu ionty s nejmenším povrchem (S), tj. s nejmenším poloměrem.

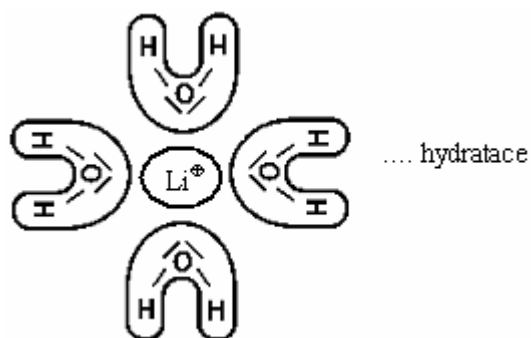
Např. pro alkalické kovy:



Roste-li povrchová hustota kladného náboje, roste ochota kationtů přitahovat částice se zvýšenou elektronovou hustotou (např. s volnými elektronovými páry nebo záporně nabitě částice). Takovou částicí je např. molekula vody, která na atomu kyslíku nese dva volné elektronové páry a současně také parciální záporný náboj:



Molekula vody je proto atomem kyslíku přitahována ke kationtu, např. Li⁺. Jinými slovy – kationty jsou ve vodném roztoku obalovány molekulami vody. Říkáme, že jsou *hydratovány* (popsaný jev se nazývá *hydratace*). Pokud nechceme konkrétně uvažovat, které rozpouštědlo jsme použili, mluvíme o *solvataci*. Jinými slovy, *solvatace* je jev, kdy jsou ionty v roztoku obalovány molekulami rozpouštědla a nechceme (nebo nemůžeme) odlišovat, o které konkrétní rozpouštědlo se jedná.



Obr. 5

Molekuly vody jsou nejsilněji přitahovány ke kationtům s největší povrchovou hustotou náboje (Li^+). Proto jsou lithné kationty v uvažované skupině (alkalické kovy) nejsilněji hydratovány.

Konkrétní příklady vlivu hydratace na vlastnosti látek:

LiCl v otevřené zásobní láhvi silně poutá vzdušnou vlhkost, takže po určité době se obsah láhve změní na „rozteklou břechku“ \Rightarrow láhve s lithnými solemi je proto nutno uzavírat a zalepit.

NaCl – hydratuje podstatně méně, ale také (viz chování soli na slaném pečivu za deštivého počasí).

KCl – hydratace je zanedbatelná. Standardní látka pro řadu fyzikálně-chemických měření je proto KCl, i když je dražší než NaCl. Obecně lze konstatovat, že k přesným chemickým měřením je vhodnější používat draselné soli místo sodných.

Formální a efektivní (skutečný) náboj

Hranice mezi vazbou polární kovalentní a vazbou iontovou je dána pouze definicí, nejedná se o skutečnou fyzikální hranici. Čistě iontová látka neexistuje, všechny látky jsou pouze více či méně polární.

NaF	$\Delta\chi(\text{NaF}) = \chi(\text{F}) - \chi(\text{Na}) = 4,1 - 1,0 = 3,1$	} obě látky jsou podle definice iontové; měly by tedy být tvořeny ionty
NaCl	$\Delta\chi(\text{NaCl}) = \chi(\text{Cl}) - \chi(\text{Na}) = 2,8 - 1,0 = 1,8$	

„Jak je to s elektrickým nábojem přítomným na iontech Na^+ , Cl^- , F^- ?“

Podle definice:

Na^+ , F^-

Na^+ , Cl^-

$\pm 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

formální náboj

pro obě sloučeniny stejný,

rovný $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Ve skutečnosti:

$\text{Na}^{\delta+} - \text{F}^{\delta-}$ $\text{Na} \rightarrow \text{F}$ $\text{Na} \blacktriangleleft \text{F}$

$\text{Na}^{\delta+} - \text{Cl}^{\delta-}$ $\text{Na} \rightarrow \text{Cl}$ $\text{Na} \blacktriangleleft \text{Cl}$

$|\text{Q}| < 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

efektivní náboj

$Q(\text{Na}^+, \text{F}^-) > Q(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)$

Podle definice by v molekule NaCl měly být přítomny ionty Na^+ a Cl^- , nesoucí jednotný elementární elektrický náboj o velikosti $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (resp. $-1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$).

Ve skutečnosti však jsou elektrony na vazbě Na – Cl posunuty jen částečně, takže bližší skutečnosti je zápis této vazby jako polární, tj. $\text{Na}^{\delta+} - \text{Cl}^{\delta-}$, $\text{Na} \rightarrow \text{Cl}$, $\text{Na} \blacktriangleleft \text{Cl}$. Velikost parciálního (částečného) náboje na atomech Na^+ , Cl^- se dá zjistit např. z hodnoty dipólového momentu. Každopádně však je tento (tzv. efektivní, tj. skutečný) náboj na atomech Na^+ , Cl^-

menší než elementární elektrický náboj (jinak zapsáno $\delta^+ < 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, resp. $|\delta^-| < 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$).

Příklad:

Délka vazby v molekule bromovodíku je 0,141 nm. Experimentálně zjištěná hodnota dipólového momentu HBr je $2,64 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$. Vypočítejte velikost efektivního náboje na iontech H^+ , Br^- . Kolikrát je tato hodnota menší než náboj formálně přítomný na uvedených atomech?

Řešení:

Dipólový moment μ molekuly HBr se podle vztahu (křížový odkaz na číslo vztahu2) rovná součinu efektivního náboje Q a vzdálenosti těžišť nábojů l :

$$\mu = Q \cdot l \quad (2)$$

Po číselném dosazení:

$$2,64 \cdot 10^{-30} = Q \cdot 0,141 \cdot 10^{-9} \quad \Rightarrow \quad Q = \frac{2,64 \cdot 10^{-30}}{0,141 \cdot 10^{-9}} = 1,872 \cdot 10^{-20} \text{ C} \quad \text{efektivní náboj}$$

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \quad \text{formální náboj}$$

$$\frac{e}{Q} = \frac{1,602 \cdot 10^{-19}}{1,872 \cdot 10^{-20}} = 8,5577$$

Efektivní náboj v HBr je asi 8,6x menší než náboj formální.

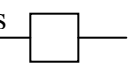
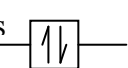

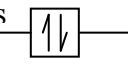
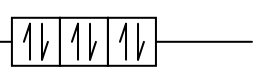
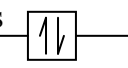
Stabilní elektronová konfigurace iontů

Elektronová konfigurace iontů bude stabilní tehdy, když valenční orbitály (odkaz na místo, kde jsou probrány) budou:

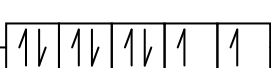
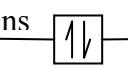
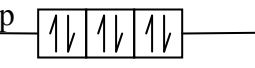
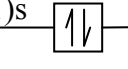
- úplně zaplněné
- úplně prázdné
- zaplněné přesně napůl (každý orbital obsazený jedním elektronem).

Prvními dvěma způsoby je elektronová konfigurace stabilizována velmi výrazně; třetí způsob (poloviční zaplnění valenčních orbitalů) sice konfiguraci také stabilizuje, ale podstatně méně.

1. konfigurace vzácných plynů

	konfigurace valenční vrstvy	počet valenčních elektronů	označení konfigurace		příklady iontů
$0 e^-$	$1s^0$	0		$1s$ 	H^+
[He]	$1s^2$	12	elektronový dublet	$1s$ 	Be^{2+}, Li^+, H^-
[Ne]	$2s^2 2p^6$	2+6 = 8	elektronový oktet	$2p$  $2s$ 	$Al^{3+}, Mg^{2+}, Na^+, F^-, O^{2-}, N^{3-}$
[Ar]	$3s^2 3p^6$			$3p$  $3s$ 	$Ti^{4+}, Sc^{3+}, Ca^{2+}, K^+, S^{2-}, Cl^-$

2. konfigurace pseudovzácných plynů

	konfigurace valenční vrstvy	označení konfigurace		příklady iontů
[Ni]	$(n-1)s^2(n-1)p^6ns^2(n-1)d^8$ počet valenčních elektronů $2+6+2+8 = 18$	elektronová osmnáctka	$(n-1)d$  ns  $(n-1)p$  $(n-1)s$ 	Cu^+, Zn^{2+}, Ga^{3+}
[Pd]				$Ag^+, Cd^{2+}, In^{3+}, Sn^{4+}, Sb^{5+}$
[Pt]				$Au^+, Hg^{2+}, Tl^{3+}, Pb^{4+}, Bi^{5+}$

3. konfigurace inertního elektronového páru

	konfigurace valenční vrstvy	označení konfigurace		příklady iontů
[Zn]	$(n-1)s^2(n-1)p^6ns^2(n-1)d^{10}$ počet valenčních elektronů $2+6+2+10 = 20$	elektro- nová dvacítká		Ga^+
[Cd]				$\text{In}^+, \text{Sn}^{2+}, \text{Sb}^{3+}$
[Hg]				$\text{Tl}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$

4. nepravidelná konfigurace

je stabilní u iontů přechodných a vnitřně přechodných prvků.

Například: ion

Fe^{3+} jeho stabilní konfigurace je totožná s konfigurací neutrálního atomu: [V]
 Co^{2+} jeho stabilní konfigurace je totožná s konfigurací neutrálního atomu: [Mn]
 Eu^{2+} jeho stabilní konfigurace je totožná s konfigurací neutrálního atomu: [Pm]
 /europium, promethium/

Vysvětlení, proč tato konfigurace je stabilní, najdete u teorie ligandového pole. [Odkaz na teorii ligandového pole - vysvětlení](#)

Stabilita a reaktivita iontů z hlediska oxidačně-redukčních reakcí

stabilní = nereaktivní

nestabilní = reaktivní

Stabilní jsou ionty s konfigurací uvedenou výše (mají-li konfiguraci jinou, jsou reaktivní). Čím více se konfigurace atomu/iontu liší od stabilní konfigurace, tím je atom/ion reaktivnější. Stabilní jsou anionty malých atomů (např. F^-) a kationty velkých atomů (např. Cs^+).

Anionty:

F^-	\downarrow roste reaktivita aniontu	\uparrow roste reaktivita elektroneutrálního atomu
Cl^-		
Br^-		
I^-		

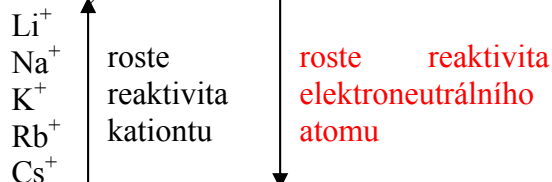
Valenční elektrony aniontu I^- jsou již daleko od jádra, proto anion I^- snadno e^- ztratí. Z toho důvodu je reaktivní (snadno je oxidován na elektroneutrální jód).

Příčina rostoucí reaktivity aniontů ve směru od malých k velkým je následující:

Reaktivní anion je takový, který snadno ztrácí valenční elektron. Přitom s rostoucí vzdáleností valenčních elektronů od jádra klesá síla, kterou jsou elektrony k atomu poutány (plyne

z Coulombova zákona: $F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$).

Kationty:



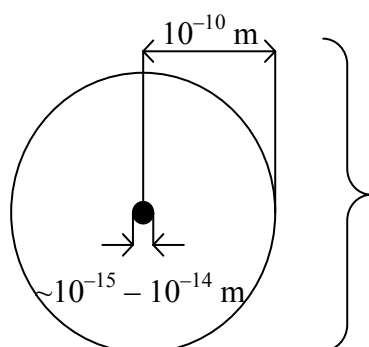
Kation Li⁺ má valenční e⁻ umístěné blízko jádra ⇒ jádro velmi přitahuje e⁻. Proto je kation Li⁺ reaktivní a snadno se redukuje na Li⁰.

Příčina rostoucí reaktivity kationtů ve směru od velkých k malým je následující:

Reaktivní kation je takový, který snadno přijímá valenční elektron. Přitom s klesající vzdáleností valenčních elektronů od jádra roste síla, kterou jsou elektrony k atomu poutány

(plyne z Coulombova zákona: $F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$).

Poloměry jednoatomových iontů

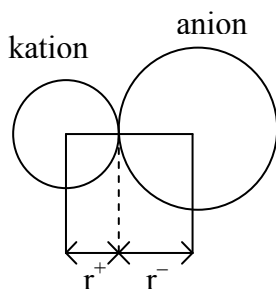


rozměry atomového jádra a elektronového obalu jsou řádově:

jádro: 10^{-15} až 10^{-14} m
obal: 10^{-10} m (= 1 Å).

Rozměry atomu nelze měřit od jádra „na kraj“, protože elektronový obal atomu má difúzní charakter, není tedy ostře ohraničen. Místo toho se rozměry atomů určují na základě měření vzdálenosti jader.

Definice:



$r^+ + r^-$ = vzdálenost středů vázaných atomů (tzv. mezijaderná vzdálenost)

Mezijaderná vzdálenost se dá experimentálně určit např. pomocí:

- rentgenové difrakce
 - NMR (nukleární magnetická rezonance)
 - IR (infračervená rotační spektrometrie)
- } metody budou podrobněji probrány v rámci fyzikální chemie

U **stejného prvku** platí, že s rostoucím počtem elektronů v obalu rostou i rozměry elektronového obalu (a tím i rozměry celého atomu či iontu).

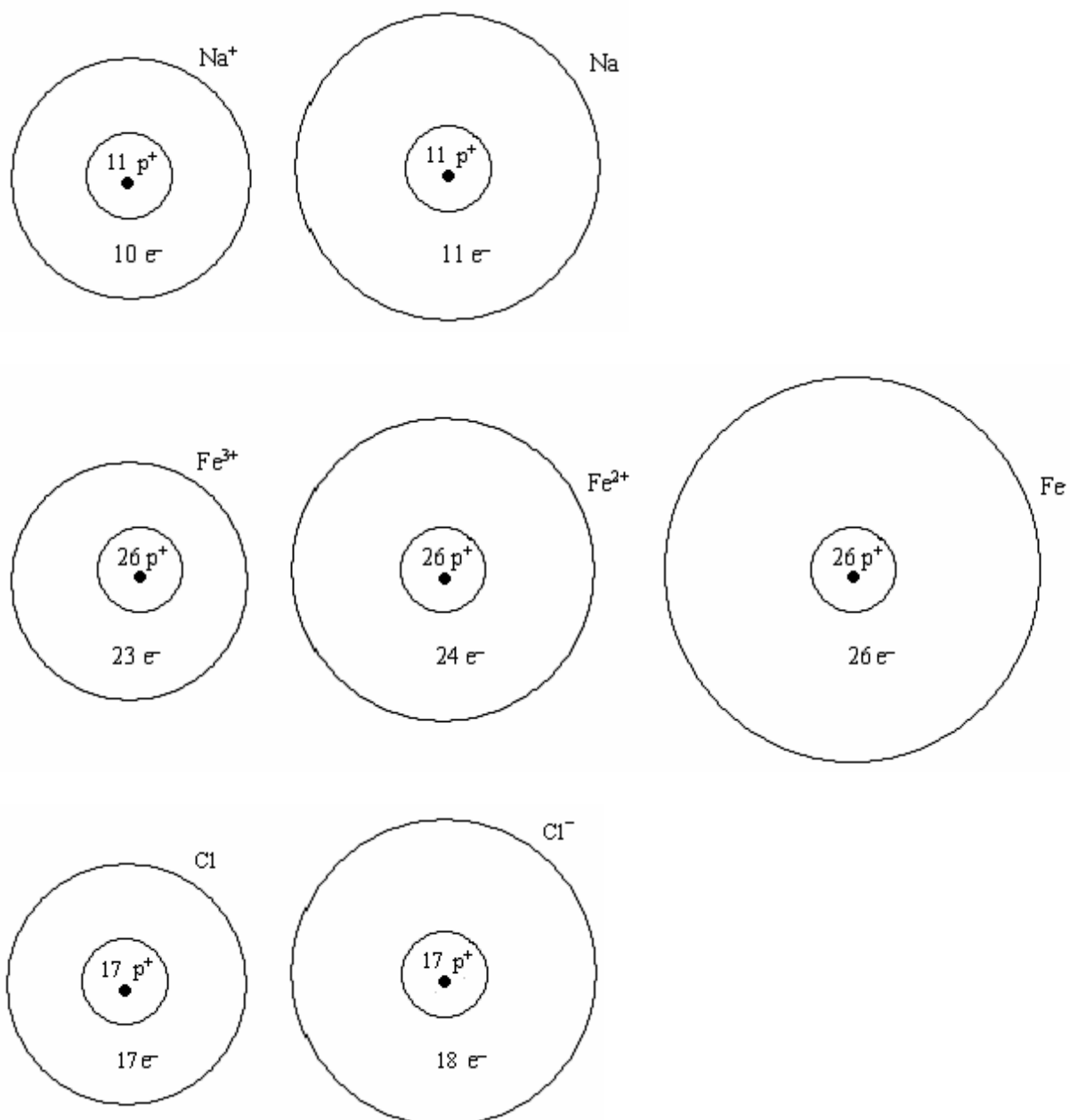
$$r_{\text{kation}} < r_{\text{atom}} < r_{\text{anion}}$$

Příklady:

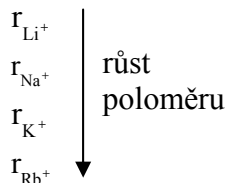
$$r_{\text{Na}^+} < r_{\text{Na}}$$

$$r_{\text{Fe}^{3+}} < r_{\text{Fe}^{2+}} < r_{\text{Fe}}$$

$$r_{\text{Cl}} < r_{\text{Cl}^-}$$



Ve skupině v periodické soustavě prvků roste poloměr ve směru svrchu dolů:



v periodě:

doplňují se elektrony do **vnitřních** orbitalů $(n-1)d$ nebo $(n-2)f$, tedy nikoli do vnější vrstvy určující rozměry elektronového obalu, ale dovnitř.

Současně s rostoucím protonovým číslem Z (tedy ve směru zleva doprava) rostou přitažlivé síly mezi jádrem a obalem. Přitom roste kladný náboj jádra a všechny elektrony (včetně vnější, které rozhodují o rozměrech atomu) jsou k jádru silněji poutány.

Proto v tabulce ve směru zleva doprava klesají iontové i atomové poloměry [odkaz kde jsou vysvětleny](#). Tento jev se u lanthanoidů nazývá *lanthanoidová kontrakce* a u aktinoidů se nazývá *aktinoidová kontrakce*.

Příklady:

lanthanoidy			
náboj iontu/atomu	$r_{58\text{Ce}}$ (nm)	$r_{65\text{Tb}}$ (nm)	$r_{71\text{Lu}}$ (nm)
3+	0,103	0,092	0,085
0	0,165	0,159	0,156

aktinoidy			
náboj iontu/atomu	$r_{90\text{Th}}$ (nm)	$r_{97\text{Bk}}$ (nm)	$r_{103\text{Lr}}$ (nm)
3+	0,108	0,098	0,094
0	0,180	není určen	není určen

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

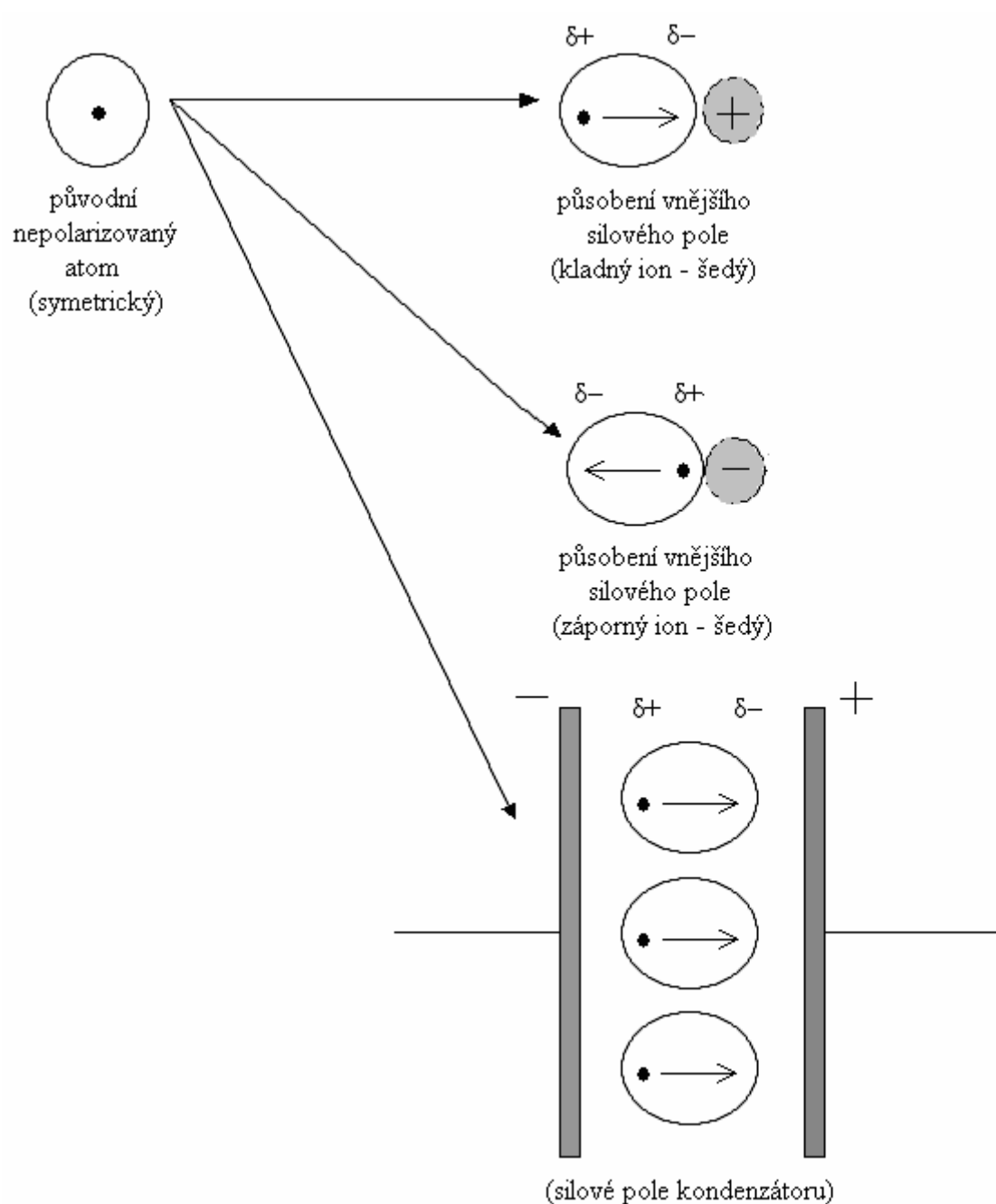
58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu
90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr

Deformace a polarizace iontů a vazeb

Tvar atomů je určen tvarem elektronového obalu. Ten může být vlivem vnějšího silového pole různě deformován, takže přestane být symetricky uspořádaný kolem jádra. Tím se od sebe oddělí těžiště kladného a záporného náboje a atom se stane polární částicí. Říkáme, že atom byl polarizován. Obdobně je možno deformovat molekulové orbitaly a hovoříme pak o polarizaci vazby.

Je nutno odlišovat polarizovatelnost iontů od polarizovatelnosti vazeb.

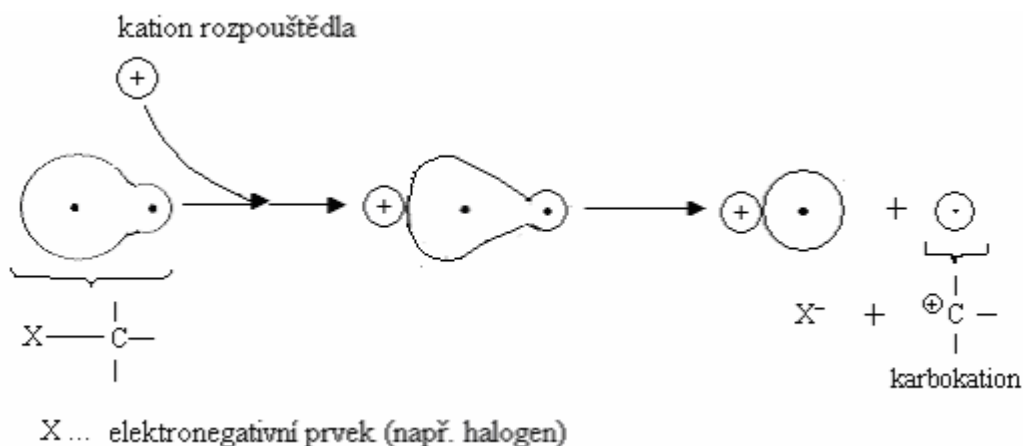
- Polarizovatelnost atomů je schopnost elektronů atomu se dodatečně přemístit vlivem působení vnějšího silového pole. Tvar atomu se tím deformuje.



- **Polarizovatelnost vazby je schopnost vazebného páru σ (nikoli π) posunout se dodatečně ještě blíže k elektronegativnímu partnerovi vlivem vnějšího elektrického pole rozpouštědla nebo reakčního činidla. Přitom dojde k deformaci až ke štěpení vazby.**

Poznámka:

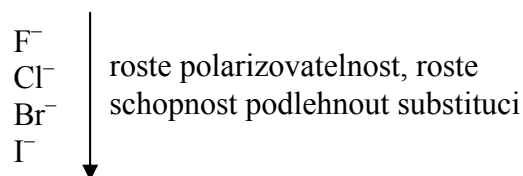
Polarizovatelnost vazby je důležitá např. při tzv. substituci nukleofilní monomolekulární (podrobně bude probrána v rámci organické chemie). Mechanismus této reakce znázorňuje následující schéma:



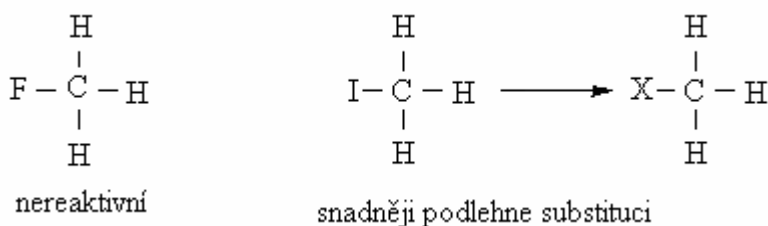
Polarizovatelnost je velká u těch atomů, iontů a vazeb, kde jsou valenční elektrony slabě poutány (tj. kde je hodně valenčních elektronů a jsou daleko od jádra).

Ve skupině v periodické soustavě prvků roste polarizovatelnost atomu směrem shora dolů (tímto směrem podstatně roste počet e^- v obalu a proto významně klesá síla, kterou jsou valenční e^- přitahovány k jádru; dle Coulombova zákona je $F \sim \frac{1}{r^2}$), s rostoucí

polarizovatelností atomu roste jeho schopnost být z vazby odtržen (a tím umožnit substituci neboli náhradu za jiný atom). Např. u halogenidů.



Proto je polarizovatelnost největší u aniontů s velkým poloměrem (Br^- , I^-) a u vazeb obsahujících tyto atomy (C-Br, C-I). Tyto vazby jsou reaktivní, náchylné k substituci. Naopak vazba C-F je nereaktivní.



Br^- , I^- - snadno podléhají substituci

F^- - nereaktivní

X - substituent

Schopnost iontů polarizovat jiné ionty závisí na pevnosti vazby valenčních elektronů k jádru přesně opačně:

Kation H^+ je málo polarizovatelný, proto má velkou schopnost polarizovat jiné ionty, kation Ag^+ je naopak snadno polarizovatelný, proto má malou schopnost polarizovat jiné ionty.

Pearsonova teorie tvrdých a měkkých kyselin a zásad

Látky jsou na tvrdé a měkké kyseliny a zásady klasifikovány podle polarizovatelnosti.

Tvrdá (kyselina, zásada) = málo polarizovatelná látka (málo e^- , e^- jsou blízko jádra).

Měkká (kyselina, zásada) = dobře polarizovatelná látka (hodně e^- , e^- jsou daleko od jádra).

Pearsonova kyselina = kation nebo ta část molekuly, která nese parciální kladný náboj.

Tvrdá kyselina je kation či elektroneutrální molekula malých rozměrů, s malým počtem valenčních elektronů na centrálním atomu, málo polarizovatelná. Např.: H^+ , Li^+ , Al^{3+} , BF_3 .

Měkká kyselina je objemnější, snadno polarizovatelná, nízký oxidační stupeň centrálního atomu (aby na něm zbyvalo co nejvíce elektronů): Ag^+ , Cu^+ , Br^+ , CH_3Hg^+ .

Pearsonova zásada = anion nebo molekula (část molekuly) s velkou elektronovou hustotou.

Tvrdá zásada je OH^- , SO_4^{2-} , F^- , INH_3

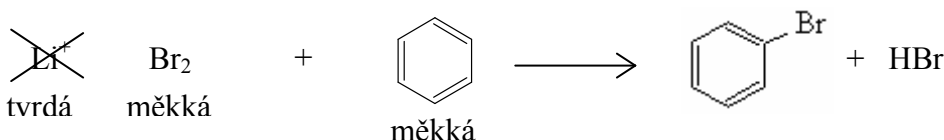
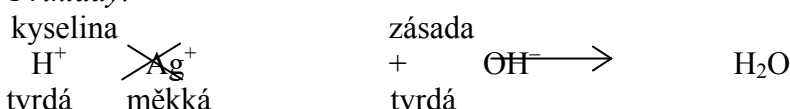
Měkká zásada je I^- , CN^- , SCN^- ,



Odhad reaktivity Pearsonových kyselin a zásad:

Tvrdá kyselina reaguje přednostně s tvrdou zásadou, měkká kyselina reaguje přednostně s měkkou zásadou.

Příklady:



Vlastnosti iontových sloučenin

V pevné fázi jsou ionty poutány na pevné pozice, jsou k sobě silně vázány všesměrovou vazbou. Iontové krystaly jsou proto tvrdé (na rozdíl od krystalů molekulových – led a vrstevnatých – grafit, mastek), mají vysoké teploty tání i varu (řádově stovky $^{\circ}C$), jsou elektricky nevodivé (protože ionty se v pevné fázi nemohou pohybovat).

Příklady teplot tání a varu iontových látek:

látka	$t_{\text{tání}} (^{\circ}\text{C})$	$t_{\text{varu}} (^{\circ}\text{C})$
NaCl	800	1440
KCl	770	1470
CaCl ₂	774	1600

V kapalně fázi (tavenina, roztok): Ionty se mohou pohybovat z místa na místo. Taveniny i roztoky iontových látek proto vedou elektrický proud.

tavenina – iontové sloučeniny disociují na ionty, např. $\text{NaCl(s)} \xrightarrow{t} \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

roztok – např. $\text{NaCl(s)} \longrightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
 solvátový (v tomto případě hydrátový) obal
 aq..... zkratka pro vodu,
 resp. pro hydrátový obal

Elektrolyty

Sloučeninám, které v roztoku nebo tavenině disociují na ionty (a proto v roztaveném nebo rozpuštěném stavu vedou elektrický proud), říkáme elektrolyty.

Za teorii elektrolytické disociace byla na počátku 20. století udělena Nobelova cena. Cenu obdržel roku 1903 Svante August Arrhenius.

Teorie elektrolytické disociace říká, že některé látky při rozpouštění disociují na kladné a záporné ionty, přičemž roztoky jsou elektricky vodivé jen tehdy, když obsahují volně pohyblivé ionty. Teorie disociace se stala základem vědního oboru zvaného elektrochemie. Elektrolytická disociace se využívá např. u galvanických článků, akumulátorů, pokovování, elektrolýzy apod..



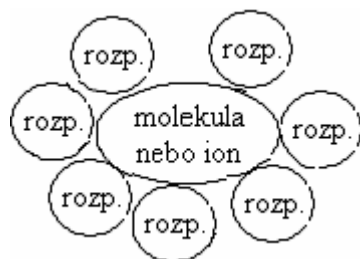
Svante August Arrhenius (1859–1927)
<http://en.wikipedia.org/wiki/Arrhenius>

Poznámka:

Ne každá iontová látka může být uvedena do stavu, kdy vede elektrický proud. Příkladem takové výjimky je CaCO₃. Roztavit ho nelze, protože se tepelně rozkládá podle rovnice $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t} \text{CaO} + \text{CO}_2$. Připravit jeho roztok nelze, protože je ve vodě jen velmi málo rozpustný. Z obou důvodů nelze CaCO₃ převést do kapalně fáze, takže nemůže vést elektrický proud, přestože CaCO₃ je iontová látka.

SOLVATACE

Solvatace je obalování částic (iontů nebo molekul) molekulami rozpouštědla.



Příklady solvátů a jejich názvosloví:

Viz skripta Musilová, E., Peňázová H.: Chemické názvosloví anorganických sloučenin, MU Brno, Brno 2000, strana 75, 76.

HYDRATACE

Hydratace je speciálním případem solvatace. Hydratace je obalování částic (iontů nebo molekul) molekulami vody. Molekuly vody mohou být k částici poutány elektrostatickými silami, donor-akceptorovou vazbou nebo vodíkovou vazbou.

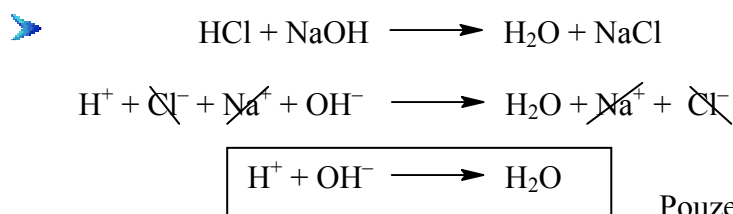
Názvosloví hydrátů:

Viz skripta Musilová, E., Peňázová H.: Chemické názvosloví anorganických sloučenin, MU Brno, Brno 2000, strana 76.

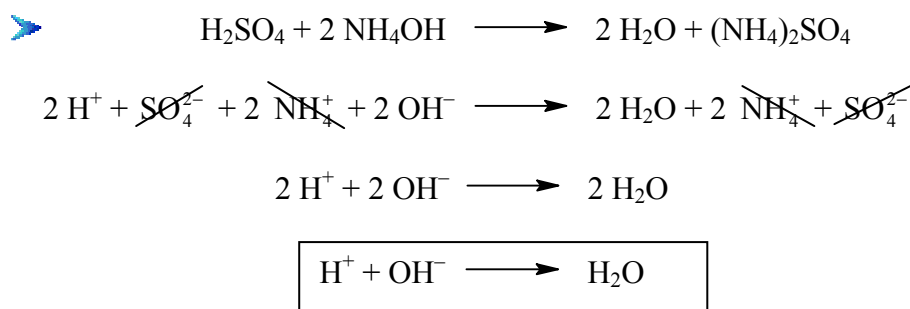
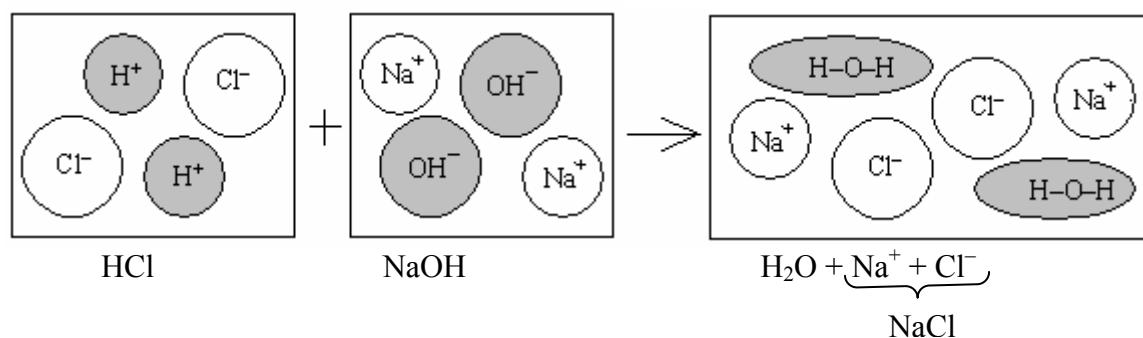
Zápis iontových reakcí pomocí chemických rovnic

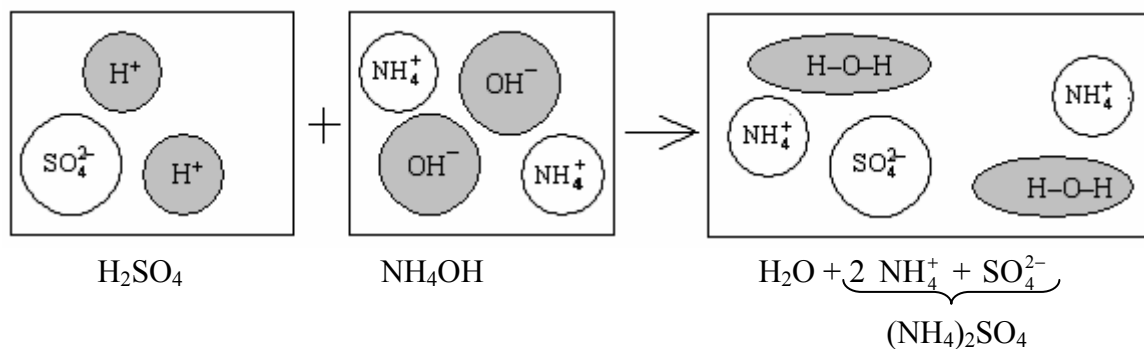
Neutralizace

Neutralizace je reakce kationtu H^+ s aniontem OH^- za vzniku H_2O .

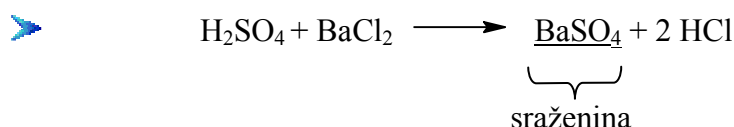


Pouze tato reakce je neutralizace. Žádného jiného iontu v roztoku se neutralizace netýká, po celou dobu zůstávají přítomny v roztoku beze změny.



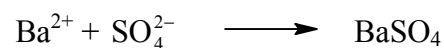
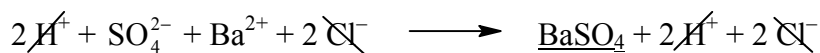


Srážecí reakce

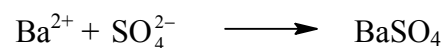
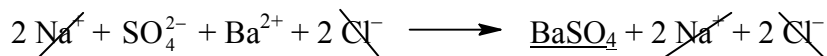
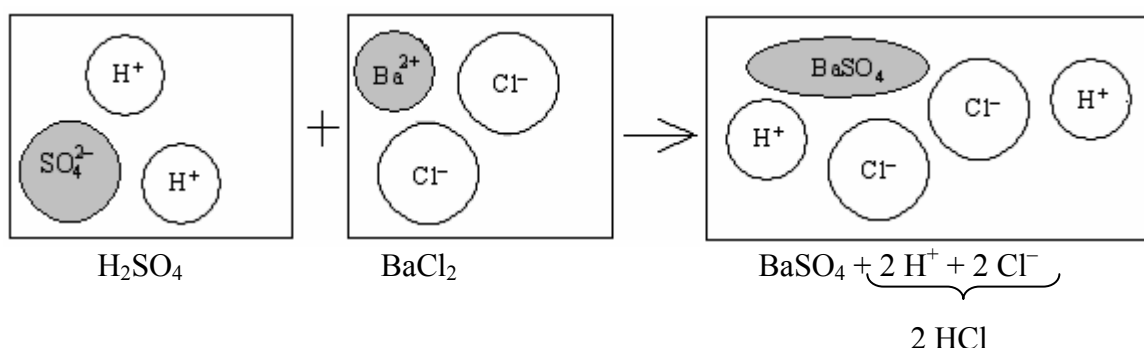


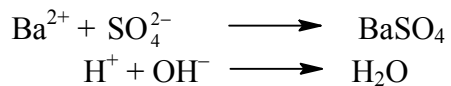
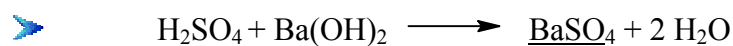
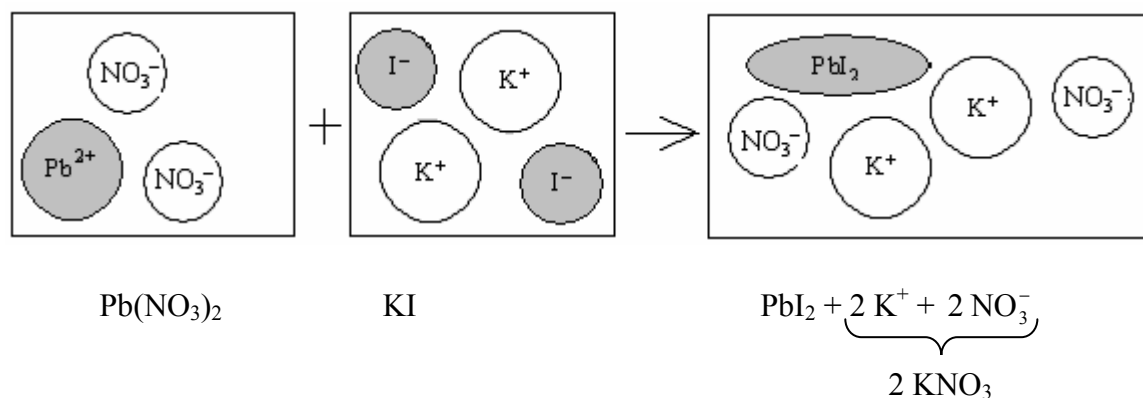
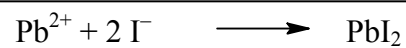
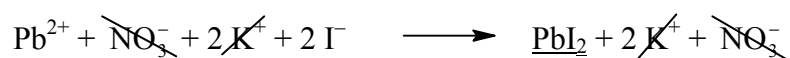
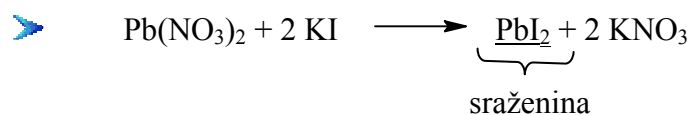
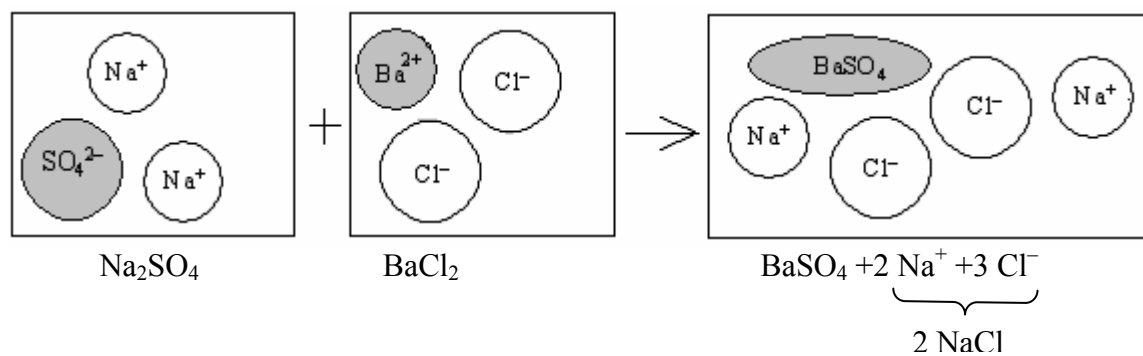
Poznámka:

BaSO_4 – používá se při rentgenování žaludku, protože se jedná o jednu z mála nerozpustných sloučenin barya. Baryum má velké atomy a proto je vhodné jako kontrastní látka při rentgenování, avšak jeho rozpustné sloučeniny jsou toxické. Avšak BaSO_4 je nerozpustný, proto se nemůže vstřebat do organismu a proto je netoxický.

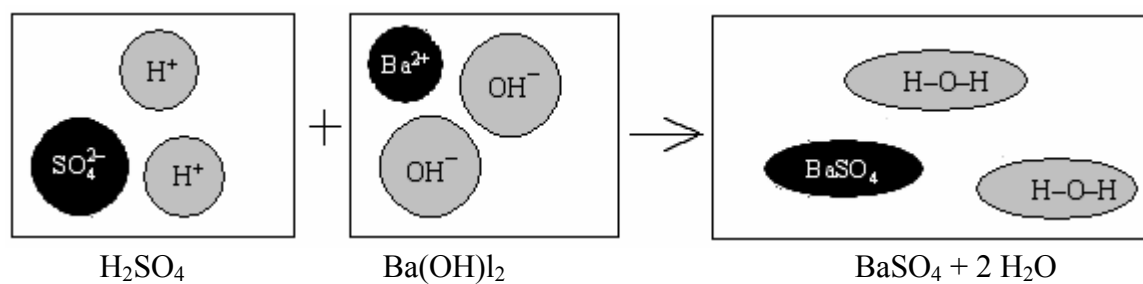


Srážecí reakce je pouze toto. Všechny ostatní ionty v roztoku po celou dobu zůstaly beze změny.





Tato reakce je současně neutralizace i srážecí reakce.



Použité a doporučené informační zdroje:

:http://www.rozhlas.cz/veda/veda/_zprava/260077

přednášky

tabulky

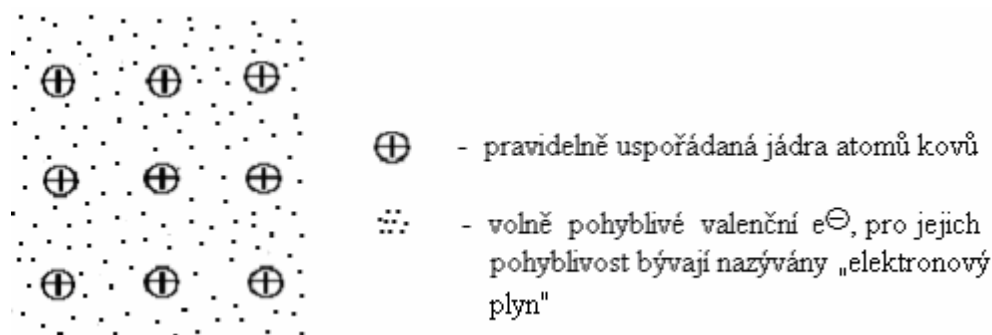
H. Peňázová, Musilová: Chemické názvosloví anorganických sloučenin

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

Antonín Růžička a kol.: Problémy a příklady z obecné chemie, Názvosloví anorganických sloučenin, vydavatelství Masarykovy univerzity, Brno, 1994, 5. přeprac. a dopl. vyd.

Kovová vazba

Zjednodušeně chápaná kovová mřížka je znázorněna na Obr. 1:



Obr. 1: Model kovové mřížky.

Vlastnosti kovů:

- 1) Kovy jsou **elektricky vodivé**. Nositeli elektrického náboje v kovech jsou elektrony (kovy jsou elektrické vodiče 1. druhu [odkaz na typy el. vodičů](#)), neboť se mohou v kovu volně pohybovat. Na rozdíl od kovů, u roztoků a tavenin iontových látek jsou nositeli náboje ionty; tyto látky nazýváme elektrické vodiče 2. druhu.

Zvýšení teploty způsobí zvětšení amplitudy i rychlosti kmitání jader kolem jejich rovnovážných poloh. Čím více jádra kmitají, tím více překážejí elektronům v jejich uspořádaném pohybu, proto s rostoucí teplotou elektrická vodivost kovů klesá. Naopak s klesající teplotou elektrická vodivost kovů roste.

kov	měrný odpor v $\mu\Omega\text{m}$	látka	měrný odpor v Ωm
cín	0,11	polyamid (silon)	10^{10}
hliník	0,25	polystyren	10^{12}
hořčík	0,045	polypropylen	10^{13}
kobalt	0,06	polytetrafluorethylen (teflon)	10^{11}
měď	0,0172	sklo	$10^8 - 10^{11}$
olovo	0,2	slída	10^{12}
platina	0,106	napouštěný papír	10^{10}
rtuť	0,984	porcelán	10^{12}
stříbro	0,0159	plexisklo	10^{10}

Tab. 1: Supravodivost je extrémně dobrá elektrická vodivost kovů při velmi nízkých teplotách.

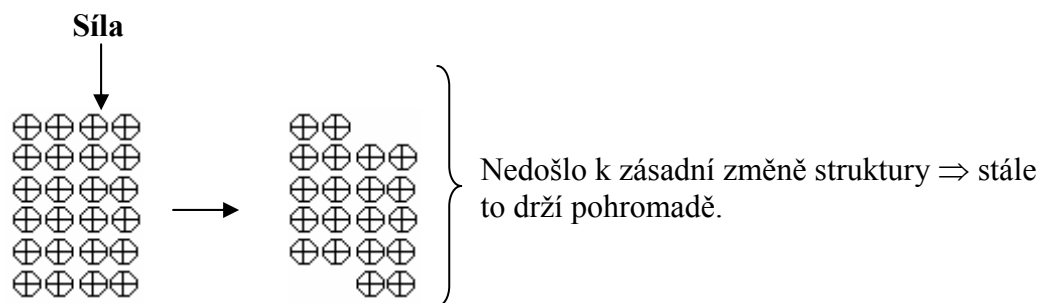
Měrný elektrický odpor některých kovů v blízkosti absolutní nuly klesá téměř na neměřitelnou hodnotu a tím mimořádně roste elektrická vodivost těchto látek. Tento jev se nazývá supravodivost. Příkladem supravodivé látky je rtuť, jejíž měrný odpor při teplotě 4,12 K v úzkém teplotním intervalu klesne řádově milionkrát a vodivost rtuti milionkrát vzroste.

2) Kovy jsou **tepelně vodivé**.

Tepelná energie souvisí s pohybem částic (čím má látka větší teplotu, tím se její částice rychleji pohybují). Elektronový plyn u kovů je tvořen snadno pohyblivými elektrony, které díky své pohyblivosti snadno přenášejí nejen elektrickou, ale také tepelnou energii. Proto mají kovy dobrou tepelnou vodivost.

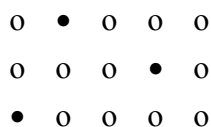
3) Kovy jsou **kujné, tažné**

Pokud působíme na kov mechanickou silou, dojde k přemístění atomů kovů z místa na místo, ale vazebné interakce se prakticky nezmění. Je to jako by se překutálely kuličky. Proto je možné mechanickým působením měnit tvar kovů, aniž by docházelo k jejich praskání.



4) Kovy snadno tvoří **slitiny**. Slitiny se od sloučenin liší tím, že v nich může být kontinuálně proměnný poměr složek. Slitiny klasifikujeme na:

a) **substituční slitiny** Tyto slitiny vznikají, pokud se poloměry atomů obou složek příliš neliší, jen cca do 15 %. Atomy se zastupují na stejných místech, nemění se krystalová mřížka. (viz Obr. 2)



Obr. 2: Schématické znázornění struktury substituční slitiny.

Příkladem takové slitiny je slitina Au-Ag.

Čisté zlato je měkké, a proto se slévá s jinými kovy. Dosáhne se tím nejen větší tvrdosti, ale také nižší ceny. Obsah zlata ve slitinách se udává v karátech. Jeden karát odpovídá 1/24 hmotnostních dílů kovu. Čisté zlato má 24 karátů*.

b) **intersticiální slitiny**

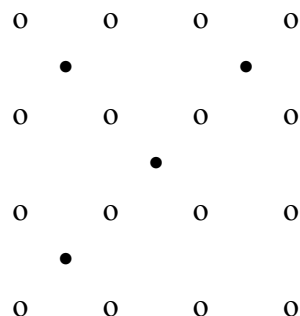
název „intersticiální“ má dvě části:

* V případě drahých kamenů vyjadřuje karát hmotnost, nikoli čistotu a je definován jako 200 mg. Termín pochází z názvu malých semínek svatojánského chleba, která byla ve starověku používána k vážení drahých kovů a kamenů.

inter = mezi

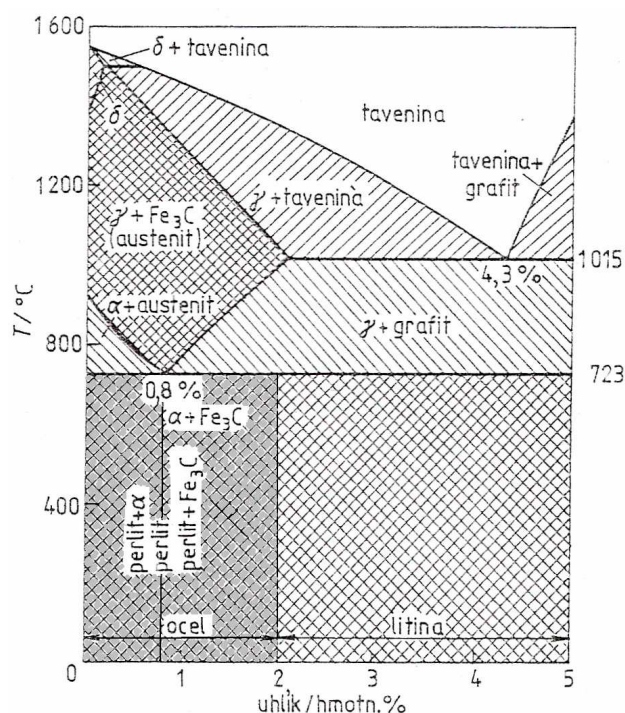
sticium = pozice

Znamená to, že “intersticiální slitiny” jsou takové, kde se atomy jedné složky vmezeřují mezi atomy složky druhé. (Obr. 3)



Obr. 3: Schématické znázornění struktury intersticiální slitiny.

Příkladem intersticiální slitiny je ocel (slitina železa a uhlíku). Malé atomy uhlíku se v oceli vnořují mezi velké atomy železa. Pozor: Slitin železa a uhlíku je celá řada (viz Obr. 4), avšak ocel vzniká jen za určitých okolností (obsah uhlíku nižší než 2 %, dostatečně nízká teplota). (Při vyšším obsahu uhlíku má slitina podstatně jiné vlastnosti a nejedná se již o ocel, nýbrž o litinu.)



Obr. 4: Fázový diagram systému železo-uhlík pro nízké koncentrace uhlíku.

Pozor v oblasti fyziky a chemie kovů je řada pojmů, které se snadno spletou. Uvedeme z nich např.:

Odlišuj:

intersticiální slitiny (odstavec 4b) × intersticiální sloučeniny (odstavec 5)

intersticiální sloučeniny (odstavec 5) × intermetalické sloučeniny (odstavec 6)

vazba kov-kov (odstavec 7) × kovová vazba (str. 117).

- 5) **Intersticiální sloučeniny** mají podobnou strukturu jako intersticiální slitiny, ale poměr složek je přesně daný (nikoli kontinuálně proměnný jako u slitin). Jsou vysokotající, tvrdé, elektricky vodivé, kovového vzhledu.

Příklady intersticiálních sloučenin:

Mo₂N, W₂N, Fe₄N – nitridy

TiB₂ – borid titanu

B₄C, Fe₃C – karbidy

- 6) **Intermetalické sloučeniny** jsou sloučeniny dvou nebo více kovů, mají definované stechiometrické složení (celá čísla, ale i velká): Cu₃₁Sn₈, Ag₁₃Sb₃, Cu₅Zn₈. Oxidační čísla prvků v těchto sloučeninách nemá smysl určovat.

Dvojice kovů spolu mohou tvořit více intermetalických sloučenin. Typickým příkladem intermetalických sloučenin jsou amalgamy (sloučeniny Hg + kov). Známy amalgam je např. HgNa_x, používaný při amalgamové elektrolýze roztoku NaCl, nebo zubařský amalgam (o složitějším složení).

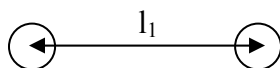
7) Vazba kov-kov

Odlišuj: vazba KOV-KOV × KOVOVÁ VAZBA

Vazba kov-kov je pevnější a kratší než kovová vazba (atomy jsou k sobě blíže). Vazba kov-kov je směrově specificky orientovaná mezi dvojicí atomů (na rozdíl od vazby kovové, která je všesměrová). Vyskytuje se u některých koordinačních sloučenin.

Příklad:

kovová vazba

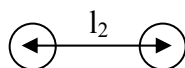


Příklad: Fe, Cu, Ag a jiné

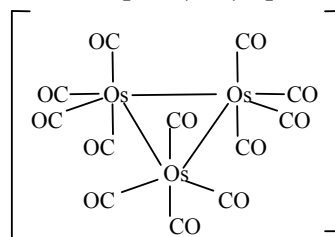


$$l_1 > l_2$$

vazba kov - kov



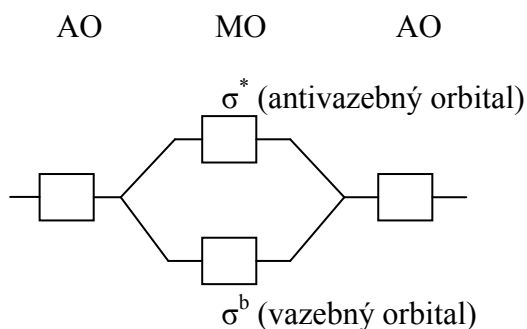
Příklad: [Os₃(CO)₁₂]



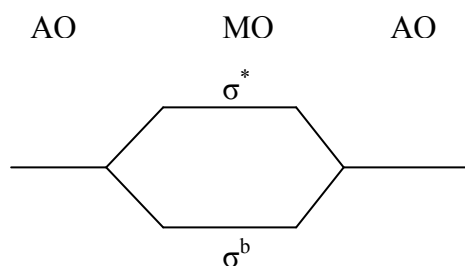
dodekakarbonyltriosmium

Pásový model

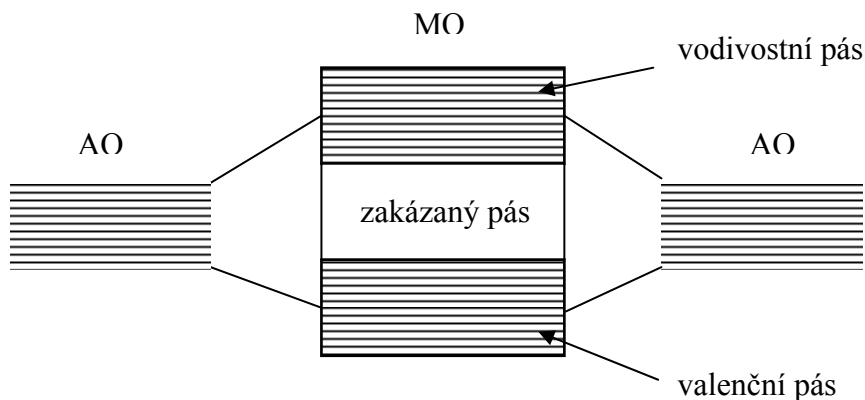
Myšlenka pásového modelu vychází z diagramů MO (viz kapitola Molekulové orbitály). Připomeňme si diagram MO dvouatomových molekul (pro zjednodušení uvažujme jen valenční vrstvu, a to pro atomy s 1-2 valenčními elektrony:



Pro pochopení záznamu tzv. pásového modelu se hodí připomenout, že v diagramech MO se zjednodušeně v knihách někdy nesází rámečky, ale znázorní se jen příslušná energetická hladina vodorovnou čarou:



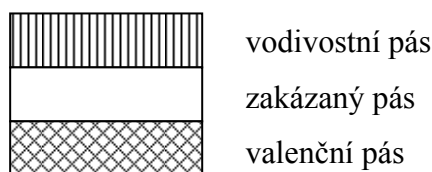
V krystalu je na rozdíl od dvojatomové molekuly velmi mnoho AO, protože spolu navzájem interagují všechny atomy v celém krystalu \Rightarrow v diagramu pak nejsou izolované vodorovné čáry (energetické hladiny), ale velmi mnoho energetických hladin blízko u sebe, které tvoří celé pásy a mluvíme pak o tzv. pásovém modelu. „Diagram MO“ kovového krystalu pak lze znázornit následně:



Stejně jako v diagramu MO mohou být elektrony jen na určitých energetických hladinách (a ne mezi nimi), i v pásovém modelu je oblast energií (tzv. zakázaný pás), které elektrony nemohou mít.

Původní AO se v pásovém modelu neznázorňují.

Běžný záznam pásového modelu vypadá zhruba takto:



Ve valenčním pásu mohou být nanejvýš 4 valenční elektrony. Pokud jsou ve valenčním pásu 1–3 valenční elektrony, jedná se o kov (vodič). Pokud jsou ve valenčním pásu 4 valenční elektrony, jedná se o polovodič (Ge, Si).

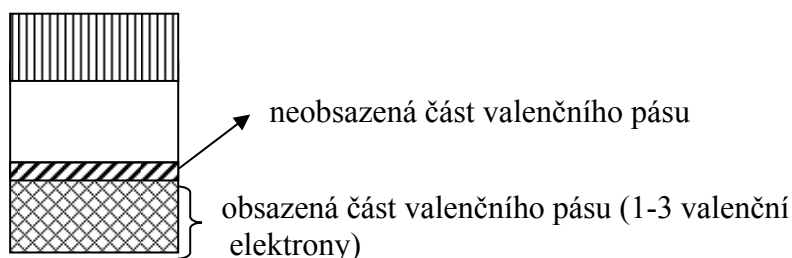
Při 5-7 valenčních elektronech se jedná o nekovy, často tvořící dvouatomové molekuly, většinou plynů (O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2).

8 valenčních elektronů \Rightarrow vzácné plyny.

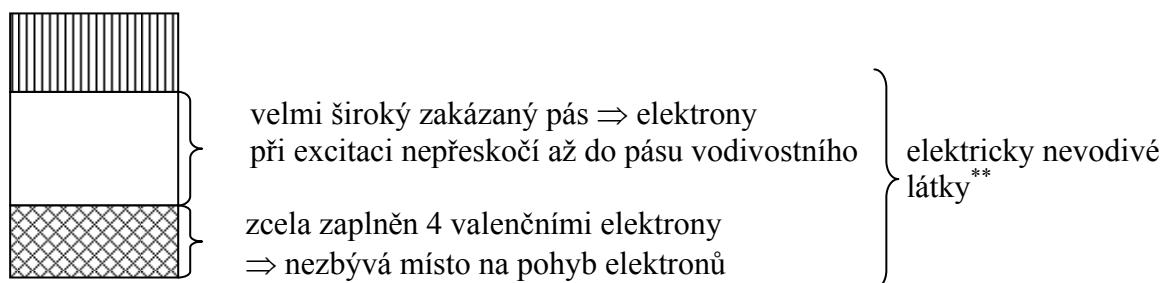
Pro látky s 5-8 valenčními elektrony se pásový model nepoužívá.

1) KOVY

U kovů není obsazen celý valenční pás (může pojmout až 4 valenční elektrony, ale kovy poskytnou nanejvýš 3). Neobsazená část valenčního pásu umožňuje volný pohyb excitovaných valenčních elektronů, což způsobuje dobrou elektrickou vodivost kovů.



2) IZOLÁTORY



** Elektricky nevodivé látky jsou většinou bezbarvé (barevnost látek, stejně jako jejich elektrická vodivost, souvisí s excitační energií. [Odkaz na kapitolu se spektry](#)).

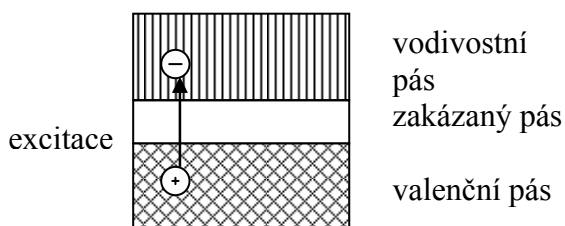
Poznámka:

Netýká se koordinačních sloučenin, v nichž má centrální atom 1-9 elektronů v nejvyšším obsazeném d-orbitálu ($d^1 - d^9$); viz teorie ligandového pole [odkaz](#), tyto látky jsou většinou barevné.

3) POLOVODIČE

a) vlastní polovodiče: Ge, Si (prvky 14. skupiny – 4 valenční elektrony)

Valenční pás je zcela zaplněn, zakázaný pás je úzký \Rightarrow elektrony mohou po zahřátí polovodiče přeskočit z valenčního do vodivostního pásu, kde se mohou volně pohybovat. Ve valenčním pásu po nich zbude tzv. kladná díra. Elektrická vodivost polovodičů proto **s rostoucí teplotou vzrůstá**.



b) nevlastní (příměsově) polovodiče:

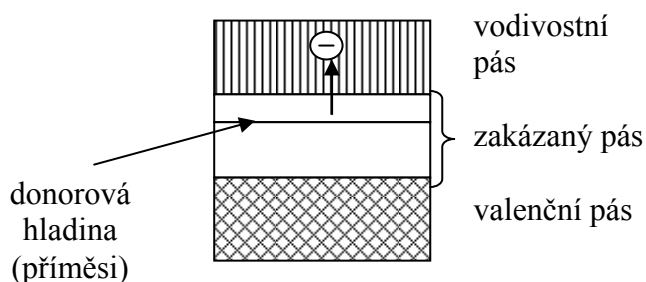
Proud je veden:

- 1) elektrony ve vodivostním pásu (polovodiče typu n)
- 2) kladnými děrami ve valenčním pásu (polovodiče typu p)

- **typ n**

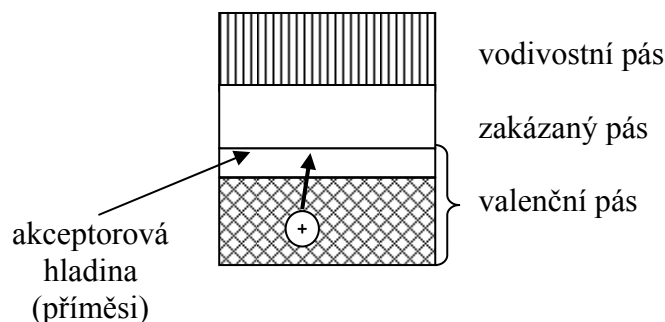
Vodivost je u polovodičů typu n zprostředkována převážně elektrony, jejichž donorem je příměs z 15. skupiny periodické soustavy prvků (As, Sb). Atomy příměsi mají 5 valenčních elektronů \Rightarrow pátý elektron se volně pohybuje krystalem (vodivostním pásem) a podstatně zvyšuje jeho elektrickou vodivost.

Z uvedeného plyne, že hlavními nositeli elektrického proudu jsou příměsově elektrony ve vodivostním pásu.



- **typ p**

Příměs je ze 13. skupiny (např. Al). Tyto prvky mají pouze tři valenční elektrony, to znamená, že každý atom příměsi způsobuje vznik kladné díry ve valenčním pásu. Tyto díry tvoří tzv. akceptorovou hladinu.



Elektrický proud vedou kladné díry ve valenčním pásu.

Vlastnosti polovodičů

- 1) **Elektrická vodivost polovodičů** silně závisí na teplotě:
 Při nízké teplotě jsou polovodiče velmi málo vodivé,
 Při vysoké teplotě jsou polovodiče vodivé podstatně více.

Příčina:

Při vyšší teplotě se snadněji překoná zakázaný pás, proto při vyšší teplotě je k dispozici více nosičů elektrického náboje a polovodič je vodivější.

U kovů je teplotní závislost elektrické vodivosti opačná: elektrická vodivost kovů s rostoucí teplotou klesá (**viz str.**)

- 2) **Fotoelektrická vodivost polovodičů** je projev tzv. vnitřního fotoelektrického jevu: polovodič pohlcuje fotony přicházející zvenčí a využívá je pro excitaci elektronů do vodivostního pásu \Rightarrow s rostoucí intenzitou osvětlení polovodiče jeho elektrická vodivost roste.

Použité a doporučené informační zdroje:

Přednášky

Chemie prvků str. 1458 (zlato, karát)

Chemie kolem nás

Slabé vazebné interakce

Kromě dříve uvedených pevných chemických vazeb existují i slabší vazebné síly, které také ovlivňují vlastnosti látek. Radíme k nim **slabé vazebné interakce a vodíkové můstky** (viz str. 74).

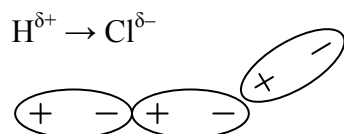
Slabé vazebné interakce dělíme na:

- 1) interakce dipól – dipól
- 2) interakce dipól – ion
- 3) interakce dipól – indukovaný dipól (Debyův efekt)
- 4) Londonovy disperzní síly (Londonův efekt)
- 5) hydrofobní interakce

Nyní jednotlivé druhy interakcí probereme podrobněji.

1) interakce dipól – dipól

Tato interakce vzniká u molekul, jejichž kovalentní vazba je polární. Permanentní dipóly představované jednotlivými molekulami se vzájemně silově ovlivňují. Opačně nabitě konce molekul se přitahují, stejně nabitě odpuzují. Molekuly proto při zaujímání vzájemné polohy některé pozice preferují (viz obrázky).

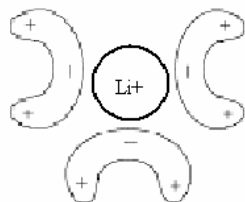


2) interakce dipól – ion

U tohoto typu interakce jsou k iontu přitahovány polární molekuly jejich opačně nabitou částí. Např. molekuly vody jsou ke kationtům v roztoku přitahovány atomem kyslíku, nesoucím parciální záporný náboj. K interakcím dipól – ion patří např. interakce mezi ionty rozpouštěné látky a rozpouštědlem.

Obalení iontů molekulami vody se nazývá hydratace.

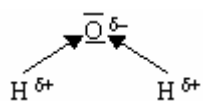
Obalení iontů molekulami obecného rozpouštědla (solvátu) se nazývá solvatace.



Poznámka: Schéma



značí molekulu vody



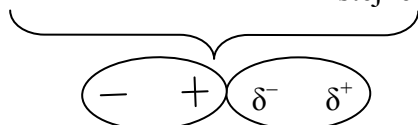
3) interakce dipól – indukovaný dipól (Debyův efekt) – roste s velikostí permanentního dipólu a s polarizovatelností obou zúčastněných molekul)



polární molekula
(permanentní dipól)

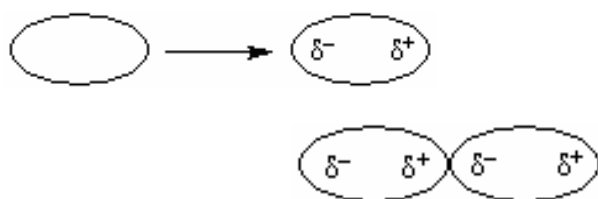


nepolární, ale polarizovatelná molekula
Vlivem molekuly zakreslené vlevo, která má stálý neboli permanentní dipól, u ní došlo k dodatečnému posunu elektronů. Tím z ní vznikl také dipól, tzn. indukovaný (vyvolaný neboli vytvořený) dipól. Další interakce je na stejném principu jako u interakcí dipól – dipól.



4) Londonovy* disperzní síly (Londonův efekt)

U molekul nebo atomů, které nemají stálý dipól (H_2 , N_2 , Ar, He), mohou vést okamžité nerovnoměrnosti v rozložení elektronů ke vzniku dočasných dipólů, jejichž vzájemné působení má za následek přitahování molekul. Tento jev se nazývá Londonův efekt.



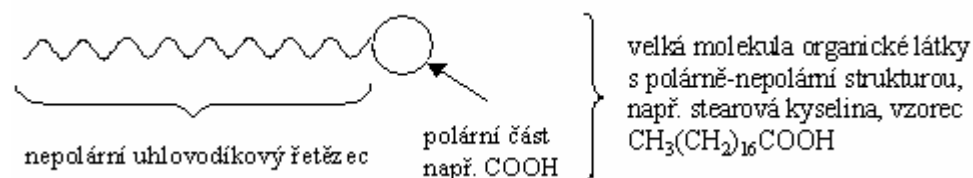
Velikost Londonových disperzních sil roste s rostoucí polarizovatelností zúčastněných molekul nebo atomů.

[Odkaz na to, kde je vysvětlena polarizovatelnost molekul](#)

5) hydrofobní interakce

Hydrofobní interakce jsou důležité např. při stabilizaci struktury biomakromolekul a větších biomakromolekulárních celků (struktura biopolymerů, stavba buněčných membrán...).

Vznik hydrofobních interakcí si vysvětlíme na následujícím příkladě molekuly s polárně-nepolární strukturou:



* Význam slova „hydrofobní“ lze snadno odvodit: fobie = strach; hydrofobie = strach z vody.



Princip hydrofobních interakcí je založen na pravidle „similia similibus solvuntur“, neboli „podobné se rozpouští v podobném“. [Odkaz na toto pravidlo a tam ho vysvětlit.](#)

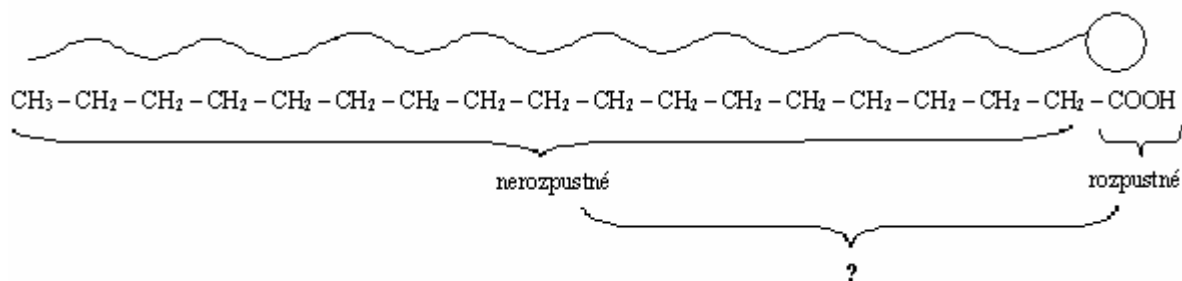
Hydrofobní interakce způsobují, že nepolární část molekuly se snaží umístit mimo dosah polárních molekul vody. To lze uskutečnit orientací celých molekul a vznikem jejich shluků (povrchové vrstvy, membrány, micely), nebo deformací celých molekul. Vznik jednotlivých útvarů si ukážeme v následujícím textu.

Příklad:

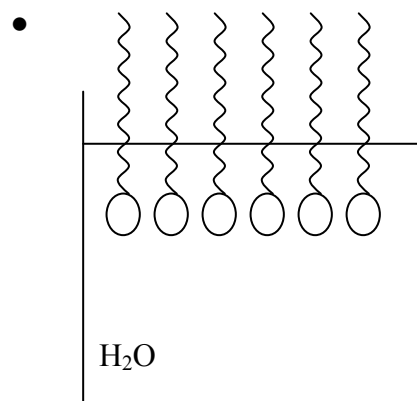
Uhlovodíky: Vazba C–H je téměř nepolární a proto jsou uhlovodíky ve vodě (jakožto polárním rozpouštědlem) nerozpustné.

Látky s malými molekulami obsahující polární skupinu –COOH, –NH₂ apod. jsou ve vodě (polární rozpouštědlo) rozpustné.

Jak je na tom ale z hlediska rozpustnosti látka, jejíž molekuly se skládají z dlouhého uhlovodíkového řetězce (označme jej ) a polární skupiny (označme ji )? Jedná se o látku s polárně-nepolárním charakterem.

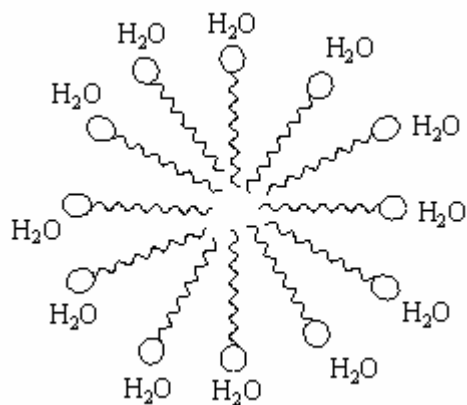


Molekuly se v roztoku zorientují tak, aby polární část směřovala do vody a nepolární část pokud možno nebyla s vodou v kontaktu. To se může stát různými způsoby, např.:



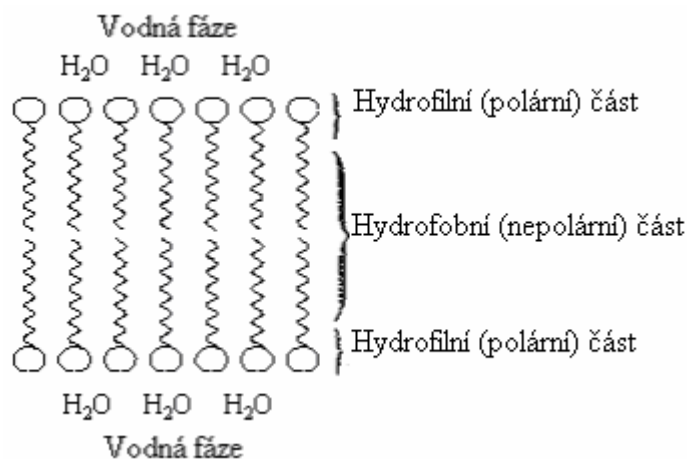
V tomto případě se molekuly polárně-nepolární látky **zakoncentrovaly na hladině vody** (hovoříme o tzv. povrchově aktivních látkách): Polární částí jsou orientovány do vody, nepolární ven.

- Jiný způsob „úniku“ nepolární části molekuly z vodního prostředí je **vznik micely** nebo **membrány** (viz následující obrázky):



obr. 1: Schématický průřez micelou. Polární skupiny jsou nasměrovány do vodného prostředí, zatímco hydrofobní uhlovodíkové řetězce jsou obklopeny dalšími uhlovodíky a izolovány od vody. Micely mají tvar koule. Polárně-nepolární látky jsou základem mýdel, saponátů a tenzidů.

- Vznik membrány



obr. 2: Schéma řezu dvouvrstevnou buněčnou membránou, tvořenou molekulami fosfolipidů (více se dozvíte v biochemii).

Hydrofobní interakce hrají důležitou roli i při stabilizaci struktury DNA a globulárních bílkovin. [Odkaz na biochemii](#)

Použité a doporučené informační zdroje:

Přednášky

Přehled stř. chemie

Klikorka

Vodíková vazba (neboli tzv. vodíkové můstky)

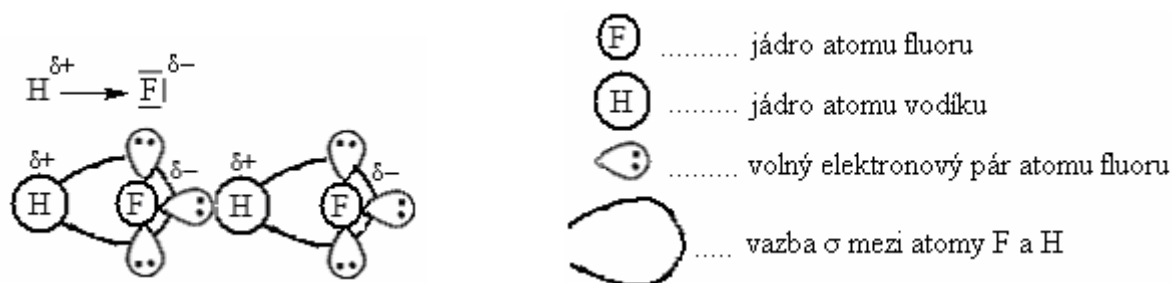
Svou pevností (0,5 eV) tvoří vodíková vazba (jinak nazývaná vodíkový můstek) zhruba střed mezi vazbou kovalentní (1-10 eV) a slabými vazebnými interakcemi (10^{-2} eV).

Vzniká u molekul, které obsahují atom vodíku vázaný k silně elektronegativnímu prvku s volným elektronovým párem (F, O, N).

Podstata vodíkové vazby

Atom vodíku obsahuje jen jeden elektron. Tvoří-li vazbu se silně elektronegativním partnerem, je tento jediný elektron odtažen k vazebnému partnerovi a díky tomu se odhalí holé jádro atomu vodíku, které nese kladný náboj. Tento kladný náboj se pak chová podobně jako prázdný orbital, může poutat nevazebný elektronový pár jiného atomu a tím vznikne vazba podobná vazbě koordinačně-kovalentní, ale slabší.

Příklad:



Značení vodíkové vazby:

Vodíková vazba se obvykle značí čárkovaně nebo tečkovaně, zatímco kovalentní vazba se značí plnou čarou:



Vliv vodíkové vazby na teplotu tání a teplotu varu kovalentních látek

Vodíková vazba je o řád slabší než vazba kovalentní, ale přesto může podstatně ovlivnit některé vlastnosti, např. teplotu tání a teplotu varu kovalentních látek.

Teplota tání i varu souvisejí s pohyblivostí molekul, a tím i s jejich hmotností. Těžší molekuly jsou méně pohyblivé, proto i méně těkavé a proto je jejich teplota varu i teplota tání vyšší než u látek s malými a lehkými molekulami (uvedené pravidlo platí pouze pro látky s kovalentními vazbami). **Tento odstavec propojit na skupenské stavy → Bára**

Vodíkové můstky dávají vznik shlukům molekul, které jsou těžší než jednotlivé molekuly a na jejich oddělení (které je nezbytné pro změnu skupenství pevného na kapalné, resp. kapalného na plynné) je nutno dodat energii. Proto látky, jejichž molekuly jsou k sobě

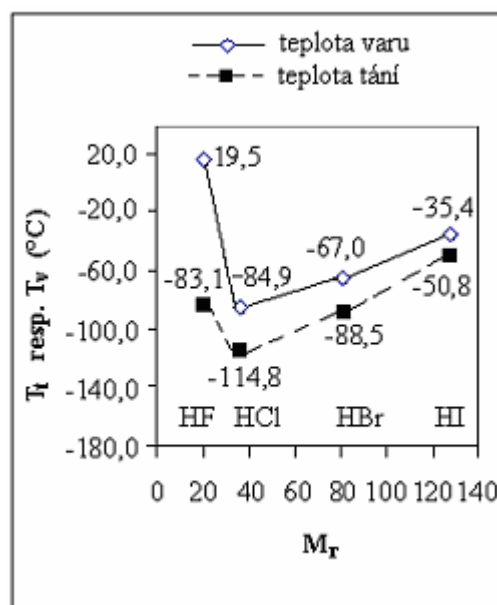
poutány vodíkovými můstky, mají vyšší teplotu varu i teplotu tání, než by odpovídalo relativní molekulové hmotnosti jejich jednotlivých molekul.

Příklad:

látka	HF	HCl	HBr	HI
relativní molekulová hmotnost	20,01	36,47	80,91	127,91
teplota tání (°C)	-83,1	-114,8	-88,5	-50,8
teplota varu (°C)	19,5	-84,9	-67,0	-35,4

Tab. 1

V uvedené řadě halogenovodíků tvoří velmi silné vodíkové můstky HF, což citelně zvyšuje jeho teplotu tání i teplotu varu ve srovnání s ostatními halogenovodíky (Obr. 1):



Obr. 1: Závislost teploty tání T_t a teploty varu T_v halogenovodíků na jejich relativní molekulové hmotnosti M_r .

Význam vodíkových můstků pro život na Zemi

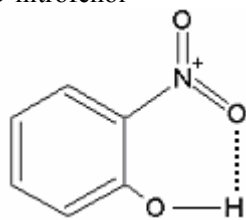
- Umožňují život na planetě Zemi (drží vodu za podmínek panujících na Zemi většinou kapalnou).
- Přispívají k přenosu genetické informace (umožňují párování bází DNA [odkaz na místo, kde je rozebráno](#)).
- Podmiňují stálost prostorového uspořádání bílkovin a nukleových kyselin. [Odkaz na sekundární strukturu biopolymerů](#)

Kromě právě rozebraných **mezimolekulových vodíkových můstků** existují také **intramolekulární** a **intraiontové vodíkové můstky**.

Intramolekulární vodíkové můstky – působí uvnitř jedné molekuly (neovlivňují proto teplotu tání ani teplotu varu látky).

Příklad:

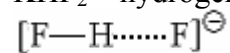
o-nitrofenol



Intraiontové vodíkové můstky – působí uvnitř jednoho iontu (neovlivňují teplotu tání ani teplotu varu látky).

Příklad:

KHF₂ – hydrogendifluorid draselný obsahuje anion



Použité a doporučené informační zdroje:

Přednášky

Vazba v biopolymerech

Bio = související se životem

Poly = mnoho

Mer = základní jednotka

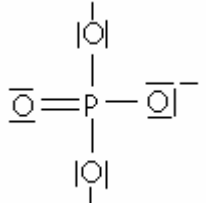
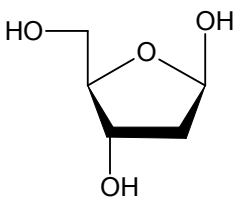
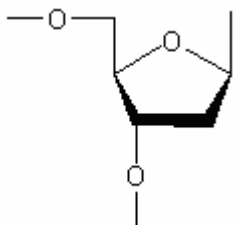
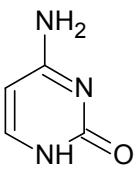
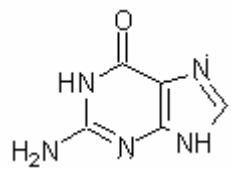
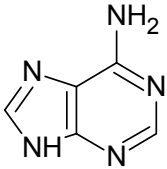
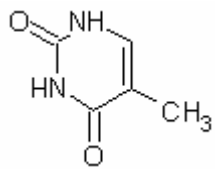
} polymer = látka, jejíž molekuly jsou tvořené
mnohonásobným opakováním základního motivu (meru).

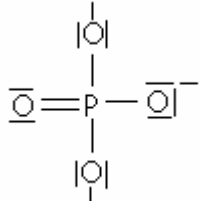
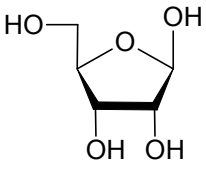
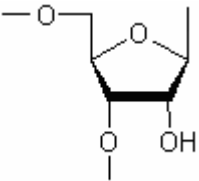
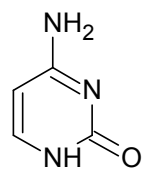
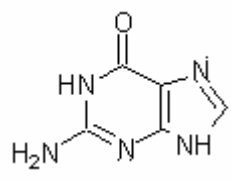
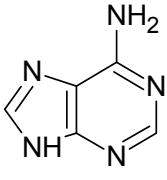
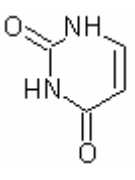
Biopolymery = molekuly tvořené mnohonásobným opakováním základního motivu (meru),
tvořené živými organismy a mající pro ně životně důležitý význam.

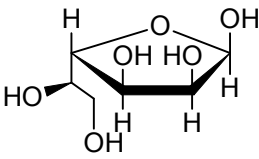
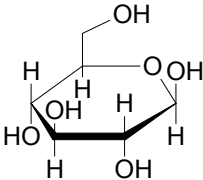
K biopolymerům řadíme:

- bílkoviny, nukleové kyseliny, polysacharidy

Někdy se těmto látkám také říká biomakromolekuly. Struktura těchto látek je složitá a může být popsána na čtyřech různých úrovních. Podle toho mluvíme o struktuře primární, sekundární, terciární a kvartérní.

biopolymer	základní složky		
<p>DNA</p> <p><i>Poznámka:</i> Roku 1953 vědci James Watson a Francis Crick objasnili strukturu DNA. Za to jim byla roku 1962 udělena Nobelova cena. Tento objev se stal základem molekulární biologie. http://www.scienceworld.cz/ - článek</p> <p>Objasnění struktury DNA bylo klíčovým momentem ve vývoji řady přírodních věd (biochemie, biofyzika) a současně umožnilo vznik nových vědních oborů (molekulární biologie, genetické inženýrství aj.).</p>	fosfát		
	H_3PO_4		
	2-deoxy-D-ribose		
			
	cytosin	guanin	
			
adenin	thymin		
			

biopolymer	základní složky	
RNA <i>Poznámka:</i> Roku 1989 byla udělena Nobelova cena za objev, který potvrdil, že molekula RNA má katalytické schopnosti. Cenu obdrželi dva američtí biochemici, Thomas Czech (má český původ) a Sidney Altman.	fosfát	
	H_3PO_4	
	D-ribosa	
		
	cytosin	guanin
		
adenin	uracil	
		
biopolymer	základní složky	
bílkoviny	20 α -aminokyselin obecný vzorec $\begin{array}{c} \text{R} - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Konkrétní názvy a vzorce aminokyselin budou probrány v rámci biochemie.	

biopolymer	základní složky
polysacharidy	<p>β-D-fruktofuranosa</p>  <p>β-D-glukopyranosa</p>  <p>Další monosacharidy (budou probrány v rámci organické chemie a biochemie)</p>

Poznámka:

DNA byla objevena v 19. století. Za určení a popsání struktury DNA obdrželi Nobelovu cenu v roce 1962 James Watson, Francis Crick a Maurice Wilkins.
<http://dna.navajo.cz/> (cit. 10.7. 2006)



Francis Crick (1916 – 2004)
http://en.wikipedia.org/wiki/Francis_Harry_Compton_Crick



James Dewey Watson (1928)
http://en.wikipedia.org/wiki/James_D._Watson

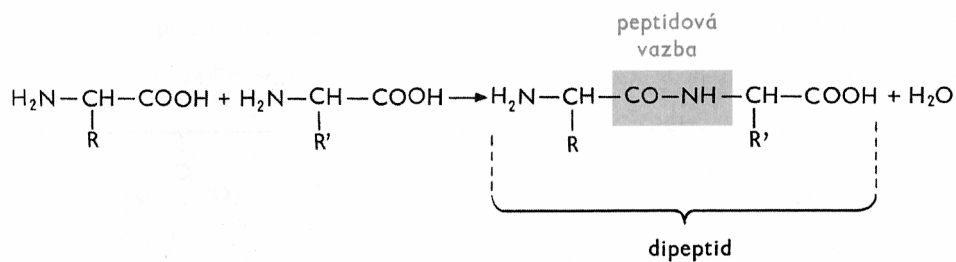


Maurice Hugh Frederick Wilkins (1916 – 2004)
http://en.wikipedia.org/wiki/Maurice_Wilkins

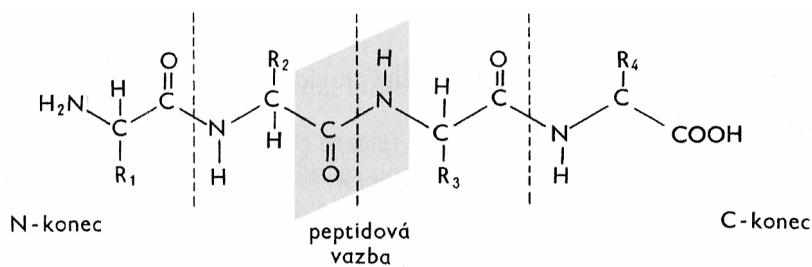
Primární struktura

(= kovalentní struktura)

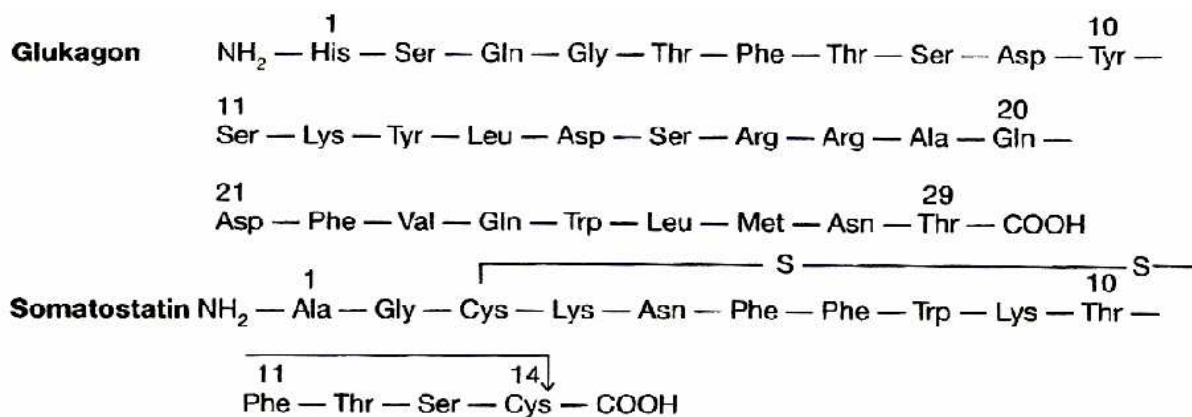
Udává pořadí základních složek (merů) v řetězci (u bílkovin je to pořadí aminokyselin, u nukleových kyselin je to pořadí nukleotidů) vysvětlení pojmu „nukleotid“ viz [str.](#)), u polysacharidů je to pořadí monosacharidů) a další kovalentní vazby, které je spojují. Pořadí základních složek se nazývá sekvence (hovoříme tedy o sekvenci aminokyselin nebo o sekvenci bází).



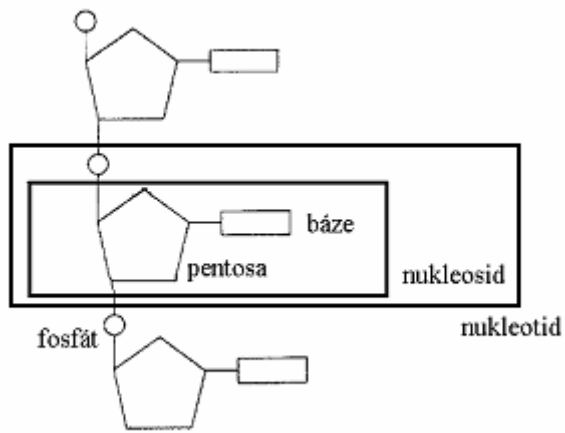
Obr. 1: Vznik peptidické vazby a dipeptidu.



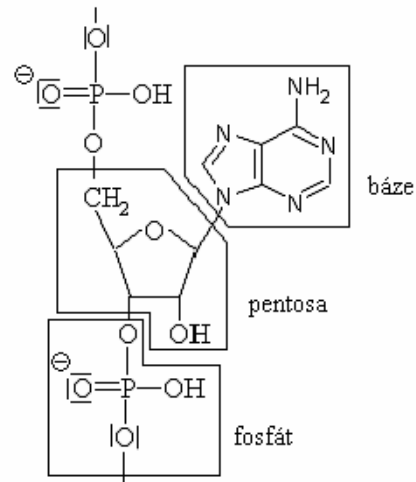
Obr. 2: Primární struktura tetrapeptidu.



Obr. 3: Ukázka sekvence aminokyselin v bílkovinách glukagonu a somatostatinu. Třípísmenné zkratky označují zbytky aminokyselin. Vzorce aminokyselin, jejich názvy i zkratky budou probány v rámci biochemie.

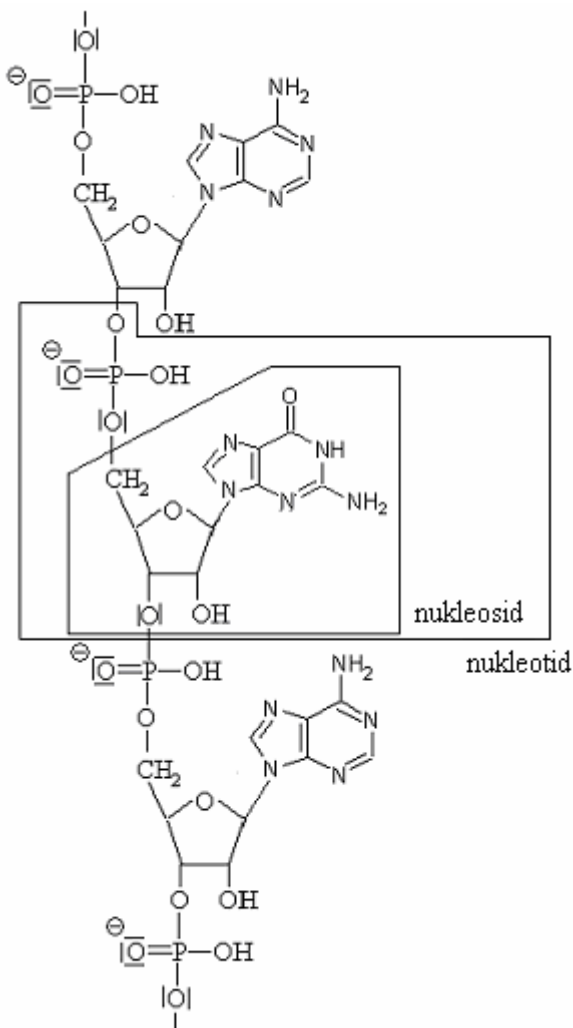


Obr. 4: Zjednodušený zápis struktury nukleové kyseliny.

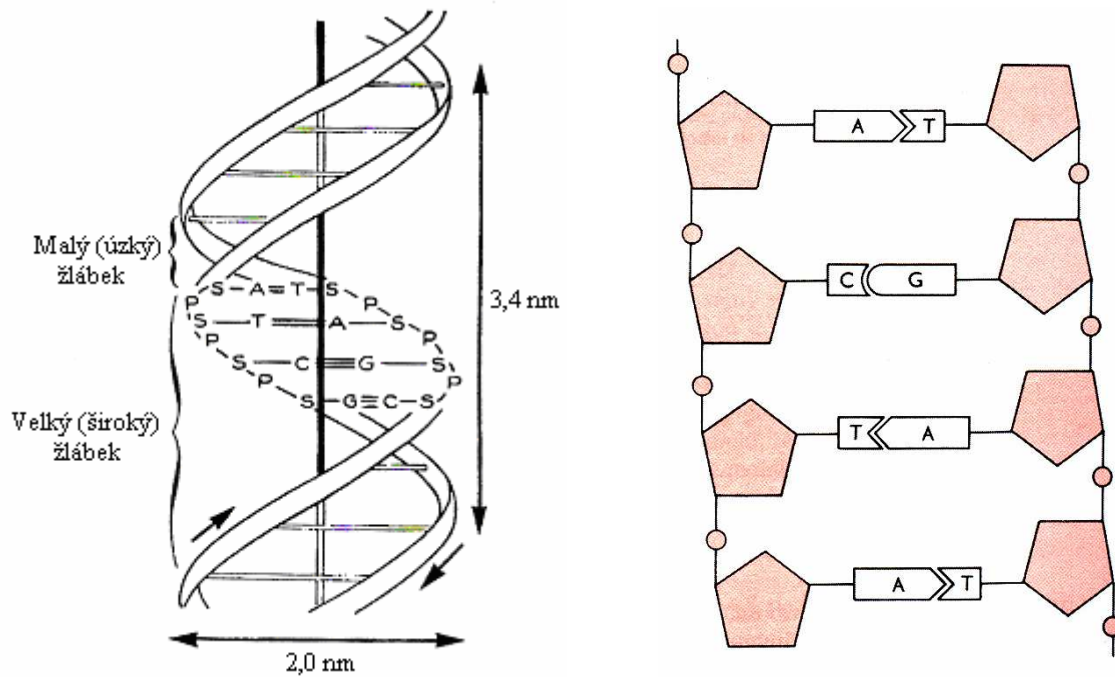


Obr. 5: Primární struktura nukleových kyselin (DNA i RNA).

Nukleosid se skládá z pentosy a báze. Nukleosid a fosfát pak tvoří nukleotid:



Obr. 6: Část struktury nukleové kyseliny.

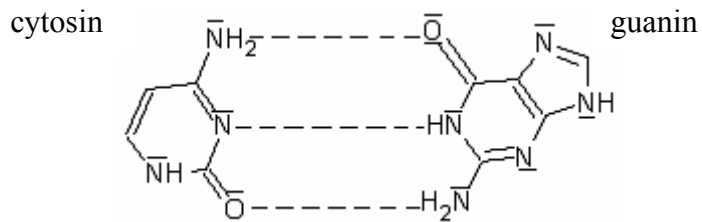


Obr. 7: Struktura molekuly DNA a párování bází v molekule DNA.

Poznámka:

Párování bází

Watsonovo-Crickovo (nejobvyklejší)

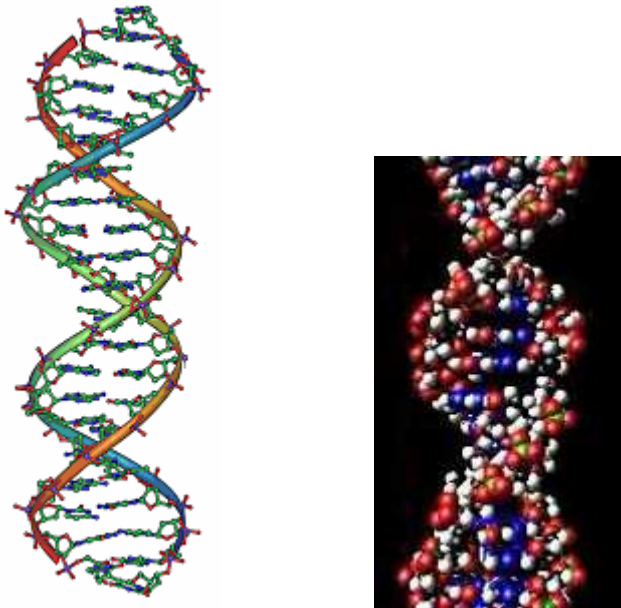


adenin

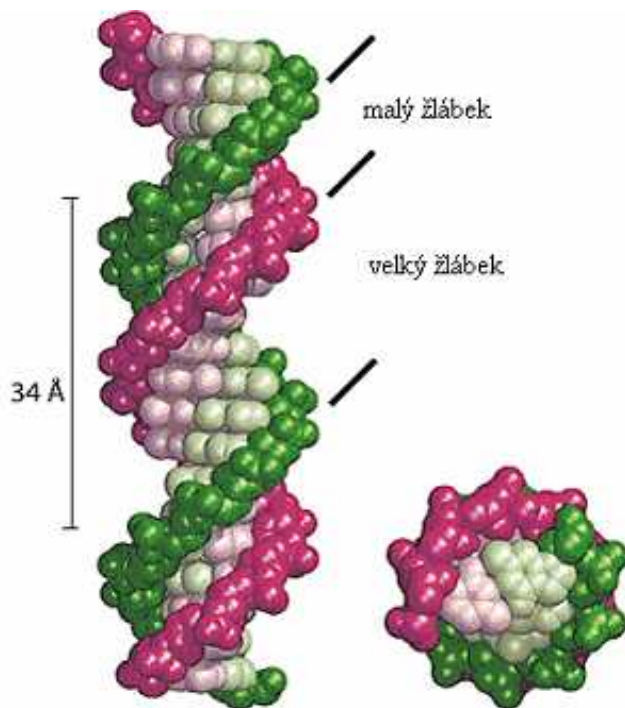
thymin

Poznámka.

V DNA je thymin, v RNA je místo něj uracil.

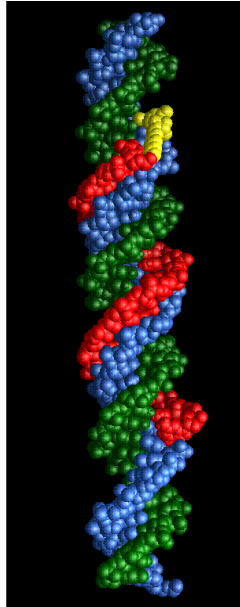


Obr. 8: Obecná struktura a model části DNA molekuly.

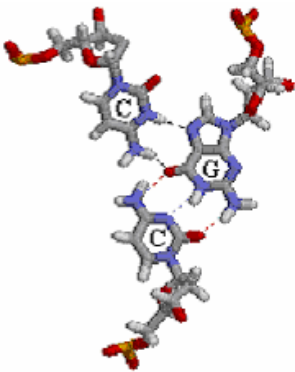


Obr. 9: Model části DNA molekuly.

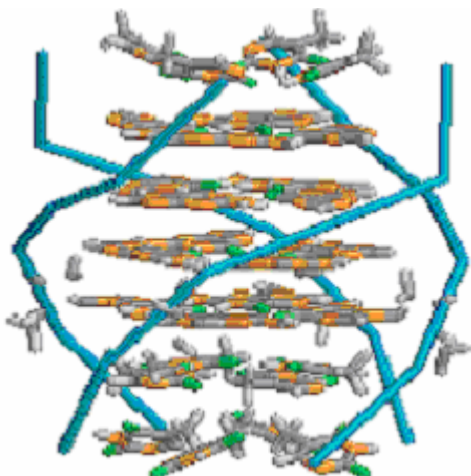
Pozdějšími výzkumy bylo zjištěno, že DNA za vhodných podmínek v organismu tvoří i uspořádání obsahující 3 nebo 4 řetězce. Tato uspořádání (tzv. triplexy a kvadruplexy) jsou biologicky velmi důležitá.



Obr. 10: Příklad struktury triplexu.



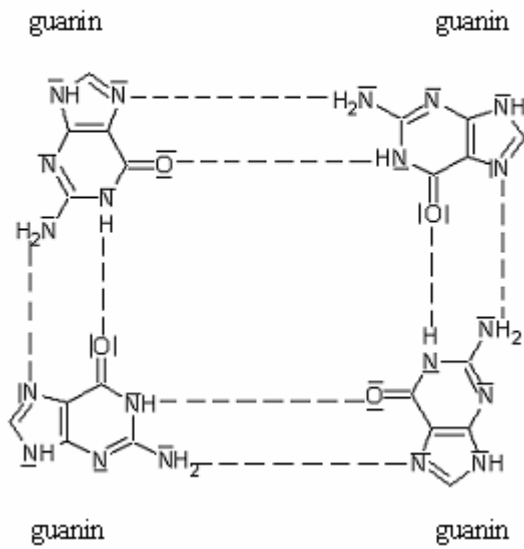
Obr. 11: Příklad spojení bází v triplexu.



Obr. 12: Příklad struktury kvadruplexu.

<http://www.il.mahidol.ac.th/course/dna/chapter/chapter2geneticmaterial.htm>

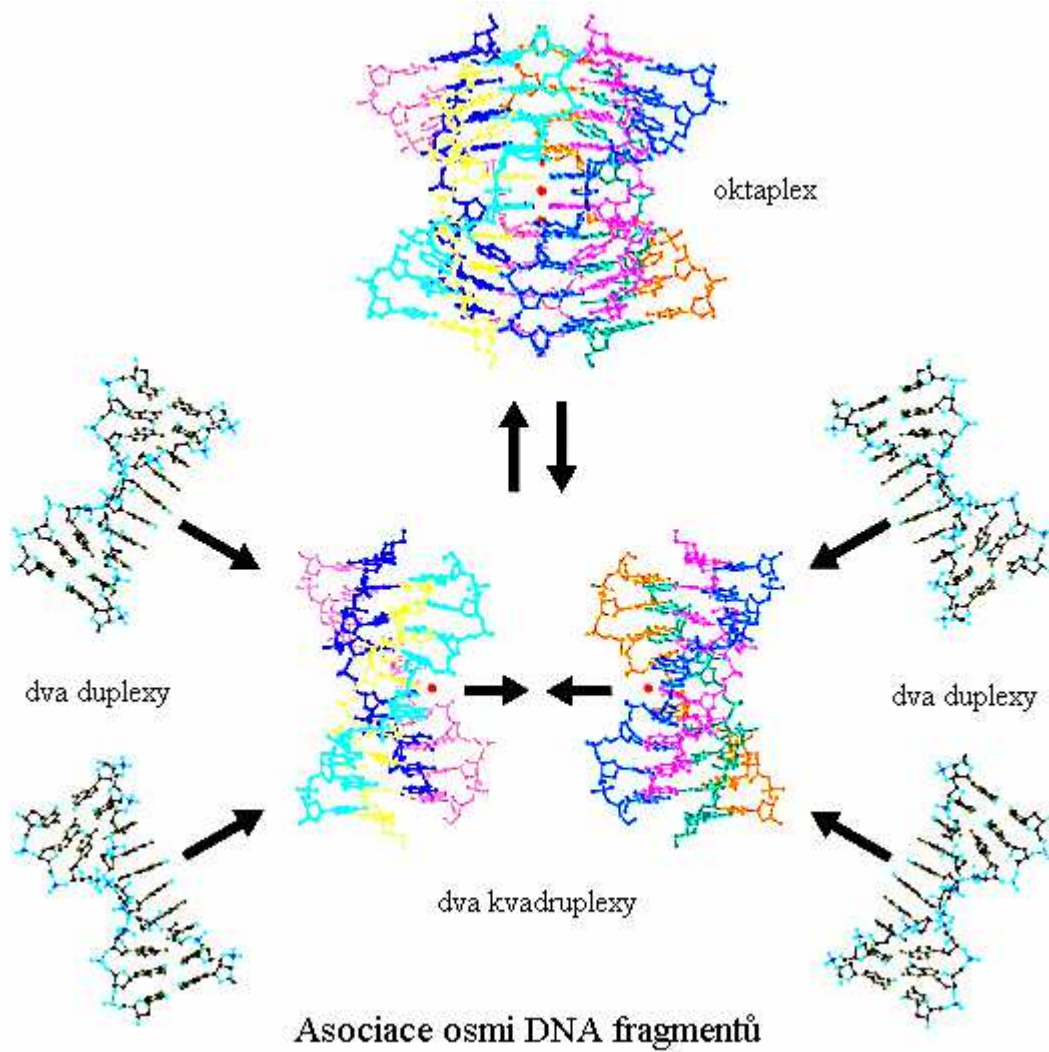
Hoogsteenovo párování bází (v tzv. kvadruplexech)



Obr. 13: Příklad spojení bází v kvadruplexu.

Poznámka:

V současnosti se uvažuje i o vzniku osmiřetězových uspořádání DNA (tzv. oktaplexy).

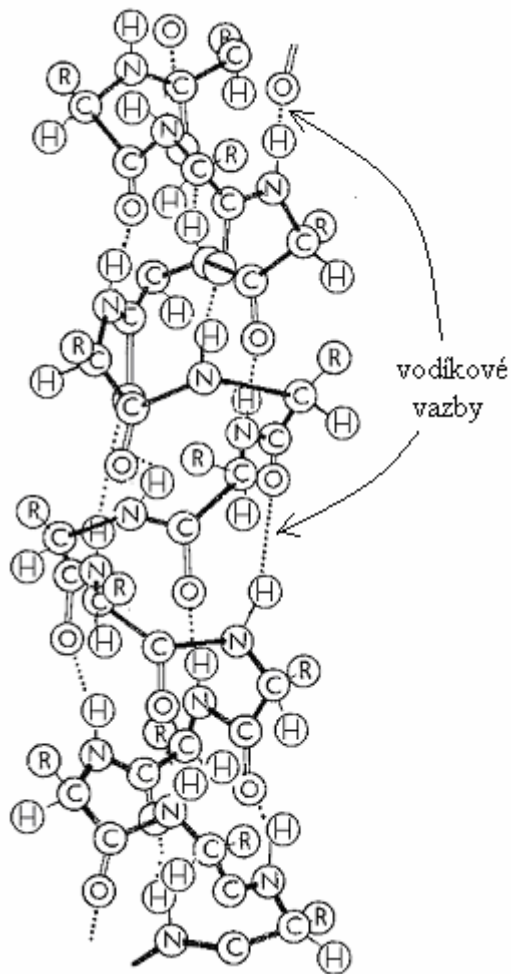


Obr. 14

Sekundární struktura

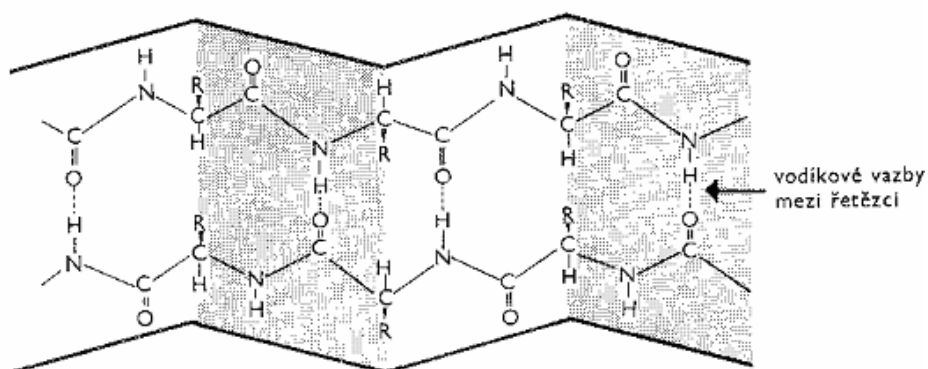
Sekundární strukturu tvoří základní, pravidelně se opakující geometrické rysy řetězců. (U bílkovin v rámci sekundární struktury odlišujeme α -helix (šroubovice) a β -sheet (skládaný list). V DNA odlišujeme, zda její dvojřetězec je pravotočivý nebo levotočivý. Točení DNA je určeno hydrofobními interakcemi.). Sekundární strukturu drží pohromadě vodíkové můstky.

Bílkoviny:



Obr. 15: Pravotočivý α -helix.

R je zbytek uhlovodíku.

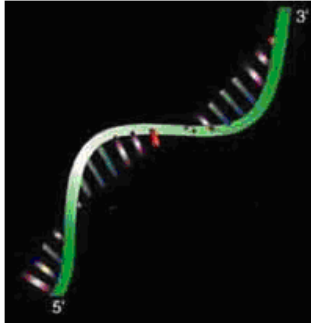


Obr. 16: β -struktura (anglicky β -sheet) – tzv. skládaný list

RNA:

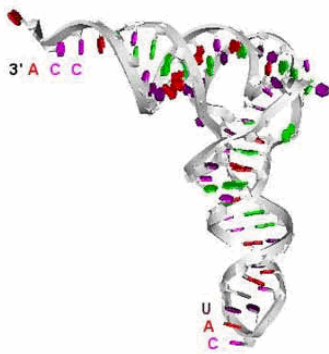
RNA řadíme do několika specifických druhů :

a) **MEDIÁTOROVÁ (informační) RNA (mRNA)** - obsahuje přepis informace z molekuly DNA o primární struktuře bílkovinných molekul syntetizovaných v buňce



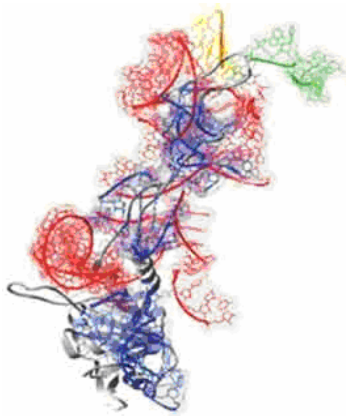
Obr. 17: Mrna

b) **TRANSFÉROVÁ (přenosová) RNA (tRNA)** - přenáší aminokyseliny na místa syntéz na bílkoviny



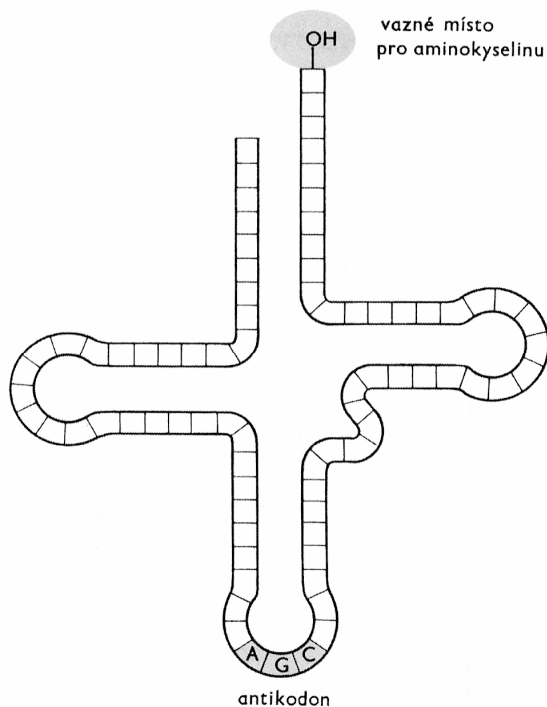
Obr. 18: tRNA

c) **RIBOZÓMOVÁ RNA (rRNA)** - je součástí ribozómů - částí buněk na nimiž probíhá syntéza na bílkoviny

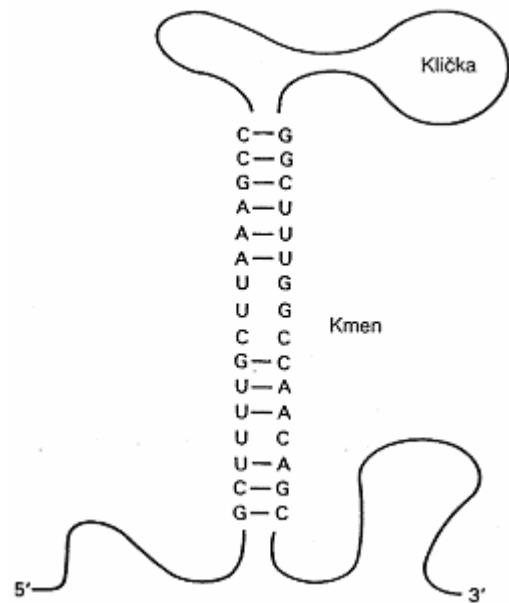


Obr. 19: rRNA

Informační mRNA je chemickou stavbou podobná DNA, ale její šroubovice je jednoduchá a místo thyminu má uracil. Když je gen činný báze DNA odpovídajícímu genu jsou přepisovány do polohy mRNA. Enzymy v jádře čtou pořadí bází a tvoří odpovídající řetězec mRNA ze sloučenin cukru, kyseliny trihydrogenfosforečné a jednotlivých bází. Po přepisu celého genu molekula mRNA prochází do cytoplazmy přes průchody jaderné membrány. Napojuje se na jeden nebo více ribozómů. Ribozóm se pohybuje podél mRNA a tvoří tzv. rRNA. Ribozóm je schopen rozpoznat slova tvořená třemi bázemi a začíná činnost další RNA, transportní tRNA. Její molekuly jsou prostředníky mezi třípísmenovými slovy v mRNA a aminokyselinami, které budou spojovány dohromady a vytvoří bílkovinu. Na jednom konci tRNA je pořadí tří bází odpovídajícímu si slovu na mRNA na druhém konci je připojena aminokyselina odpovídajícímu si danému kódu. Po připojení tRNA k mRNA se aminokyseliny mezi sebou spojují pomocí enzymů. Tak jak prochází ribozóm přes mRNA vzrůstá postupně délka řetězce bílkovin.



Obr. 20: Struktura přenosové RNA (tRNA).



Obr. 21: Schematické znázornění sekundární struktury jednořetězové molekuly RNA, ve které se vytvořila smyčka neboli „vlásenka“. Struktura je dána intramolekulárním párováním basí.

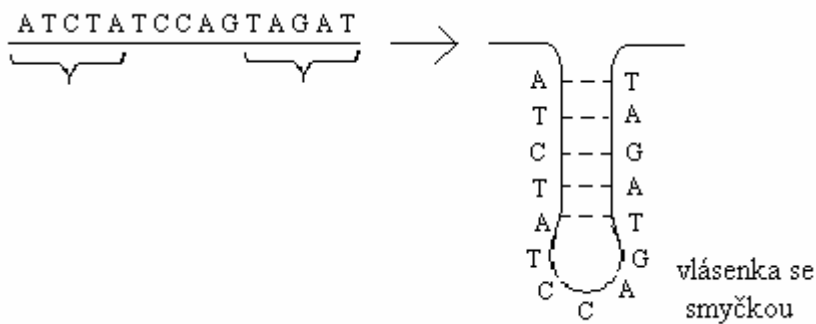
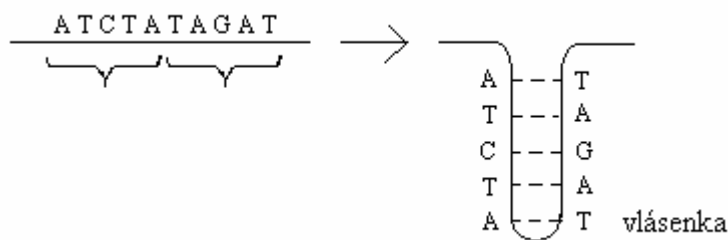
DNA:

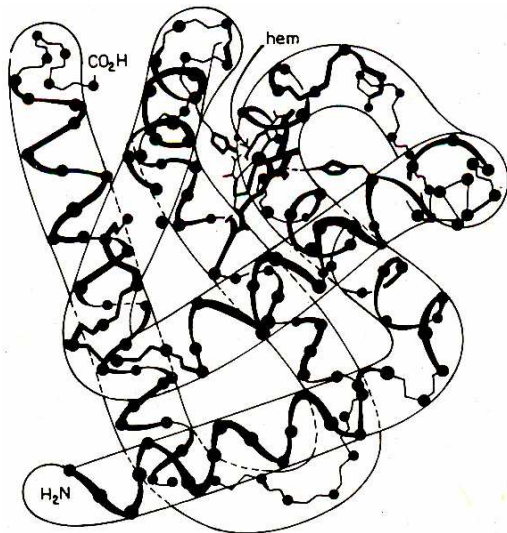
lokální variace ve struktuře DNA (vznikají u vhodných sekvencí):

- důležité pro přenos genů

Poznámka:

Podrobnosti až v molekulární biologii.



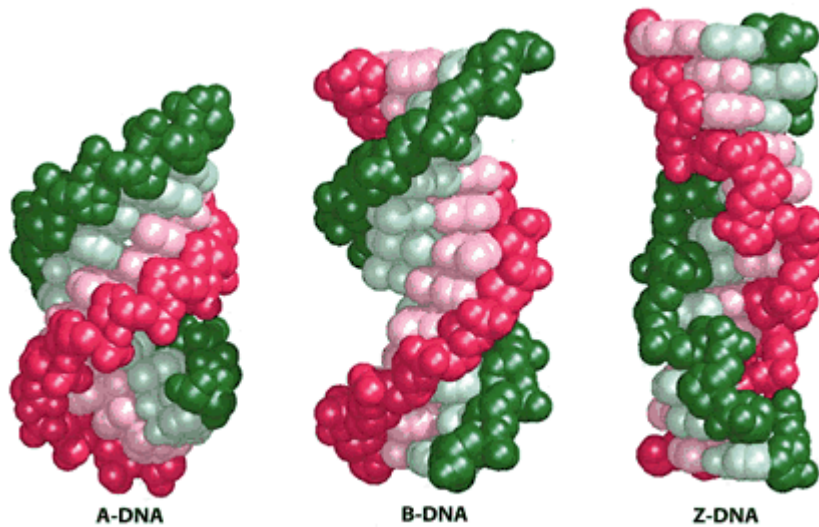


Obr. 22: Schéma prostorového uspořádání peptidového řetězce molekuly bílkoviny nazývané myoglobin. Černé kroužky označují polohu α -uhlíkových atomů, postranní řetězce nejsou zakresleny.

DNA:

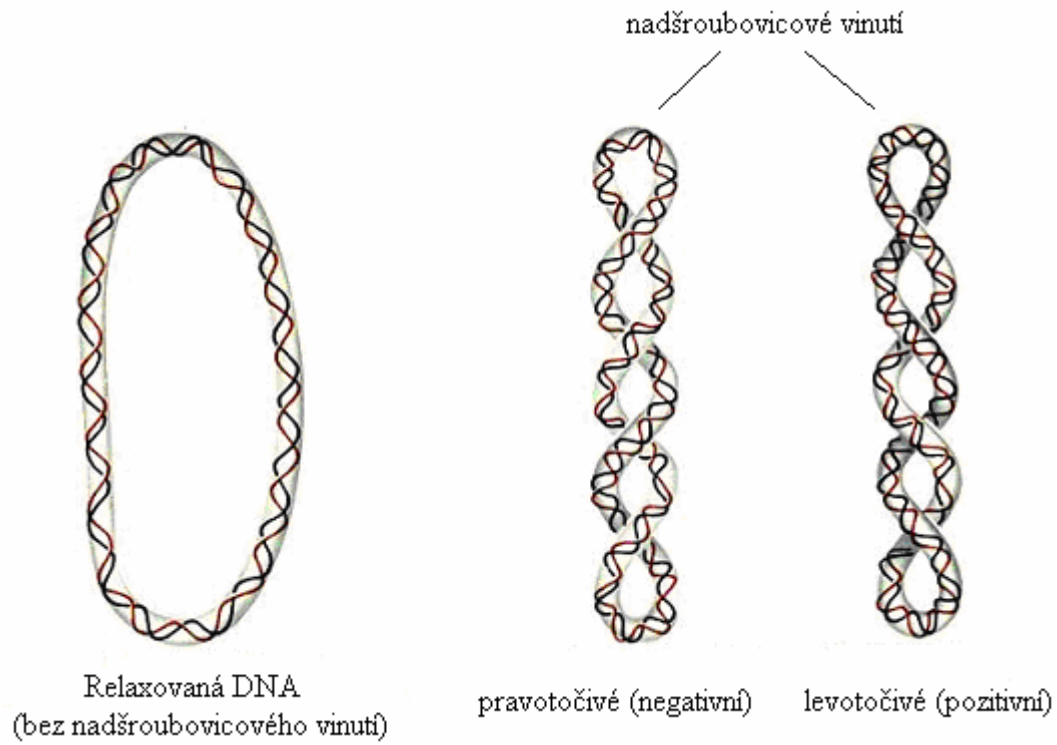
U DNA existuje celá řada struktur, které by bylo možno označit jako terciární. Podle různých hledisek odlišujeme:

a) konformace DNA:



Obr. 23

b)

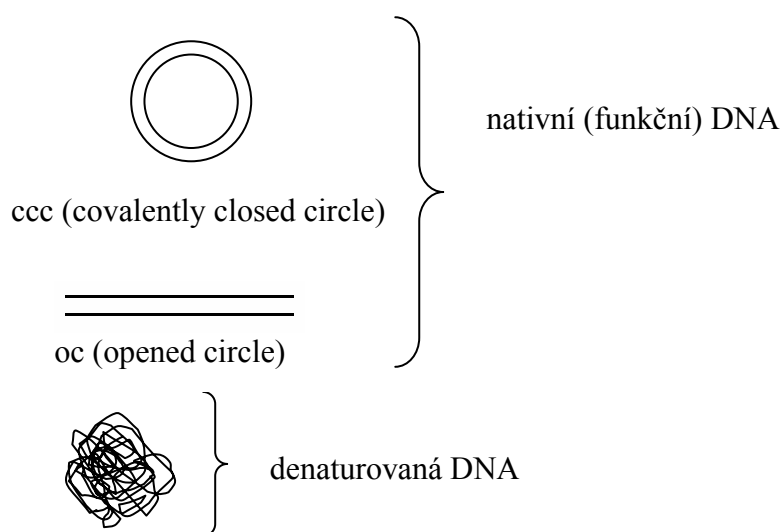


Obr. 24

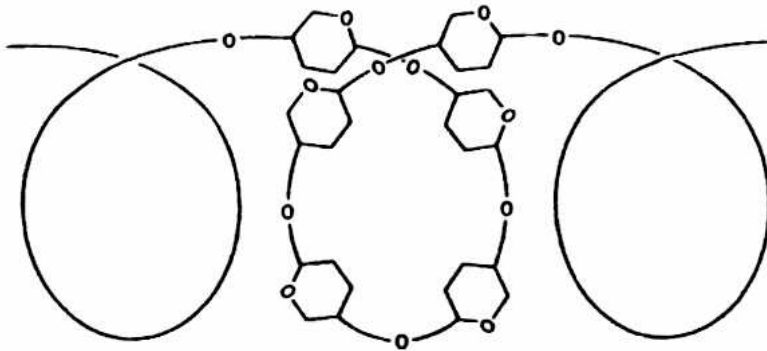
<http://cmgm.stanford.edu/biochem201/Slides/DNA%20Topology/091%20R%20and%20L%20Supercoiling.JPG>



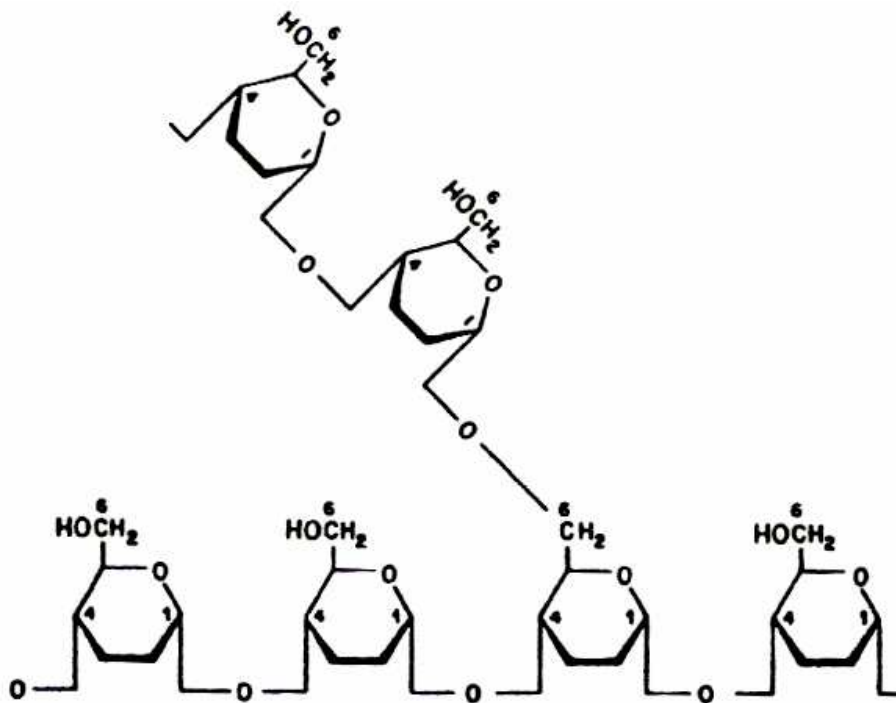
Obr. 25



Polysacharidy:



Obr. 26: Struktura škrobu: Amylosa, má závitnicově stočenou strukturu.

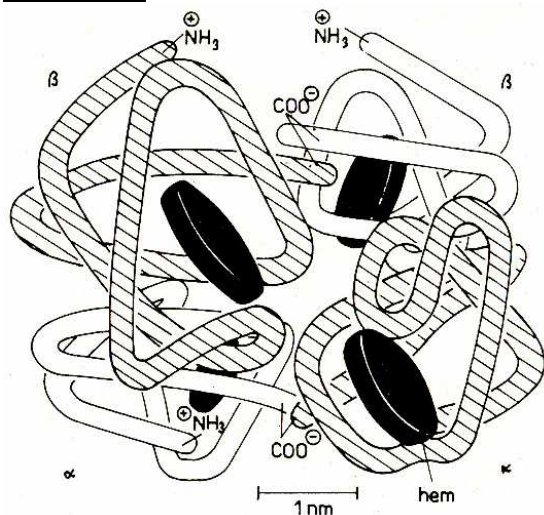


Obr. 27: Struktura škrobu: Amylopektin, který má větvení 1→6.

Kvartérní struktura

Spojení několika řetězců s terciární strukturou ve větší celek. Např. bílkoviny: hemoglobin – je složen ze čtyř podjednotek (Obr.31).

Bílkoviny:



Obr. 28: Příklad vzniku kvartérní struktury. Uspořádání čtyř podjednotek (dvou druhů) u koňského hemoglobinu. Černé disky představují hemové skupiny, které jsou součástí hemoglobinu. Skupiny NH_3^+ a COO^- značí N- a C-konce podjednotek.

Poznámka:

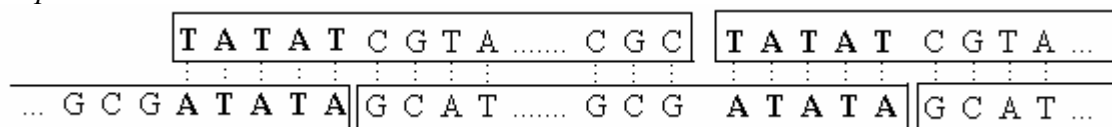
Označené termíny budou probrány v rámci organické chemie a biochemie.

DNA:

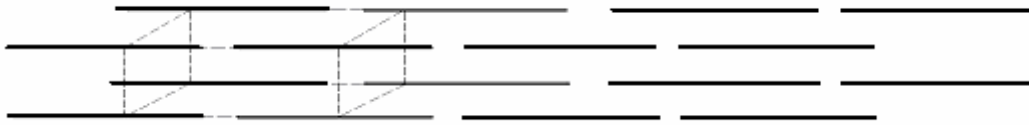
konkatemery

Konkatenace (= propojování konců molekul DNA pomocí H-můstek a tím vznik extrémně dlouhých dvojřetězových uspořádání) je podmíněna takovou sekvencí bází na koncích řetězců DNA, které umožní párování konců jednoho se začátkem druhého řetězce.

Například:



G – wires



Slovo „wire“ v běžné hovorové angličtině znamená „drát“. G – wires je uspořádání podobné konkatemerům, ale řetězce DNA mají sekvenci vhodnou ke vzniku kvadruplexu [odkázat na str. s kvadruplexem](#) (obsahují hodně G a C).

Použité a doporučené informační zdroje:

Přednášky

Přehled středoškolské chemie

Navajo.cz

Zdeněk Vodrážka: Biochemie, nakladatelství akademie věd české republiky, Praha 1996

Jaroslav Doubrava a kol.: Základy biochemie, Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1984

Robert k. Murray a kol.: Harperova biochemie, nakladatelství H + H, Jihlava, 2002, 4. české vydání (23. vyd.)

<http://cs.wikipedia.org/wiki/RNAi> cit. 5.8. 2007