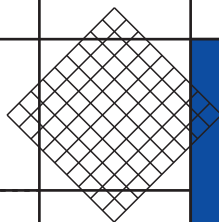




**VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE**



ZÁKLADY CHEMIE PRO BAKALÁŘE

Prof. Dr. Ing. David Sedmidubský
Doc. Ing. Vratislav Flemr, CSc.
Prof. Ing. Jiří Svoboda, CSc.
Doc. Ing. Radek Cibulka, Ph.D.



**EVROPSKÁ
UNIE**

Evropský sociální fond
Praha & EU: Investujeme do vaší budoucnosti





**VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE**

ZÁKLADY CHEMIE PRO BAKALÁŘE

Prof. Dr. Ing. David Sedmidubský

Doc. Ing. Vratislav Flemr, CSc.

Prof. Ing. Jiří Svoboda, CSc.

Doc. Ing. Radek Cibulka, Ph.D.

PRAHA
2011



**EVROPSKÁ
UNIE**

Evropský sociální fond
Praha & EU: Investujeme do vaší budoucnosti

© David Sedmidubský, Vratislav Flemr, Jiří Svoboda, Radek Cibulka, 2011

ISBN 978-80-7080-790-3

Obsah

Předmluva	5
1. Struktura látek (<i>Vratislav Flemr</i>)	7
1.1 Látky čisté a směsi	7
1.2 Struktura atomu a elektronová konfigurace	9
1.3 Periodická soustava prvků	12
1.4 Elektronegativita a oxidační stavy	15
1.5 Chemická vazba	16
1.6 Chemické vzorce	18
2. Chemické reakce (<i>Vratislav Flemr</i>)	19
2.1 Exotermické a endotermické reakce	19
2.2 Homogenní a heterogenní reakce	22
2.3 Acidobazické reakce	22
2.4 Srážecí reakce	24
2.5 Oxidačně redukční reakce	25
2.6 Chemické rovnice a jejich vyčíslení	25
2.7 Typy organických reakcí	28
3. Základní chemické výpočty (<i>Vratislav Flemr</i>)	30
3.1 Množství složky ve směsi, látkové množství, molární hmotnost	30
3.2 Příprava roztoků a heterogenních směsí	33
3.3 Výpočty vycházející z chemických rovnic	34
3.4 Stavová rovnice ideálního plynu	35
4. Anorganická chemie (<i>David Sedmidubský</i>)	39
4.1 Elementární nekovy	39
4.2 Molekulární sloučeniny nekovů	44
4.3 Ionty ve vodných roztocích a jejich soli	53
4.4 Elementární kovy a slitiny	69
4.5 Krystalické sloučeniny kovů a nekovů	77
5. Organická chemie (<i>Jiří Svoboda, Radek Cibulka</i>)	85
5.1 Alkany a cykloalkany	89
5.2 Alkeny a alkyny	94
5.3 Aromatické uhlovodíky	88
5.4 Deriváty uhlovodíků	98

Předmluva

Tato skripta vznikla v rámci projektu Zvýšení úspěšnosti studia v bakalářských studijních programech na VŠCHT Praha (CZ.2.17/3.1.00/33351) řešeného v rámci Operačního programu Praha – Adaptabilita jako součást Prioritní osy 3 – Modernizace počátečního vzdělávání. Tím je také vymezena hlavní cílová skupina, pro níž je tento učební text určen – studenti, kteří si potřebují během prvního semestru bakalářského studia doplnit své znalosti chemie tak, aby mohli úspěšně absolvovat základní chemické předměty.

S přechodem na dvoustupňové studium, zvýšením variability studijních programů a oborů, zrušením přijímacích zkoušek na VŠCHT Praha a s markantním nárůstem počtu maturantů hlásících se na vysoké školy došlo v posledních letech k výraznějšímu rozvrstvení studentů prvního ročníku, co se týče úrovně jejich znalostí středoškolské chemie a matematiky. Těm, kteří na střední škole absolvovali pouze omezenou výuku chemie nebo z jiných důvodů nedosáhli úrovně umožňující hladký přechod na vysokoškolské studium chemie a zapíší si během prvního semestru studia stejnojmenný předmět Základy chemie pro bakaláře, jsou tato skripta určena především.

Přesto však bylo naším záměrem tento okruh čtenářů rozšířit i na ostatní, potenciálně úspěšné studenty základních kurzů chemie a vytvořit pro ně učební text, který půjde nad rámec standardní středoškolské chemie a poskytne určité shrnutí základních konceptů, postupů a významných látek včetně jejich syntézy, struktury, vlastností a reaktivity probíraných v rámci kurzů Obecná a anorganická chemie I, Organická chemie I a Chemické výpočty během prvních dvou semestrů bakalářského studia na VŠCHT Praha. V žádném případě se však nejedná o náhražku plnohodnotných učebnic chemie pro vysokoškolské studium, ale spíše o jakéhosi průvodce studiem, v němž jsou definovány základní standardy pro výše zmíněné předměty.

Skripta jsou rozdělena tradičně na obecnou chemii (kapitoly 1-3), anorganickou chemii (kapitola 4) a organickou chemii (kapitola 5). V kapitolách věnovaných obecné chemii je postupně popsána struktura látek včetně elektronové struktury atomů a iontů a z ní vyplývajícího periodického zákona (kapitola 1), reaktivita látek pojatá z hlediska energetiky chemických reakcí, chemické rovnováhy a kinetiky, klasifikace chemických reakcí, jejich zápisu pomocí chemických rovnic a jejich vyčíslení (kapitola 2) a konečně základy jednoduchých chemických výpočtů (kapitola 3). Část věnovaná anorganické chemii je uspořádána na základě nově navrženého systému klasifikace anorganických látek, který vychází na rozdíl od doposud používaného klasifikačního schématu podle skupin periodické tabulky (chemie prvků) z rozdílů ve struktuře, způsobu vazby, vlastnostech a formách výskytu (chemie anorganických fází). Věříme, že toto pojetí učiní probíranou látku více atraktivní a přispěje k hlubšímu pochopení souvislostí. Ostatně členění podle struktury a typu vazby je více kompatibilní se standardní klasifikací organických látek, která je použita i v tomto textu (nasycené, nenasycené, aromatické uhlovodíky a jejich substituční a další deriváty). Chemickému názvosloví není v textu vyhrazena speciální část, nicméně základní názvoslovné principy jsou probírány odděleně vždy pro danou skupinu sloučenin.

Věříme, že tato skripta budou pro studenty v prvním semestru bakalářského studia užitečnou učební pomůckou a budou se k nim vracet i později při studiu dalších navazujících předmětů.

Praha, červenec 2011

autoři

1. Struktura látek

Náš svět je tvořen atomy, jejichž velikost se pohybuje v řádech 10^{-10} m, proto byla z praktických důvodů zavedena menší jednotka **Angström (Å)**, která je definována jako desetina nanometru.

Atomy se skládají z jádra a obalu. Jádru tvoří kladně nabitě protony společně s nenabitými neutrony. Atomový obal se skládá ze záporných elektronů. Proton, elektron i neutron řadíme mezi fermiony, částice s poločíselným spinem. Absolutní hodnota náboje protonu a elektronu je shodná a rovna elementárnímu náboji.

Atom je elektroneutrální částice, z čehož vyplývá, že počet protonů a počet elektronů se sobě rovnají. **Soubor atomů se stejným počtem protonů se nazývá prvek.** Atomy určitého prvku se mohou lišit počtem neutronů. Chemie je věda zabývající se elektromagnetickou interakcí, kterou neutrony necítí, protože jsou elektroneutrální. Z tohoto poznatku vyplývá, že neutrony chemické chování prvku neovlivňují.

Všechny známé prvky jsou seřazeny v periodické tabulce prvků. Systém pro jejich třídění prošel řadou historických úprav. Dnešní podoba periodického zákona zní: **Vlastnosti prvků jsou periodickou funkcí rostoucího protonového čísla.** Podrobněji se budeme periodickou tabulkou zabývat v oddíle 1.3.

Všechny chemické děje jsou spojeny se změnou elektronové struktury. Přičemž o vlastnostech daného prvku nejvíce rozhodují elektrony ve vnějších částech obalu, tzv. valenční. Elektrony, které jsou v elektronovém obalu blíže k jádru a více cítí jeho náboj, jsou více poutány a chemických reakcí se neúčastní. Nazýváme je korovými elektrony.

Všechny soustavy atomů nazýváme **látkami**. Naprostá většina atomů (kromě He, Ne a Ar) se nevyskytuje v přírodě ve volném stavu, nýbrž jsou spojeny chemickými vazbami do molekul (např. O_2 , S_8) nebo krystalických látek (např. NaCl, Al_2O_3). Látka sestávající se z různých prvků, jejichž atomy jsou spojeny chemickými vazbami, uspořádány do identických strukturních jednotek a nacházejí se ve fixním poměru celých čísel, se nazývá sloučenina (NaCl, H_2O). Poznamenejme, že typ uspořádání se u sloučeniny může měnit s změnou vnějších podmínek, ale poměr jednotlivých prvků musí zůstat zachován. Například voda se může vyskytovat jako led, kapalná voda či pára, ale stále se jedná o stejnou sloučeninu.

1.1.1 Látky čisté a směsi

Látky klasifikujeme z různých pohledů, např. podle **skupenských stavů**. Na základě změn dvou nezávislých intenzivních veličin, nejčastěji teploty a tlaku, rozlišujeme látky pevné, kapalné a plynné.

Pevné látky se vyznačují určitým tvarem, nepůsobí-li na ně deformační síly. Většinou jsou **krystalické**. Krystalům s pravidelným a dokonalým uspořádáním stavebních částic v celém objemu říkáme **monokrystaly**. Častěji se setkáme s **polykrystalickými** látkami složenými z velkého množství drobných krystalků buď v podobě prášku nebo vzájemně pospojovaných (slinutých) do tvaru pevného tělesa. Vnější pravidelný tvar krystalu je projevem pravidelnosti mikroskopického uspořádání stavebních částic, jimiž jsou atomy, ionty nebo molekuly, do krystalové mříže.

Velkou skupinu pevných látek tvoří látky **nekrystalické**, kterým se říká **skla** nebo **amorfní materiály**.

Kapalné látky mají stálý objem, ale nikoliv tvar, přizpůsobují se tvaru nádoby. Jsou také těžko stlačitelné. Kapaliny můžeme rozdělit na Newtonovské a neNewtonovské. Newtonovské kapaliny jsou většinou nízkomolekulární látky řídicí se Newtonovými zákony, jejichž viskozita nezávisí na vazkém napětí. Kapaliny, které se Newtonovými zákony neřídí, se nazývají neNewtonovské. Příkladem takové kapaliny může být tavenina polymeru. U těchto kapalin závisí viskozita na vazkém napětí.

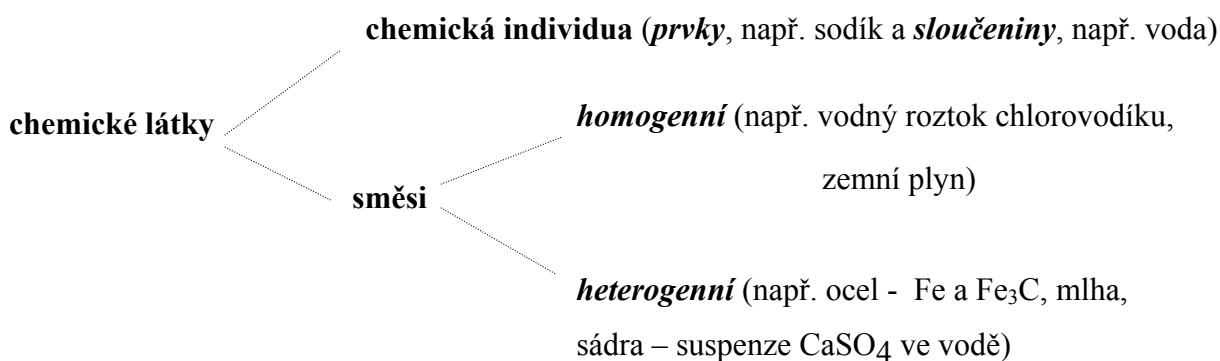
Plynné látky nemají stálý tvar ani objem a na rozdíl od kapalných a pevných látek je lze snadno stlačit.

K označení jednotlivých skupenských stavů byly zavedeny symboly: plynný stav (**g**), gaseous; kapalný stav (**l**), liquid; pevný stav (**s**), solid. Protože je voda nejběžnější rozpouštědlo, byl zaveden také symbol pro sloučeniny rozpuštěné ve vodném roztoku (**aq**). Zavedené symboly použijeme k označení změn skupenství:

Tabulka 1.1 Skupenské přeměny

Změna skupenství v symbolech	název změny
(s) → (l)	tání
(s) → (g)	sublimace
(l) → (s)	tuhnutí (krystalizace)
(l) → (g)	vypařování
(g) → (l)	kondenzace
(g) → (s)	kondenzace (desublimace)

Z chemického hlediska lze látky třídit na **směsi** a **chemicky čisté látky**. Další třídění ukazuje schéma:



Směsi

Většina látek, které nás denně obklopují, jsou směsi. Patří k nim přírodní látky např. horniny, podzemní i povrchová voda, vzduch, různé materiály a výrobky (korozivzdorná ocel, mléko, pěnový polystyren, pivo). Směsi dělíme na heterogenní (různorodé) a homogenní (stejnorodé).

Homogenní směr se skládá ze dvou nebo více složek, kdy mezi nimi neexistuje opticky pozorovatelné rozhraní. Vlastnosti v celém objemu jsou stejné. Příkladem homogenní směsi jsou slitiny kovů. Ve všech těchto příkladech mluvíme o roztocích, vzduch je **plynný roztok**, mořská voda **kapalným roztokem** a např. mosaz je v určitém rozsahu složení **pevný**, často také **tuhý roztok**.

V přírodě není žádná klasifikační hranice ostrá. Mezi **heterogenní** a **homogenní** směsí existuje oblast směsí **koloidních**.

Tabulka 1.2 Typy směsí

Název směsi	heterogenní	Koloidní	homogenní (roztok)
Velikost částic	větší než 10^{-7} m	10^{-7} až 10^{-9} m	menší než 10^{-9} m

Mezi nejznámější koloidní systémy patří **aerosoly**. Jsou-li ve vzduchu dispergované částice kapalně, hovoříme o **mlze**, jsou-li pevné, jedná se o **dým**. **Smog**, který se vytváří v průmyslových nebo dopravních zatížených oblastech, obvykle obsahuje oba uvedené druhy i velikosti částic. Koloidními systémy v kapalném prostředí jsou např. pěny, mléko nebo krev.

Heterogenní směsi tvoří složky, které jsou opticky rozlišitelné, někdy pouhým okem, někdy kvalitním optickým nebo elektronovým mikroskopem. Příkladem může být šterk ve vodě.

1.2 Struktura atomu a elektronová konfigurace

Jak již bylo uvedeno, **chemické** a většina **fyzikálních vlastností** jsou určeny **počtem, prostorovým rozložením a energií elektronů** pohybujících se kolem atomového jádra.

1.2.1 Jádro atomu

V roce 1896 zkoumal A.H.Becquerel fluorescenci uranových sloučenin a náhodou ponechal kousek smolince (minerálu uraninitu) neosvětlený na fotocitlivém materiálu. Fotografická stopa na tomto materiálu nemohla být nic jiného než neviditelné paprsky vycházející z nerostu (paprsek – řec. *radius*) a jev byl nazván **radioaktivita**.

Brzy se zjistilo, že záření vycházející z uranu lze magnetickým nebo elektrickým polem rozdělit na tři složky:

- na kladně nabitě (relativně těžké) **částice alfa, α**
- na záporně nabitě (relativně lehké) **částice beta, β^-**
- na **záření gama, γ** (bez náboje).

Právě částice alfa rozhodujícím způsobem přispěly k poznání struktury atomů. V roce 1911 nechali vědci dopadat tyto částice na tenkou fólii zlata a s překvapením zjistili, že většina částic sice procházela fólií podle očekávání bez znatelné odchytky, avšak přibližně každá osmitisící částice alfa byla odražena zpět, což znamenalo, že musela narazit na těžké a kladně nabitě objekty, v porovnání s atomy velice malé. Podle těchto výsledků navrhl E. Rutherford první tzv. planetární model atomu, který v jistém stupni přiblížení platí dodnes:

Atom se skládá z kladně nabitého jádra, které zahrnuje téměř veškerou jeho hmotnost, ale zaujímá jen velmi malou část jeho objemu. Jádro tvoří střed atomu a je obklopeno rychle se pohybujícími elektrony.

E.Rutherford usoudil, že atom vodíku má vůbec nejjednodušší jádro a dal mu v roce 1920 název **proton** (podle řec. *protos* - první).

Při pokusech vycházejících z předpokladu, že jádra atomů všech prvků jsou složena pouze z protonů, docházelo k nesrovnalostem, které vysvětlil až objev **neutronu** v roce 1932 (J.Chadwick). Název je odvozen z latinského *neuter* - žádný z obou.

Složení jádra určitého atomu (X) zapisujeme takto: ${}^A_Z X$

A je **nukleonové** (též hmotnostní) **číslo**, které udává počet protonů a neutronů,

Z je **protonové** (též atomové) **číslo**, které udává počet protonů.

N je **neutronové číslo**, které udává počet neutronů.

Dnes víme, že přírodních nuklidů, tj. prvků složených z atomů se stejným **A** a stejným **Z** (mononuklidických prvků) je velice málo. Patří k nim např. prvky fluor a hliník. Většina chemických prvků obsahuje atomy s odlišným nukleonovým číslem, tzn. s různým počtem neutronů a je směsí izotopů. **Izotopy**, též izotopické nuklidy (podle řec. *isos* – stejný a *topos* - místo, protože mají stejné místo v periodické tabulce prvků), mají jádra se stejným počtem protonů, ale s různým počtem neutronů - liší se nukleonovým číslem.

Například prvek kyslík je směsí tří stálých izotopů: ${}^{16}_8\text{O}$ (99,759 %), ${}^{17}_8\text{O}$ (0,037 %) a ${}^{18}_8\text{O}$ (0,204 %).

Postupně byla zjištěna existence mnoha nestálých izotopů, které se vyznačují tím, že se dále přeměňují, tzn.vznikají z nich nuklidy jiných prvků a uvolňuje se záření. Nazývají se **radioizotopy (radionuklidy)**.

1.2.2 Elektron

Již od starého Řecka bylo známé, že jantar (řec. *elektron*) třený suchým hadříkem přitahuje drobné částičky. V roce 1733 rozpoznal Ch.F.Dufay dva druhy statické elektřiny, jeden druh vzniká třením skla, druhý třením jantaru. V roce 1749 přidal B.Franklin „elektřině skla“ kladný náboj a „elektřině pryskyřice“ náboj záporný.

V roce 1834 studoval anglický fyzik a chemik M. Faraday průchod elektrického proudu roztoky solí a zavedl pojmy ion (z řec. *ion* - jdoucí), kation (z řec. *katodos* - cesta dolů, zpět) a anion (z řec. *anodos* – cesta vzhůru, výstup) pro stavy částic v roztoku mezi kladnou a zápornou elektrodou (v jeho experimentu byly elektrody umístěny nad sebou) Putují-li částice k záporně nabitě elektrodě, musí mít kladný náboj, putují-li k elektrodě kladné, musí mít náboj záporný. Atomy jsou tedy schopné elektrický náboj odevzdávat i přijímat a musí být složeny z částic, které nesou elektrický náboj.

V roce 1897 prokázal J.J.Thomson, že *katodové záření* je proud záporně elektricky nabitých částic a objevil tak elektron.

O elektronu spolehlivě víme, že je nositelem nejmenšího (**elementárního**) **záporného elektrického náboje** ($-1,6 \cdot 10^{-19}$ C), **jeho hmotnost je** $9,1 \cdot 10^{-31}$ kg a chová se jako elementární magnet (charakterizuje ho tzv. **spin**). Tyto vlastnosti by mohly naznačovat, že se elektron chová jako částice, což se potvrzuje v situacích, kde jeho pohyb neomezujeme. Příkladem jsou evakuované trubice, ve kterých lze dopad elektronů přesně nasměrovat.

Omezíme-li pohyb elektronu např. tím, že mu průchod vymežeme úzkou štěrbinou, budeme pozorovat jev zvaný interference.

Elektron se v některých situacích chová jako částice, v jiných jako vlnění. Důsledkem této vlastnosti elektronu, které říkáme duální charakter a která nemá v makrosvětě obdobu, jsou následující skutečnosti:

a) **Vlnový charakter elektronu je příčinou toho, že energie elektronu uvnitř atomu může nabývat jen určitých diskrétních hodnot.** Aby se dostal z jednoho energetického stavu do jiného, musí přijmout nebo vyzářit určité **kvantum energie**, které je rozdílem energetických hladin, mezi kterými elektron přecházel. Na měření těchto kvant jsou založeny nejen naše znalosti o energetických stavech elektronů v atomech, molekulách nebo pevných látkách, ale i **spektroskopické analytické metody**.

b) **Přesnou polohu elektronu o určité energii v atomu nebo molekule nelze zjistit.** Můžeme pouze říci, s jakou pravděpodobností se může v daném prostoru nacházet, mluvíme o pravděpodobnostním charakteru elementárních částic. Oblast, kde se elektron může nacházet s nenulovou pravděpodobností je **atomový nebo molekulový orbital**.

1.2.3 Elektronová konfigurace atomů

Stav elektronu v atomu je specifikován kvantovými čísly. Kvantová čísla popisující energii elektronu a pravděpodobnost jeho výskytu v okolí jádra (tzv. **orbitalová kvantová čísla**) se označují písmeny *n*, *l* a *m*.

Hlavní kvantové číslo, *n*, může nabývat hodnot 1, 2, 3 až *n*. Udává velikost atomového orbitalu a energii elektronu v něm; čím vyšší je hodnota *n*, tím je elektron vzdálenější od jádra a tím slaběji je k němu poután.

Vedlejší kvantové číslo, *l*, může nabývat postupně hodnot 0, 1, 2 ... až *n* – 1. Vedlejší kvantové číslo určuje zejména prostorové rozložení (tvar) orbitalu.

Magnetické kvantové číslo, *m_l*, nabývá hodnot $-l, \dots, 0, \dots, +l$. Toto kvantové číslo charakterizuje orientaci orbitalu v prostoru.

Magnetický moment elektronu (tzv. spin) může mít dva opačné směry a označuje jej **spinové kvantové číslo *m_s***, které nabývá hodnot $+1/2$ a $-1/2$.

Atomové orbitály se používají i k popisu atomů s více elektrony. **Elektronový obal atomu např. kyslíku, chloru nebo mědi pak chápeme jako soubor atomových orbitalů, které jsou obsazeny elektrony v počtu, odpovídajícím protonovému číslu.**

Výčet kvantových čísel je pro popis stavů elektronů v atomech poněkud nepřehledný. Proto se běžně používá tzv. **spektroskopická symbolika**. Například označení $2p_z$ symbolizuje stav elektronu (atomový orbital) s hlavním kvantovým číslem $n = 2$, vedlejším kvantovým číslem $l = 1$ a magnetickým kvantovým číslem $m_l = 0$. Číslice odpovídá hlavnímu kvantovému číslu, pro vedlejší kvantové číslo platí přiřazení prvních písmen anglických charakteristik odpovídajících části spekter.

Tabulka 1.3 Vedlejší kvantové číslo a symboly orbitalů

Vedlejší kvantové číslo l	0	1	2	3
Spektroskopický symbol	s	p	d	f

Protože l může dosáhnout maximálně hodnoty $n-1$, je zřejmé, proč neexistují atomové orbitaly $1p$, $2d$ nebo $3f$.

Dolní index: x , y , z a další kombinace označují orientaci daného orbitalu vzhledem k osovému systému.

Ze studia atomových spekter vyplynulo, že v **elektronovém obalu nemohou být dva elektrony, jejichž stav je popsán stejným souborem kvantových čísel**. Znamená to, že mají-li dva elektrony stejná kvantová čísla n , l a m_l , musí se lišit alespoň spinem m_s . A dále že **jeden orbital mohou obsazovat nejvýše dva elektrony (Pauliho princip vylučnosti)**.

Ve zmíněném orbitalu $2p_z$, mohou být nejvýše 2 elektrony, které se musí lišit spinem.

V chemické literatuře lze nalézt různá znázornění orbitalů. Při jednoduchých zobrazeních obrysovou křivkou nesmíme zapomínat, že orbital ve skutečnosti nemá přesné hranice, ale difúzně se rozplývá.

Pro atomy prvků 1. až 3. periody odvodíme elektronové konfigurace při respektování **výstavbového principu** založeného na třech základních pravidlech: pravidlu **minimální energie**, které říká, že se obsazují postupně stavy podle stoupající energie: $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ apod., **Pauliho principu** (viz výše) a pravidlu **maximální multiplicity spinu (Hundovo pravidlo)**, které říká, že stavy se stejnou energií (**degenerované stavy**) se obsazují nejprve po jednom elektronu, jejichž spin je orientován souhlasně.

Zápis konfigurace si ukážeme na jednoduchém příkladu atomu fosforu. Jeho 15 elektronů zaujímá v elektronovém obalu stavy $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, kdy každý ze tří degenerovaných $3p$ orbitalů je podle Hundova pravidla obsazen jedním elektronem. Zápis konfigurace se obvykle zkracuje uvedením konfigurace nejbližšího nižšího vzácného plynu. Pro atom P vypadá zkrácený zápis takto: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$.

Pro posuzování chemických vlastností prvků jsou nejvýznamnější orbitaly od jádra atomu nejvzdálenější - **vnější neboli valenční orbitaly**. Elektrony, které vnější orbitaly obsazují, jsou **valenční elektrony**. Tyto elektrony jádro atomu poutá nejslaběji, a proto se valenční elektrony snadno podílejí na vzniku chemických vazeb a jiných interakcí s okolními atomy. Orbitaly bližší jádru označujeme jako **vnitřní orbitaly** a elektrony v nich (pevněji poutané) jako **vnitřní elektrony**. Stejně významná a v řadě případů důležitější než počet valenčních elektronů je **kapacita valenčních orbitalů**, tedy schopnost atomu přijmout elektrony od atomu jiného prvku do svého elektronového obalu a dosáhnout tak elektronové konfigurace nejbližšího vyššího vzácného plynu.

Například bor, uhlík a dusík mají tři, čtyři a pět valenčních elektronů, ale mohou být maximálně čtyřvazné: BH_4^- , CH_4 , NH_4^+ , neboť kapacita valenční sféry je $2s 2p_x 2p_y 2p_z$.

V případě prvků 4. až 7. periody se na podobě elektronové konfigurace podílí fakt, že vnitřní elektrony odstiňují svým záporným nábojem kladný náboj jádra, z tohoto důvodu cítí valenční elektrony slabší náboj jádra, než který by odpovídal jeho protonovému číslu. Tento **efektivní náboj jádra** odlišný pro různé typy orbitalů, vzájemné elektrostatické odpuzování elektronů obsazujících stejný orbital a snaha o dosažení maximálního počtu nespárovaných

elektronů způsobují, že elektronové konfigurace těchto prvků vykazují anomálie z hlediska výstavbového principu. Pořadí zaplňování orbitalů nad elektronovou konfigurací [Ar] je následující: 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d.

1.3 Periodická soustava prvků

D. I. Mendělejev nebyl první, kdo si povšiml souvislostí mezi vlastnostmi prvků a jejich „atomovými váhami“, ale jeho „Systém period prvků“ se ukázal být natolik dokonalý, že dnes mluvíme o **periodickém zákonu prvků**.

Z hlediska dnešních znalostí můžeme tento zákon formulovat takto:

Jsou-li prvky seřazeny podle rostoucích protonových čísel, jejich fyzikální a chemické vlastnosti se mění periodicky.

Aby podobnosti a rozdíly mezi prvky názorněji vynikly, byly prvky uspořádány do tzv. **periodické tabulky** neboli **periodické soustavy prvků**.

Tabulka 1.4 Periodická soustava prvků. Barevně jsou vyznačeny různé skupiny prvků – zleva alkalické kovy, kovy alkalických zemin, přechodné kovy, lanthanoidy, aktinoidy, kovy bloku p, polokovy (metaloidy), elementární nekovy, vzácné plyny.

	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		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Prvky jsou v této soustavě rozděleny do sedmi vodorovných řad, **period**. Periody jsou očíslovány arabskými číslicemi a obsahují 2, 8, 8, 18, 18, 32 a zatím 26 z předpokládaných 32 prvků 7. periody. Ve svislých sloupcích, **skupinách**, kterých je 18, a jsou označeny arabskými číslicemi, jsou pod sebou prvky s podobnými vlastnostmi. Ve starší literatuře se můžeme setkat s tabulkou o osmi skupinách označených římskými číslicemi I – VIII a rozdělených na A a B, případně hlavní a vedlejší podskupiny.

Periodické podobnosti ve vlastnostech prvků a jejich sloučenin si dnes vysvětlujeme na základě elektronové konfigurace jejich atomů. Periodicita je důsledkem již zmíněného vztahu $l \leq (n-1)$. Když se vyčerpají všechny dovolené kombinace kvantových čísel pro dané n , začíná se obdobně znovu, ale s vyšším n . Z hlediska orbitalového modelu atomu se rozlišují **s-prvky**, **p-prvky**, **d-prvky** a **f-prvky**, někdy zvané **prvky s-, p-, d- a f-bloku**. O zařazení prvku do určitého bloku rozhoduje elektronová konfigurace a účast elektronů z příslušných orbitalů na vazebných situacích. Například na vazbě sodíku se podílí elektron z orbitalu 3s, sodík patří mezi s-prvky, na vazbě železa se mohou podílet elektrony ze 4s orbitalu, ale také velmi často z 3d orbitalů. Železo patří mezi d-prvky.

Často se setkáme s dělením prvků na **přechodné** a **nepřechodné**, kdy mezi nepřechodné řadíme prvky s- a p-bloku, prvky d-bloku patří mezi přechodné a prvky f-bloku se často označují jako **vnitřně přechodné**.

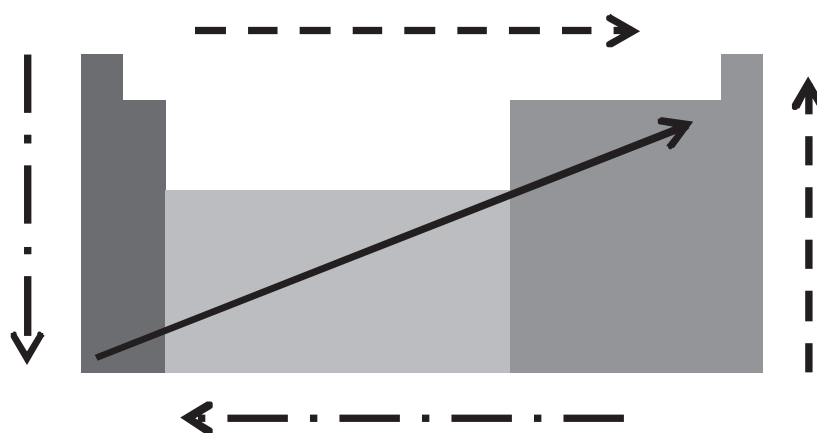
Výskyt a podobné vlastnosti prvků a jejich sloučenin vedly už dříve k zvláštnímu označení některých skupin (**vertikální podobnost**), například: alkalické kovy (1. skupina bez vodíku), kovy alkalických zemin (2. skupina), vzácné plyny (18. skupina), halogeny

(solitvorné prvky, 17. skupina), chalogeny (rudotvorné prvky, 16. skupina). **Horizontální podobnost** vykazuje 14 prvků následujících v 6. periodě za lanthanem, **lanthanoidy** a v 7. periodě za aktiniem **aktinoidy**. Přestože se protonové číslo v řadě zvětšuje, a dala by se předpokládat chemická odlišnost, prvky se svými vlastnostmi velice podobají, protože elektrony v *f*-orbitalech se díky velkému efektivnímu náboji jádra, který na ně působí, na chemické vazbě podílejí jen málo.

Periodicita a vlastnosti z ní plynoucí

Jak již bylo uvedeno, prvky jsou v periodické tabulce prvků horizontálně seřazeny podle rostoucího protonového čísla. Vertikální řazení reflektuje seřazení podle podobných vlastností. Všechny vlastnosti prvků plynou z jejich elektronové konfigurace, jejíž nepřímým vyjádřením je periodická tabulka. Proto není překvapením, že v tabulce můžeme vypořádat trendy změn různých vlastností prvků.

Nejdůležitější závislosti jsou zobrazeny na obr. 1.1:



Obr. 1.1 Trendy vlastností v periodické tabulce. Jednotlivé šipky ukazují směr růstu dané vlastnosti. Plná šipka ukazuje trend elektronegativity a nekovového charakteru. Čárkované šipky ukazují trendy ionizační energie a elektronové afinity. Čerchované šipky pak zobrazují trend velikostí atomových poloměrů.

Elektronegativita je měrou schopnosti přitahovat elektrony vazebné dvojice. Nejnížší elektronegativitu má francium, je to nejvíce elektro pozitivní prvek v tabulce. Na opačném konci stupnice se nachází fluor s nejvyšší elektronegativitou. Elektronegativita úzce souvisí s efektivním nábojem jádra, který v tabulce roste směrem zleva doprava. Elektronová afinita je mírou ochoty prvku přijmout elektron a stát se anionem, její hodnota je záporná, protože přijetím elektronu se systém stabilizuje a uvolní energii. Na druhé straně stojí ionizační energie, neboli energie potřebná na vytržení jednoho elektronu a vzniku kationu. Ionizační energie je kladná, jelikož je to energie, kterou musíme dodat, abychom elektron vzdálili na nulový potenciál, neboli do vzdálenosti, kde necítí přitažlivé síly jádra. Velikost atomového poloměru přímo koreluje s velikostí náboje jádra. Čím slabším nábojem jádro na elektrony působí, tím více se mohou vzdálit od jádra a zvětšit tak atomový poloměr. Navíc směrem dolů ve skupinách přibývá vnitřních elektronů, které lépe odstíní náboj jádra, tudíž valenční elektrony jej méně pociťují a mohou se proto od jádra více vzdálit.

Z postavení prvku v periodické tabulce můžeme usuzovat na jeho chování v reakcích. Prvky z levé části periodické tabulky budou ochotně poskytovat elektrony z s-orbitalů a získají tak stabilní konfiguraci nejbližšího nižšího vzácného plynu. Z těchto důvodů je ve sloučeninách nalezneme výhradně jako kationty v kladném oxidačním stupni. Vzhledem

k jejich nízkým elektronegativitám a polarizačnímu účinku na vodu (bude podrobněji vysvětleno v části 4.3.2) tvoří silné zásady. Naproti tomu prvky z pravé části periodické tabulky, které mají vysokou elektronegativitu, ochotně přijímají elektrony a získávají tak elektronovou konfiguraci nejbližšího vyššího vzácného plynu. Z těchto důvodů se ve sloučeninách vyskytují nejčastěji jako anionty v záporných oxidačních stavech. Většina má kyselinotvorný charakter.

Velikost atomů a periodická soustava

Izolované atomy a ionty vykazují sférickou symetrii (tvar koule). Tento tradiční předpoklad dnes potvrzují výsledky například elektronové mikroskopie. Podle způsobu vazby mezi atomy (viz dále) se rozlišují poloměry: **kovalentní, iontové a kovové**.

V periodách se poloměry atomů s rostoucím protonovým číslem (zleva doprava) zmenšují.

Tabulka 1.5 Kovalentní poloměry atomů ve druhé periodě

Prvek	Li	Be	C	F
Poloměr (pm)	123	89	77	71

Očekávali bychom, že atom lithia se třemi elektrony v obalu bude menší, než atom fluoru s devíti elektrony. Přitažlivé působení jádra je u fluoru (9 protonů) větší než u lithia (jen 3 protony) a nestačí ho natolik zeslabit (odstínit) ani odpuzování ze strany vnitřních elektronů.

Ve skupinách kovalentní poloměry atomů nepřechodných prvků 1. až 6. periody s rostoucím protonovým číslem (shora dolů) zřetelně rostou.

Tabulka 1.6 Kovalentní poloměry atomů ve skupinách (pm)

C	77	N	75	F	71
Si	118	P	110	Cl	99
Ge	122	As	122	Br	114

Elektrony atomů stejné skupiny se vyskytují ve zřetelně odlišných vrstvách, valenční vrstva n -té periody je n -tou vrstvou obalu. Čím větší je počet elektronů v obalu atomu, tím větší je počet jeho vrstev, zvětšuje se objem atomu a tedy jeho poloměr. **Poloměry atomů přechodných prvků 5. a 6. periody jsou blízké.**

Tabulka 1.7 Kovové poloměry, molární hmotnost atomů 5. a 6. periody a jejich hustota

Perioda	kov	A	$M(\text{g/mol})$	$r(\text{pm})$	$\rho(\text{g/cm}^3)$
5.	Ag	47	108	144,5	10,5
6.	Au	79	197	144,2	19,3

V atomech prvků 6. periody nejsou elektrony ve značně difúzních vnitřních f -orbitaltech schopné odpuzováním (odstínit) kompenzovat silné přitažlivé působení jádra. Třebaže atomy mají počet elektronů (i protonů) o 32 vyšší než atomy prvků 5. periody, jejich poloměry (r) jsou blízké, tomuto jevu říkáme **lanthanoidová kontrakce**. Následkem toho **mají prvky 6. periody mimořádně velkou hustotu.**

Kationty jsou vždy menší než příslušné atomy a anionty jsou vždy větší než příslušné atomy.

Tabulka 1.8 Příklad atomových a iontových poloměrů

Prvek a perioda	kovový nebo kovalentní poloměr	kationtový nebo aniontový poloměr
Ca (4. perioda)	$r(\text{Ca}) = 197 \text{ pm}$	$r(\text{Ca}) = 100 \text{ pm}$
F (2. perioda)	$r(\text{F}) = 71 \text{ pm}$	$r(\text{F}) = 133 \text{ pm}$

U kationtů dochází nejen ke snížení počtu elektronů v obalu při stejném náboji jádra, ale zmenšuje se míra odpuzování shodně nabitých elektronů, a jádro zbylé elektrony více přitahuje. U aniontů se nejen zvyšuje počet elektronů, ale zvyšuje se i jejich vzájemné odpuzování a stínění - rozměr částice se zvětší. Tento efekt je natolik výrazný, že překoná i původní rozdíl v poloměrech atomů prvků 2. a 4. periody.

1.4 Elektronegativita a oxidační stavy

1.4.1 Elektronegativita

Pojem elektronegativita je pro chemika nedocenitelný. Zavedl jej a poprvé elektronegativitu definoval v roce 1932 Linus Pauling. **Elektronegativita** atomu daného prvku (zkráceně elektronegativita prvku) **je mírou schopnosti atomu přitahovat elektrony sdílené s jinými atomy.** Elektronegativita prvku je **bezrozměrnou veličinou** získanou výpočty. Různé přístupy vyhodnocení elektronegativit vycházejí ze silového působení atomu na elektrony (energie vazby, schopnost atomu udržet elektron nebo přijmout další elektron), proto nepřekvapí, že **rozložení elektronegativit v periodické tabulce je převráceným obrazem rozložení atomových poloměrů.** Pro prvky s malými hodnotami elektronegativit se také používá název prvky **elektropozitivní** a pro prvky s vysokými hodnotami elektronegativit pojem **elektronegativní.**

1.4.2 Oxidační stav, oxidační číslo

Oxidační číslo prvku v jakémkoli chemickém stavu je **počet elementárních elektrických nábojů, který by byl přítomen na atomu prvku, kdybychom elektrony v každé vazbě vycházející z tohoto atomu přidělili elektronegativnějšímu atomu.** Oxidační číslo se značí římskou číslicí a píše se za symbol prvku jako pravý horní index. Může nabývat kladných (znaménko plus se nepíše), nebo záporných hodnot (znaménko se píše před římskou číslicí).

Z definice oxidačního čísla plyne:

a) **Oxidační číslo atomu v molekule prvku je rovno nule.** (I když má například fosfor molekulu čtyřatomovou, P_4 , nebo síra osmiatomovou, S_8 , oxidační číslo je v obou případech nula.)

b) **Oxidační číslo atomu fluoru je vždy $-I$** (fluor je nejelektronegativnější prvek).

c) **Součet oxidačních čísel atomů v molekule je roven nule, u iontů je roven náboji iontu.**

d) **Nejvyšší oxidační číslo prvku ve sloučenině je rovno číslu skupiny** (případně zmenšenému o 10). Síra, jako prvek 16. skupiny má ve sloučeninách maximální oxidační číslo VI, více valenčních elektronů ji nemohou vazební partneři vzít.

Další pravidla vyplývají z postavení prvků ve vztahu k předchozímu a mají řadu výjimek: **Oxidační číslo atomu vodíku je I**, v hydridech elektropozitivních kovů $-I$.

Oxidační číslo atomu kyslíku je většinou $-II$ (výjimkou jsou např. peroxidy, O^{-1} , ale i superoxidy, $O^{-1/2}$ a další neobvyklé sloučeniny).

1.5 Chemická vazba

Chemická vazba vzniká, má-li seskupení atomů menší energii než jednotlivé izolované atomy. Rozdíl energie tohoto uskupení a energie volných atomů se nazývá **vazebná** či **kohezní energie** a má zápornou hodnotu, energie se ze systému uvolnila, systém je tedy o tuto energii chudší. Naopak energie nutná k rozrušení (rozpojení) chemické vazby se nazývá **disociační energie** (podle lat. *dissociare* - rozpojovat) a má kladnou hodnotu, musí se do systému dodat. Hodnoty těchto energií jsou pro většinu dvojic atomů změřené a tabelované.

Skutečnost, že **chemická vazba souvisí s elektrickými silami**, byla zřejmá již v roce 1807, kdy H. Davy získal elektrolyzou roztavených chloridů sodík, draslík, vápník a další prvky. Když se atomy přiblíží na malou vzdálenost (řádově 100 pm mezi jádru), začne na valenční elektrony každého z nich působit efektivní náboj druhého jádra. Při tom některé z valenčních elektronů začnou oba atomy sdílet. Sdílené elektrony se pak pohybují v okolí obou jader a v oblasti mezi jádru. Přitažlivé síly vůči sdíleným elektronům se projeví jako přitahování obou atomů. **Podstatou chemické vazby je sdílení elektronů.**

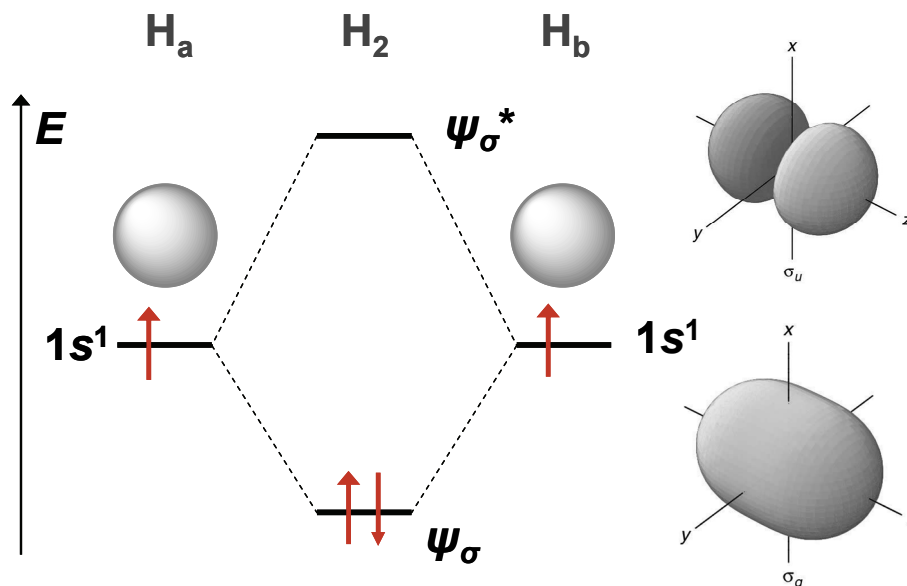
Podobně jako se oblasti s největší pravděpodobností výskytu elektronů v atomech nazývají **atomové orbitály** (ve zkratce AO), nazývají se oblasti výskytu elektronů v molekulách **molekulové orbitály** (MO), v případě krystalických látek pak **krystalové orbitály**. Nachází-li se oblast maximální elektronové hustoty MO na spojnici vázaných atomů, jedná se o **vazbu σ** (sigma), jestliže je tato oblast mimo spojnici (na spojnici leží oblast s nulovou pravděpodobností výskytu elektronu, tzv. **nodální plocha**), hovoříme o **vazbě π** (pí). Pro odhad energii vazby má zásadní význam identifikace **řádu vazby**, což je počet sdílených elektronových párů vztahovaný na dvojici interagujících atomů. Rozlišujeme tak vazby **jednoduché** tvořené obvykle jednou vazbou σ a vazby **násobné** (dvojné, trojné), u nichž se k vazbě σ zesílila jednou či dvěma vazbami π . U anorganických látek se často vyskytuje neceločíselný řád vazby, který je v některých monografiích označován též jako valence vazby. S řádem a energií vazby úzce souvisí i **délka vazby** udávající vzdálenost mezi vazebnými partnery odpovídající minimu vazebné energie. Obecně lze říci, že mezi danou dvojicí atomů se délka vazby zkracuje s rostoucím řádem vazby. Zásadní pro délku vazby je ovšem vlastní velikost vázaných atomů vyjádřená podle typu vazby pomocí iontových, kovalentních či kovových poloměrů.

Vlastní **teorie MO** je založena na konstrukci molekulových orbitalů jako **lineárních kombinací** (vážených součtů) atomových orbitalů. Podmínkou pro vznik vazby a tedy MO je **podobná energie** příslušných AO, **dostatečný překryv** mezi nimi a konečně **vhodná symetrie** daná znaménky příslušných vlnových funkcí AO. Z uvedených podmínek vyplývá, že ke konstrukci MO lze využít pouze vnější (valenční) orbitály jednotlivých atomů, zatímco vnitřní orbitály si podrží charakter AO a jsou ovlivněny pouze nepatrně elektrostatickým působením okolních atomů. Konstrukci MO pro popis kovalentní vazby si ukážeme na příkladu nejjednodušší molekuly H_2 (obr.1.2), v níž každý z vazebných partnerů disponuje pouze jedním valenčním orbitalem. Jestliže tyto atomové orbitály označíme jako φ_s^a a φ_s^b , vylpynou z jejich symetrie a shodné energie dvě možné lineární kombinace

$$\psi_{\sigma} = \varphi_s^a + \varphi_s^b \quad , \quad \psi_{\sigma}^* = \varphi_s^a - \varphi_s^b \quad ,$$

z nichž první, ψ_{σ} , se nazývá vazebný orbital σ a má nižší energii než původní orbitály φ_s , zatímco druhý antivazebný orbital ψ_{σ}^* má energii vyšší. Do příslušných MO umístíme postupně všechny valenční elektrony všech zúčastněných atomů, a to na základě výstavbového principu jako v případě izolovaných atomů. V případě molekuly H_2 máme k dispozici dva elektrony, které obsadí vazebný orbital ψ_{σ} a celková energie systému bude tudíž nižší než energie izolovaných atomů. Kdybychom ale uvedený postup zopakovali pro hypotetickou molekulu He_2 , bude matematický popis MO analogický jako v případě molekuly

H₂, avšak čtyři valenční elektrony obsadí jak vazebný tak i antivazebný orbital a celkový energetický zisk bude tedy nulový. Na danou situaci je možné nahlédnout i z hlediska řádu vazby. Řád vazby je dán rozdílem sumy počtu elektronů ve vazebných MO a sumy počtu elektronů v antivazebných MO dělený dvěma. Pro molekulu helia je řád vazby roven nule, tudíž molekula nemůže existovat.



Obr. 1.2 Diagram molekulových orbitalů molekuly H₂.

V případě, že vazební partneři mají různou elektronegativitu, leží energie AO elektronegativnějšího atomu níže než energie atomu více elektropozitivního a příslušný MO má obecnější tvar

$$\psi_{\sigma} = c_a \varphi_s^a + c_b \varphi_s^b,$$

kde koeficienty lineární kombinace c_a a c_b představují váhy jednotlivých AO v daném MO. Koeficient c_a elektronegativnějšího atomu ve vazebném MO bude v absolutní hodnotě větší než koeficient c_b elektropozitivnějšího atomu, takže na atomu a se přesune více elektronové hustoty daného MO a vzniká tak **polární vazba s parciálním záporným nábojem δ^-** na atomu a a parciálním kladným nábojem δ^+ na atomu b .

Pro základní porozumění vlastnostem a chování sloučenin můžeme i dnes vycházet z tradičních **modelů chemické vazby**, které nejsou v rozporu s dnešní teorií chemické vazby. Tyto modely jsou vlastně krajně zjednodušeným (limitním) případem fundamentální teorie.

Podle typu dělíme chemické vazby na:

- **Iontové** – vzájemné elektrostatické působení kationtů a aniontů
- **Kovalentní** – sdílení valenčních elektronů dvojicemi atomů s podobnou elektronegativitou v molekulách a krystalech
- **Kovové** – sdílení valenčních elektronů v podobě elektronového plynu mezi velkým množstvím elektropozitivních atomů uspořádaných v krystalové struktuře
- **van der Waalovy síly** – slabé vazby působící mezi izolovanými atomy a kovalentními molekulami.

K jednotlivým typům vazby se podrobněji vrátíme při diskuzi různých tříd anorganických a organických sloučenin v následujících kapitolách.

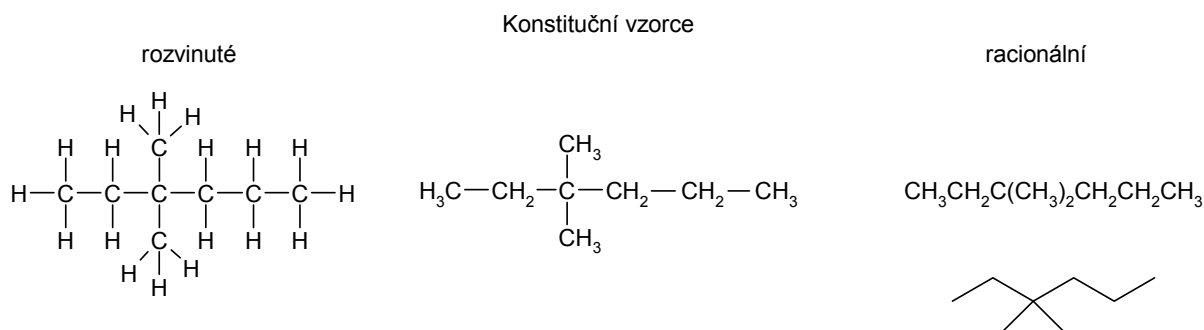
1.6 Chemické vzorce

V chemii existují vzorce **stechiometrické** a **molekulové**, z nich pak především vzorce **souhrnné (sumární)** a **strukturní**. Nejméně informací poskytují **vzorce stechiometrické**, protože vyjadřují jen poměrné hmotnostní zastoupení jednotlivých prvků ve sloučenině. Například, vzorec CH_2 odpovídá ethenu, ale i propenu, cyklopropanu, cyklobutanu, obecně sloučeninám vzorce C_nH_{2n} .

Vzorce souhrnné (sumární) vyjadřují jak stechiometrické zastoupení, tak i relativní hmotnost sloučeniny (vztaženou na molekulu či základní strukturní jednotku), neříkají však nic o struktuře. Například, vzorec $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, může představovat molekulu ethanolu či dimethyletheru, avšak nedají se blíže rozlišit.

Vzorce strukturní v sobě zahrnují nejen vzájemné spojení jednotlivých atomů, ale mohou znázorňovat i relativní polohu atomů či skupin v prostoru. Tomu odpovídá i další členění strukturních vzorců na **vzorce konstituční** a **prostorové (perspektivní)**.

Konstituční vzorce vypovídají o tom, které atomy a jakými vazbami a v jakém pořadí jsou spojeny. Jsou nejjednodušší specifikací jejich struktury a můžeme podle nich vytvářet systematické názvy takovýchto struktur. Podle způsobu psaní se konstituční vzorce rozdělují na **rozvinuté** a **racionální**. V rozvinutých vzorcích se vyznačují všechny vazby. Tyto vzorce jsou zejména u složitějších sloučenin nepřehledné, a proto se vhodným způsobem zjednodušují, racionalizují. Zjednodušené vzorce se používají pod názvem **racionální vzorce**. Při jejich kreslení se některé symboly prvků sumarizují nebo se i s vazbami vynechávají. V organické chemii se často ve vzorcích vynechávají i symboly atomů uhlíku a vodíku a vzorce pak získávají podobu geometrických obrazců, v nichž každý vrchol v mnohoúhelníku, popř. „zlom“ lomené čáry i její konec, vyjadřují uhlíkový atom, Zbývající valence přísluší atomům vodíku (**vzorce čárové**).



Pokud se v konstitučních vzorcích u jednotlivých atomů uvádějí všechny elektrony valenční sféry, jedná se o **konstituční vzorce elektronové**, například



Isomery sloučenin, které mají stejnou konstituci, ale liší se uspořádáním atomů a vazeb v **prostoru** se nazývají **stereoisomery**. U krystalických látek hovoříme v obdobném smyslu o polymorfii (u sloučenin) respektive o alotropii (u prvků).

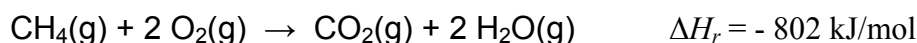
2. Chemické reakce

Z hlediska atomové teorie a představ o chemické vazbě je **chemická reakce přeskupením atomů**, při kterém **některé vazby zanikají** a **jiné vznikají**. Přerušení vazeb v látkách vstupujících do reakce vyžaduje energii, která se rovná vazebným energiím. Vznik nových vazeb je provázen uvolněním energie, která je rovna energiím nově vznikajících vazeb.

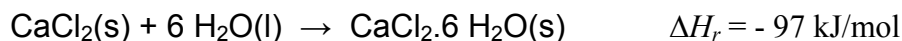
2.1 Exotermické a endotermické reakce

Chemická reakce je vždy provázena změnou energie, kterou nazýváme **reakční teplo**, přesněji **reakční entalpie**, ΔH_r . Tato veličina, **entalpie** (z řec. *en* - uvnitř, a *thalpos* – teplo) **H**, byla zavedena, protože tepelné projevy reakcí nevycházejí pouze ze změn energií vazeb, ΔU_r . Při reakcích dochází i k objemovým změnám, V_r . Protože většinou pracujeme za stálého (atmosférického) tlaku, jsou tyto objemové změny spojeny s **objemovou prací** (energií) $P\Delta V_r$ a tu musíme započítat. Označení Δ se v chemii používá pro vyjádření změny stavové veličiny a je číselně rovno rozdílu koncového a počátečního stavu.

Očekávali bychom, že budou probíhat pouze reakce, při kterých bude konečný stav energeticky výhodnější (vazby v produktech reakce budou pevnější než ve výchozích látkách). Při takových reakcích se změna energie uvolňuje ve formě tepla a reakce označujeme jako **exotermické**, $\Delta H_r < 0$. Příkladem je spalování zemního plynu:



Exotermické reakce využívají tzv. samoohřívací balíčky, které dokážou ohřát např. konzervované potraviny. Většinou se jedná o bezvodé soli a jejich směsi, např.: CaCl_2 , MgSO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ nebo s vodou bouřlivě reagující CaO , případně práškové kovy, na které se mechanickou deformací balení přivede uvnitř balíčku voda.



Řada reakcí ale probíhá za pohlcování tepla, které buď dodáme, nebo si ho reakce samovolně odebere od okolí a ochladí ho. Tyto reakce označujeme jako **endotermické**, $\Delta H_r > 0$. Endotermické reakce se někdy používají v tzv. studených balíčcích, plastových sáčcích naplněných vodou, ve kterých je v rozlomitelné trubičce např. bezvodý dusičnan amonný. Při vhodné deformaci sáčku dojde k rozpuštění NH_4NO_3 , které odebere z vody v balíčku teplo a teplota klesne téměř k nule. Balíček lze použít jako tisíci prostředek v případě zhmoždění.

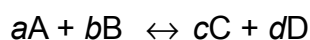
Jak je však možné, že probíhají reakce, ve kterých je konečný stav energeticky nevýhodnější než výchozí? Kromě změny energie musí existovat ještě nějaká další **hnací síla chemických reakcí**. Tou je snaha po **co největší neuspořádanosti systému**, přesněji po co největším počtu stavů, které odpovídají stejné energii. To je specifická vlastnost systémů o velmi velkém počtu částic. Veličina, která tuto neuspořádanost reprezentuje, se nazývá **entropie S** (z řeckého *entropia*, směrem k). Entropie je veličina, která plyne z druhého termodynamického zákona. Uplatněním principů druhého termodynamického zákona lze odvodit, že v izolovaném systému jsou samovolné děje ty, při kterých dochází k růstu entropie. Entropie je na rozdíl od entalpie veličinou s absolutním rozměrem, jelikož z definice je dáno, že entropie čisté látky je při absolutní nule (teplota 0 K) rovná nule.

Reagující systémy tedy pohání „snaha“ po **dosažení co nejnižší energie** (ΔH_r , změna enthalpie) a zároveň po **co nejvyšší neuspořádanosti** (ΔS_r , změna entropie). Tyto dvě veličiny uvádí do souvislosti Gibbsova energie, která udává, kolik energie může ze svého energetického obsahu daný systém odevzdat. Vztah pro změnu Gibbsovy energie je $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Za předpokladu konstantní termodynamické teploty T a tlaku p (uzavřený systém) musí pro samovolné děje platit, že ΔG je menší než nula. Protože s rostoucí teplotou obecně roste energie i neuspořádanost, stojí tyto dvě hnací síly při určité teplotě proti sobě a průběh reakce závisí na tom, která z nich převládne. V našem studeném balíčku bylo sice uspořádání amonných kationtů a dusičnanových aniontů do pevného krystalu $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ energeticky výhodnější než stav těchto iontů, $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ a $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ v roztoku a $\Delta H_r > 0$, ale reakce probíhá, protože přechod z uspořádaného krystalu do neuspořádaného roztoku je spojen s růstem entropie a tento příspěvek je rozhodující.

2.1.1 Chemická rovnováha

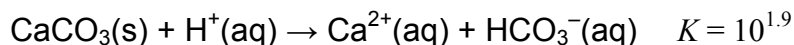
Každá chemická reakce se dostane po určité době do stavu **dynamické rovnováhy**, kdy rychlost přímé a zpětné reakce rovná. Důležitou roli zde hrají změny **koncentrace výchozích látek a produktů**, jejichž hodnoty se v rovnováze ustálí. Rovnovážné složení těchto látek charakterizuje **rovnovážná konstanta K** , která má pro obecnou reakci:



tvar:

$$K = c(C)^c \cdot c(D)^d / (c(A)^a \cdot c(B)^b)$$

Z tohoto vztahu snadno odvodíme, že chceme-li dosáhnout v reakci vyšších koncentrací produktů C a D, musíme zvýšit koncentrace výchozích látek A a B. Jedná-li se nám jen o jeden produkt, například látku C, můžeme zvýšení její rovnovážné koncentrace dosáhnout také snížením koncentrace dalšího produktu D. Podobný účinek má i zvýšení koncentrace jen jedné z výchozích látek. Například při odstraňování vodního kamene (převážně CaCO_3) z topných ploch varné konvice kyselinou:



se používá kuchyňský ocet (8% roztok slabé kyseliny octové CH_3COOH). Tato reakce by proběhla jistě dokonaleji při použití silnější kyseliny, např. HCl , ale hrozilo by reálné nebezpečí korozního napadení součástí konvice.

Rovnovážná konstanta závisí na teplotě a tlaku. Například pro reakci:

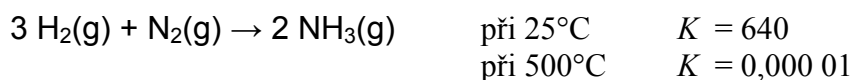


Protože koncentrace vody ve vodě, $c_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}$ je vždy konstantní, přibližně 56 mol/l, užívá se pro **autoprotolýzu vody** namísto rovnovážné konstanty jen **iontový součin vody K_w** :

$$K_w = c_{\text{H}^+(\text{aq})} \cdot c_{\text{OH}^-(\text{aq})}$$

Jeho hodnota při 25°C je $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ (koncentrace jsou uvažovány jako relativní, vztažené na jednotkovou koncentraci). S rostoucí teplotou je disociace snazší a při 60°C je $K_w = 1 \cdot 10^{-13}$.

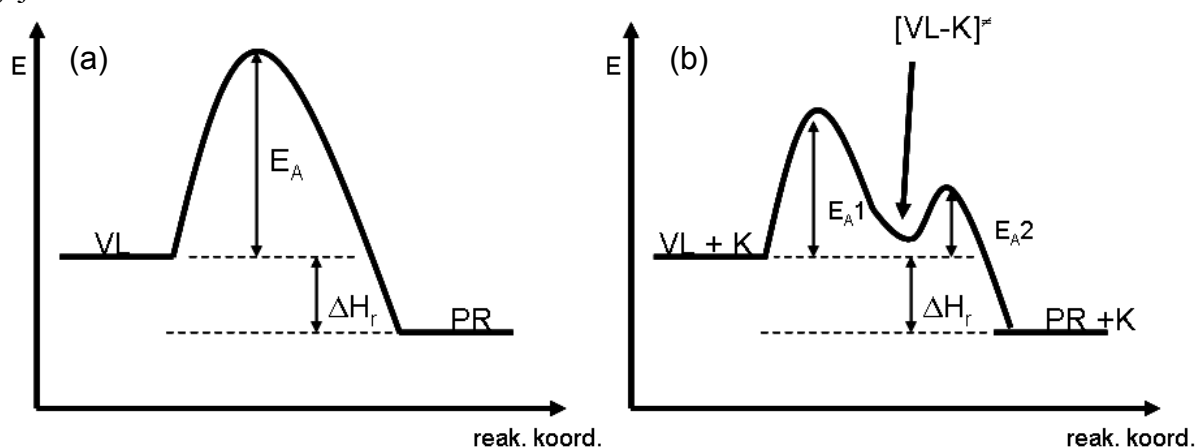
Pro různé reakce, např. **syntézu amoniaku**, pokrývají rovnovážné konstanty velký rozsah hodnot, např.:



Z hodnot rovnovážných konstant vyplývá, že k reakci dusíku s vodíkem by mělo za laboratorní teploty docházet velmi snadno, ale opak je pravdou. Skutečný průběh chemických reakcí závisí na dvou faktorech: **termodynamickém** a **kinetickém**. Termodynamický faktor zohledňuje energetiku reakce, kdežto kinetický faktor zohledňuje reakční mechanismus, neboli cestu, jakou je možno z výchozích látek dospět k produktům.

Tato výše uvedená **Haber-Boschova syntéza amoniaku** je jednou ze základních reakcí chemického průmyslu (amonná a dusičnanová hnojiva, plastické hmoty, výbušniny, léčiva, raketové pohony...). Ovšem její technická realizace není snadná. Problém je v mechanismu reakce. Obecně platí, že **rychlost chemické reakce roste s teplotou**. Při posouzení hodnot rovnovážných konstant pro nízkou a vysokou teplotu je zřejmé, že podporovat rychlost dané reakce teplotou je možné jen do určité míry, protože koncentrace vznikajícího NH_3 s teplotou rychle klesá. Dalším faktorem ovlivňujícím reakce, kde vystupuje alespoň jedna plynná složka je tlak. Jestliže se na straně produktů nalézá menší látkové množství plynu, zvýšením tlaku dosáhneme posunu rovnováhy k produktům, naopak snížení tlaku vede k posunu rovnováhy k výchozím látkám. Zvýšením tlaku se také zvyšuje hustota plynů, a tedy šance, že na sebe molekuly dusíku a vodíku narazí a budou moci zreagovat.

Rychlost reakce lze ovlivnit **katalyzátory** (z řeckého *katalýtis*, uvolnit, zvednout). Katalyzátory jsou látky snižující aktivační energii výchozích látek (energie, která je třeba překonat, aby daná látka začala reagovat), a tím usnadňují vznik produktů. Katalyzátor vystupuje z reakce nezměněn. Na výsledné složení, tedy rovnovážnou konstantu K nemá jejich účast vliv.

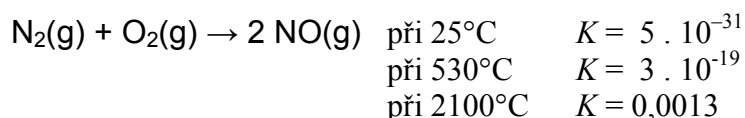


Obr. 2.1 Závislost celkové energie systému reaktanty-produkty na průběhu reakce (reakční koordináta představuje vzájemnou pozici reagujících částic směrem od čistých reaktantů k čistým produktům). (a) Průběh bez katalyzátoru, (b) průběh s katalyzátorem.

Při výrobě amoniaku zprostředkuje reakci poměrně stálých molekul H_2 s velmi stálými molekulami N_2 částečně vodíkem zredukovaný oxid železnato-železitý Fe_3O_4 , tedy jeho směs s porézním železem. Předpokládá se, že na velkém povrchu porézního katalyzátoru dochází k rozštěpení těchto molekul a atomy H a N pak spolu snadno zreagují.

Podmínky hlavního kroku výroby amoniaku jsou: tlak přibližně 200 kPa a teplota okolo 450°C . Vstupní plyny je třeba prohánět nad katalyzátorem za uvedených teplot a tlaků opakovaně. První průchod vede k zisku amoniaku cca 15 %. Opakováním lze dosáhnout úspěšnosti až 97 %. Ve světě se ročně vyrobí asi 150 milionů tun amoniaku.

Dalším příkladem je **přímá syntéza oxidu dusnatého z kyslíku a dusíku**, hlavních složek vzduchu.



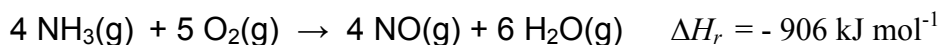
Je zřejmé, že realizovat tuto reakci v průmyslovém měřítku bude obtížné. Ani za velmi vysokých hodnotách teplot (teplota 2100°C převyšuje teplotu tání oceli o 600°C) nelze čekat znatelný průběh syntézy NO. Přesto je reakce proveditelná a probíhá např. ve spalovacích motorech. Vzduch nasávaný do spalovacího prostoru motoru je vystaven kompresi (vysokému tlaku, který zvyšuje pravděpodobnost srážek částic), ale v reakci, kdy na straně výchozích

látek i produktů jsou stejné objemy plynů, nemá změna tlaku na rovnovážnou konstantu vliv. Tlak ovlivňuje pouze rychlost reakce. Podobně je i teplota v nutně chlazeném spalovacím motoru hlavně činitelem povzbuzujícím rychlost reakce. Rozhodujícím faktorem je elektrický výboj v motorovém prostoru, který má zapalovat směs benzínu a vzduchu, ale současně štěpí pevné vazby molekul N_2 a O_2 a vytváří podmínky pro reakci atomárního kyslíku a dusíku na oxid dusnatý.

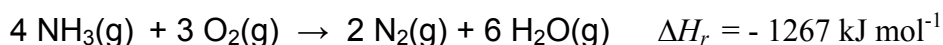
2.2 Homogenní a heterogenní reakce

Chemické reakce můžeme třídit podle mnoha atributů. Jako kritérium jsme uvedli **reakční teplo**, ale může jím být třeba **skupenství** reagující látek. Jsou-li všechny látky v reakční soustavě v jednom skupenské stavu a na počátku i během reakce tvoří homogenní směs (viz výše), charakterizujeme reakce jako **homogenní reakce**. Pokud se látky skupenstvím liší, jde o **heterogenní reakce**.

Příkladem **homogenní reakce** je oxidace (spalování) amoniaku na oxid dusnatý:

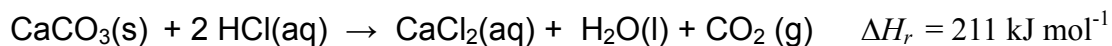


Tato reakce probíhá za vysokých teplot okolo 900°C a je průmyslově významná (výroba kyseliny dusičné a z ní dusíkatých hnojiv, výbušnin a oxidačních činidel), ale musí probíhat za přítomnosti platino-rhodiového katalyzátoru (až 10% Rh v Pt), jinak by amoniak hořel na dusík:



Obě tyto reakce patří mezi homogenní reakce, ale první reakce je ukázkou **heterogenní katalýzy** (katalyzátor je v jiném skupenském stavu, než reaktanty).

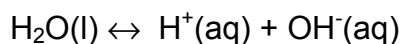
Příkladem v laboratoři běžné **heterogenní reakce** je příprava oxidu uhličitého:



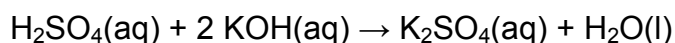
Reakce je endotermická a probíhá proto, že se uspořádaný krystalický uhličitán vápenatý na straně výchozích látek se rozkládá za vzniku velmi neuspořádaného oxidu uhličitého.

2.3 Acidobazické reakce

Acidobazické reakce jsou děje, při nichž dochází k přesunu protonu. Zaměříme se na nejčastější prostředí těchto reakcí – vodné roztoky. Voda je velmi stálou sloučeninou a jen ve velmi malé míře se rozkládá (**disociuje**) na ionty $\text{H}^+(\text{aq})$ a $\text{OH}^-(\text{aq})$. V destilované vodě je poměr disociovaných a nedisociovaných molekul v reakci:



jedna disociovaná na asi 500 milionů nedisociovaných. Je zřejmé, že látky, které do roztoku vnášejí ionty $\text{H}^+(\text{aq})$ - proton, tj. **kyseliny** budou s látkami, které vnášejí ionty $\text{OH}^-(\text{aq})$, tj. **zásadami** téměř úplně reagovat. Této reakci, např.:



říkáme **neutralizace**, neboť se při ní ruší (neutralizuje) kyselost a zásaditost výchozích roztoků.

Ne všechny kyseliny a zásady uvolňují ionty $\text{H}^+(\text{aq})$ a $\text{OH}^-(\text{aq})$ stejně ochotně. Charakterizujeme je jako **velmi silné**, **silné**, **slabé** a **velmi slabé kyseliny**, blíže je síla kyselin diskutována v kapitole 4.3.5. Kyselost roztoku určuje koncentrace iontů $\text{H}^+(\text{aq})$ a není tedy dána jen silou kyseliny, ale i její koncentrací. Zředěný roztok silné kyseliny může mít stejnou

kyselost jako koncentrovaný roztok kyseliny slabší. Koncentraci vodíkových iontů v roztoku lze měřit, ale protože se s přidávkou kyselin nebo zásad mění ve velkých rozsazích hodnot, neuvádí se obvykle přímo, ale přepočtená pomocí dekadického logaritmu na tzv. *pH*:

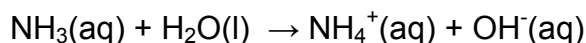
$$\mathbf{pH} = -\log [c(\text{H}^+)/c_o(\text{H}^+)]$$

kde $c_o(\text{H}^+)$ je nějaká domluvená (**standardní**) koncentrace, nejčastěji 1 mol/l. Funkce log je schopna převádět velké rozsahy čísel na malé, např. $\log(0,1) = -1$, logaritmus čísla milionkrát menšího, $\log(0,000\,000\,1) = -7$. Záporné znaménko bylo zvoleno, aby hodnoty **pH** pro běžné koncentrace $c(\text{H}^+) \leq 0$ byly kladné. Destilovaná voda má při 25°C **pH** = 7, protože teplota napomáhá disociaci vody, je **pH** destilované vody při 60°C rovno 6,5.

pH systému (může se jednat i o suspenzi) lze orientačně zjistit pomocí tzv. **indikátorů pH**, např. lakmusové papírky, které se podle kyselosti/bazicity zbarvují.

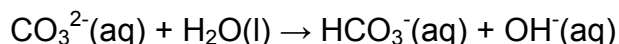
V případě **zásad** je situace zdánlivě jednodušší. Bazicitu **hydroxidů alkalických kovů** koreluje s iontovostí vazby kation hydroxidová skupina – čím vyšší iontovost vazby, tím vyšší bazicita. Bazicitou oxidů se podrobněji zabývá kapitola 4.3.2.

Jako roztok slabého hydroxidu se chová i voda sycená amoniakem. Amoniak se ve vodě velmi dobře rozpouští (při 20°C se rozpouští asi 700 litrů plynného NH_3 v jednom litru vody), ale jen méně než 0,5% molekul NH_3 s vodou v malé míře reaguje:

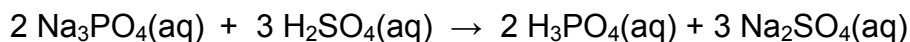


Vodný roztok amoniaku (v laboratoři zvaný „čpavková voda“) je proto slabou zásadou.

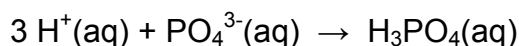
Případ amoniaku je vlastně ukázkou **Brønstedovy teorie kyselin a zásad**, kde **částice, která poskytuje protony se nazývá kyselinou a částice, která proton přijímá se nazývá bází (zásadou)**. Mezi zásady tak řadíme i anionty, např. roztok uhličitanu sodného, Na_2CO_3 je silně alkalický:



V roztoku, ve kterém se setkají vodíkové ionty, které vnesla silná kyselina, s aniontem slabší kyseliny dojde k uvolnění této kyseliny, např.:

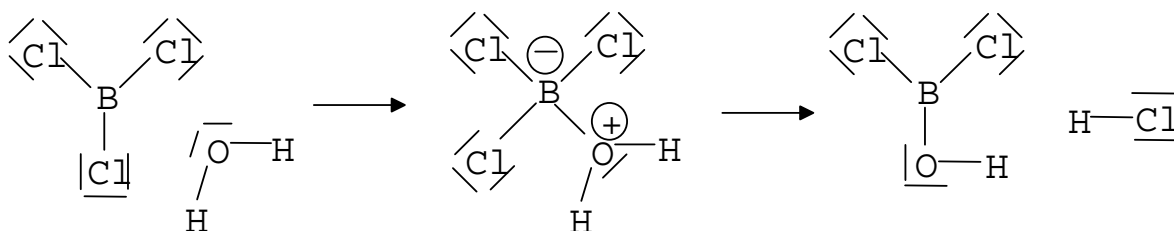


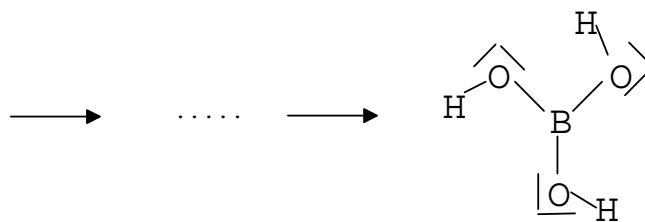
Jedná se vlastně o reakci:



tedy proces, kdy silnější kyselina vytěsňuje kyselinu slabší z její soli.

Ještě obecnější výklad acidobazických dějů poskytuje **Lewisova teorie**. **Kyselinou je látka, která má volný elektronový orbital, báze pak látka jež má volný elektronový pár**. Reakci Lewisovy kyseliny (LK) s Lewisovou bází (LB) vzniká produkt neutralizace, **Lewisovský adukt**. Jako příklad nám poslouží reakce chloridu boritého s vodou:





kde chlorid boritý vystupuje jako LK a voda jako LB, produktem reakce je kyselina trihydrogenboritá a kyselina chlorovodíková.

2.4 Srážecí reakce

Některé soli se ve vodě rozpouštějí dobře, jiné jen málo. **Rozpustnost** dobře rozpustných sloučenin se obvykle uvádí v gramech na 1000 g vody.

Tabulka 2.1 Rozpustnost některých sloučenin sodíku a draslíku, g/l H₂O

NaOH	1110	NaCl	359	NaNO ₃	915
KOH	1210	KCl	360	KNO ₃	360

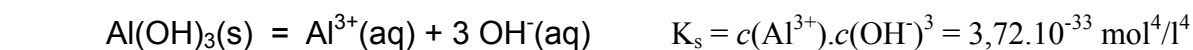
Je zřejmé, že některé sobě si podobné látky (NaOH/KOH) se z hlediska rozpustnosti chovají totožně, jiné (např. NaNO₃/KNO₃) mají neočekávaně odlišnou rozpustnost. Navíc se rozpustnosti látek mění v širokém rozsahu.

Tabulka 2.2 Rozpustnost některých sloučenin draslíku, berylia a hliníku, g/l H₂O

KOH	1210	KNO ₃	360	K ₂ SO ₄	120
Ba(OH) ₂	22	Ba(NO ₃) ₂	105	BaSO ₄	0,003
Al(OH) ₃	0,001	Al(NO ₃) ₃	734	Al ₂ (SO ₄) ₃	364

Opět vidíme, že nalézt nějakou souvislost mezi rozpustností a např. postavením kationtu v periodické tabulce nelze.

Rozpustnost málo rozpustných látek je často uváděna ve formě **součinu rozpustnosti** K_s , např.:

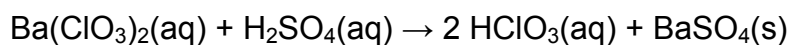


nebo



Z těchto vztahů je zřejmé, proč se hydroxid hlinitý používá jako jemný antacid, přípravek proti překyselení žaludku. Ionty OH⁻ se v mírném množství, a tedy velmi ohleduplně, navážou na přebytečné ionty H⁺ z kyseliny HCl v žaludku. Přitom se uvolní jen velmi malé množství iontů Al³⁺(aq)

Setkají-li se v roztoku kation a anion, které spolu tvoří málo rozpustnou sloučeninu, proběhne reakce směrem k její tvorbě téměř úplně. Toho se někdy využívá k přípravě málo dostupných látek. Například kyselinu chlorečnou, která existuje pouze v roztoku, lze připravit reakcí chlorečnanu barnatého (připraveného z hydroxidu barnatého a chloru) s kyselinou sírovou, protože při této reakci vzniká také velmi málo rozpustný síran barnatý:

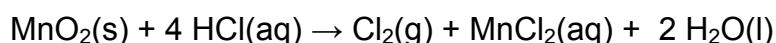


Tento děj je principiálně stejný jako výše uvedené vytěsnění slabé kyseliny z její soli kyselinou silnější.

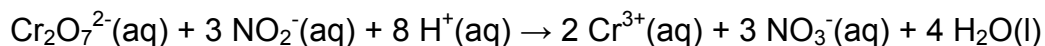
2.5 Oxidačně redukční reakce

Reakce kyselin a zásad (acidobazické reakce) se vyznačují tím, že přenášenou částicí je proton. **Oxidačně redukční reakce** se vyznačují tím, že přenášenou částicí je **elektron**. **Oxidace** je proces, při kterém **oxidační činidlo** (látka podléhající redukci) **přijímá elektrony** a **látka oxidovaná** je **odevzdává**. **Redukce** je proces, při kterém **redukční činidlo** (látka podléhající oxidaci) **odevzdává elektrony** a **látka redukovaná** je **přijímá**. Tak, jako musí být odevzdání protonu jednou částicí spojeno s jeho přijetím jinou částicí je i oxidace vždy provázena redukcí a naopak. Bilance odevzdaných a přijatých elektronů musí být vyrovnaná. Reakce, při kterých dochází k **redukci** a nezbytně také k **oxidaci**, se nazývají **redox** reakce.

Sestavení redox rovnice vyžaduje určitou zkušenost v odhadu možných oxidačních stavů prvků zúčastněných v reakci. Například rovnici laboratorní přípravy chloru oxidací kyseliny chlorovodíkové oxidem manganitým (burelem) sestavíme správně, pokud víme, že mangan je v kyselém prostředí stálý v oxidačním stavu II.



Podobně můžeme na základě stability chromu v kyselém prostředí ve formě kationtu Cr^{3+} a větší stability dusičnanů oproti dusitanům sestavit reakci dichromanů (sodného, draselného...) s dusitany (sodnými, draselnými...) v kyselém prostředí:



2.6 Chemické rovnice a jejich vyčíslení

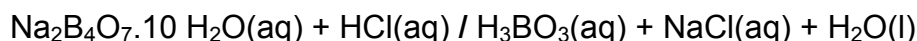
Chemická rovnice je vyčísleným zápisem chemické reakce. Levá strana chemické rovnice uvádí látky do reakce vstupující, pravá strana produkty. Mezi levou a pravou stranu chemické rovnice se vkládá šipka, která vyjadřuje převažující směr chemické reakce za uvažovaných podmínek, někdy se používá i rovnítko. Pokud je třeba zvlášť upozornit na ustavenou rovnováhu příslušné reakce, píšou se mezi levou a pravou stranou rovnice dvě šipky opačného směru. Někdy se nad šipku nebo pod ni zkráceně uvádějí rozhodující podmínky reakce (teplota, tlak, katalyzátor). Užitečnou informací je i zápis skupenských stavů jednotlivých reagujících látek a produktů za podmínek reakce.

Počet molů atomů na obou stranách rovnice se vyrovnává pomocí **stechiometrických koeficientů**. Většinou se užívají nejmenší celočíselné koeficienty, které udávají poměrná **látková množství** reagujících látek. V případě, že stochiometrický koeficient látky je roven jedné, v rovnici se neuvádí. **Chemická rovnice je v podstatě zápisem zákona zachování hmotnosti.** Pomocí stochiometrických koeficientů dává do přesných vztahů poměrná množství výchozích látek a produktů. Jejich vyčíslení vyžaduje znalost všech nebo alespoň většiny látek v reakci vystupujících.

Vyčíslování rovnic, při kterých nedochází ke změnám oxidačních čísel

V případě čistě acidobazických reakcí (např. neutralizace, vytěsnění slabé kyseliny silnou apod.) nebo srážecích reakcí, kdy nedochází ke změnám oxidačních čísel je výhodné vyjít z nejsložitější sloučeniny.

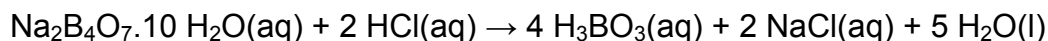
Příklad 1: Borax (dekahydrát tetraboritanu disodného) je hlavním zdrojem kyseliny borité (užívaná např. při ošetřování očí jako tzv. borová voda) a z ní pak dalších sloučenin boru. Velmi slabou kyselinu boritou lze vytěsnit z boraxu např. kyselinou chlorovodíkovou podle schématu:



Vyjdeme z jednoho molu tetraboritou sodného, kde jsou čtyři moly boru a dva moly sodíku. Zkusíme čtyři moly boru v kyselině borité a dva atomy sodíku v chloridu sodném na pravé straně rovnice:



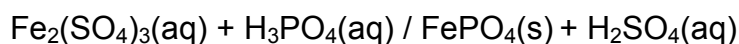
Dva moly chloru na pravé straně si žádají dva moly chloru nalevo v HCl. Pak bude na levé straně definitivně 22 molů H a po odečtení 12 molů H zůstává na poslední sloučeninu, vodu, 10 molů H.



Při každém vyčíslení může dojít k triviálnímu přehlédnutí typu $3 + 2 = 6$. Proto je velmi dobré zkontrolovat celé vyčíslení bilancí prvku, který jsme při vyčíslování nebrali v úvahu, v našem případě kyslíku. Je zřejmé, že $7 + 10 = 12 + 5$ a naše vyčíslení je správné. Pokud by tato kontrola nesouhlasila, je asi nejjednodušší vrátit se úplně na začátek.

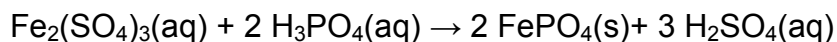
Příklad 2: Srážení

Oranžovo-hnědý plzák španělský je v poslední době postrachem pěstitelů zeleniny i běžných zahrádkářů. Jeden z účinných přípravků proti tomuto škůdci, který nemá v naší zemi predátora, obsahuje málo rozpustný fosforečnan železitý. Vyčíslete rovnici přípravy fosforečnanu železitého z roztoku síranu železitého a kyseliny fosforečné podle schématu:

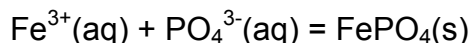


V této reakci je zdnalivě a paradoxně vytěsňována silnější kyselina H_2SO_4 slabší kyselinou H_3PO_4 . Příčinou průběhu reakce zleva doprava je ale tvorba málo rozpustného fosforečnanu železitého ve směsi roztoků.

Při vyčíslení vyjdeme z nejkomplicovanějšího vzorce $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Na pravé straně pak dostaneme dva moly FePO_4 a tři moly H_2SO_4 . Protože je pak na pravé straně 6 molů atomů vodíku H, musí do reakce vstupovat 2 moly kyseliny fosforečné. To odpovídá počtu molů fosforečnanu železitého na pravé straně. Vyčíslená rovnice tedy je:



Takto zapsané rovnice se všemi zúčastněnými sloučeninami nebo prvky se nazývají **úplné rovnice**. Při přípravě fosforečnanu železitého bychom však mohli vyjít z kterékoli běžné a rozpustné soli železa - již uvedeného síranu, ale také chloridu nebo dusičnanu železitého. V takových případech je výhodné a často objevené, soustředit se na kationty nebo anionty, které vedou k výslednému produktu a děj zapsat jako **iontovou rovnici**:



Tato rovnice je nejen jednodušší, ale rozšiřuje i nabídku možných dárců aniontu na soli uvolňující PO_4^{3-} , v našem případě na fosforečnany alkalických kovů, např. na dobře rozpustný Na_3PO_4 nebo K_3PO_4 .

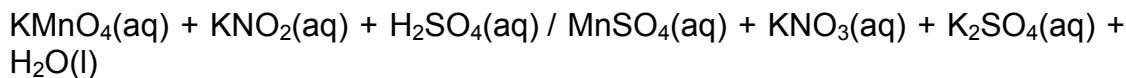
Vyčíslování oxidačně-redukčních rovnic

Existují různé způsoby, jak v chemické rovnici vybilancovat počty molů všech prvků nalevo a napravo. Pro chemika a jeho chemické cítění je však výhodné, pokud bude o průběhu reakcí uvažovat v souvislosti se stabilitou oxidačních stavů prvků ve sloučeninách a jejich změnami.

Příklad 1: Úplná oxidačně-redukční rovnice

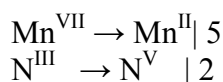
Manganistan draselný působí v kyselém prostředí, např. kyseliny sírové, jako silné oxidační činidlo a přechází přitom na manganatou sůl. Vyčíslete chemickou rovnici popisující oxidaci dusitanu draselného na dusičnan draselný manganistanem draselným v roztoku kyseliny sírové.

Ze zadání je zřejmé reakční schéma:

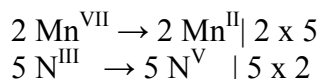


Kromě již zmíněných sloučenin schéma obsahuje i síran draselný a vodu. K_2SO_4 je důsledkem rozkladu KMnO_4 a reaktivity draslíku, který ve vodném prostředí nemůže existovat jako K nebo K_2O a v kyselém prostředí ani jako KOH. K_2SO_4 je jediná možnost. Voda je v reakcích ve vodném prostředí častou látkou vstupující do reakce nebo produktem.

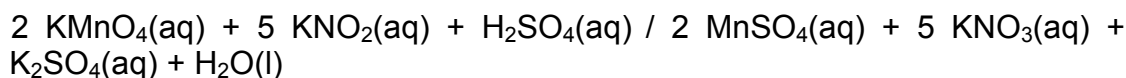
Vlastní vyčíslení vychází ze změn oxidačních čísel:



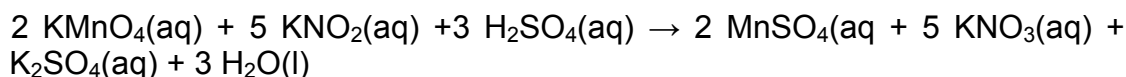
Je zřejmé, že změny oxidačních čísel dolu (redukce oxidačního činidla) a nahoru (oxidace dusitanu, který je vlastně redukčním činidlem) vyrovnáme jestliže první krok uvažujeme dvakrát a druhý pětkrát:



Dosadíme do schématu:



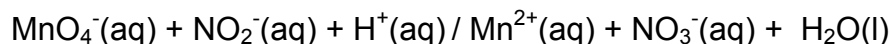
Nyní známe počet molů draslíku na levé straně (7). Na pravé straně pak musí být jeden mol K_2SO_4 a počet molů S na pravé straně (3) je definitivní a musí být roven počtu molů H_2SO_4 (3). Z bilance vodíku vycházejí tři moly H_2O na pravé straně:



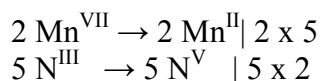
Jediný prvek, který jsme nebilancovali, a slouží nám jako mimořádně důležitá kontrola, je kyslík: Levá strana: $2 \times 4 + 5 \times 2 + 3 \times 4 = 30$, pravá strana: $2 \times 4 + 5 \times 3 + 4 + 3 = 30$

Příklad 2: Iontová oxidačně-redukční rovnice

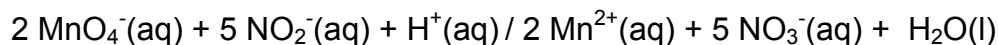
Iontové rovnice jsou vlastně jednodušší než rovnice úplné. Použijme výše uvedený problém, oxidovanou látkou však nebude KNO_2 ale NaNO_2 . Jak přidělíme Na a K sloučeninám na pravé straně? Iontová rovnice toto neřeší, pro ni je podstatné, že obecně manganistan v kyselém prostředí oxiduje dusitan na dusičnan a vzniká přitom manganatá sůl. Tedy vše podstatné obsahuje zápis:



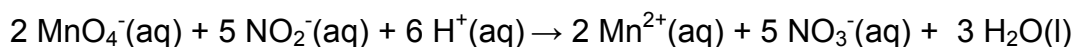
Opět vyjdeme z bilance změn oxidačních stavů:



a schéma doplníme:



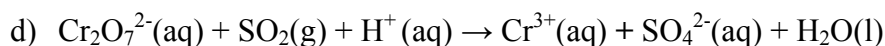
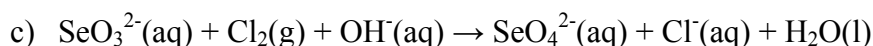
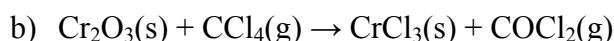
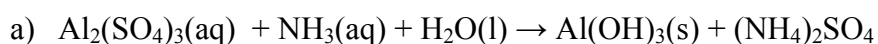
Iontové rovnice vyžadují rovnost nábojů na obou stranách (pozor, vůbec to nemusí být nula, ale třeba + 37 nalevo a +37 napravo). V našem schématu známe náboj na pravé straně ($2 \times 2 - 5 = -1$). Na levé straně neznáme počet molů H^+ , ale pokud doplníme koeficient 6, bude náboj na obou stranách stejný. Tomu odpovídají 3 moly vody:



Kontrola počtu molů kyslíku potvrzuje správnost vyčíslení rovnice.

Příklady na procvičení:

1. Vyčíslete rovnice



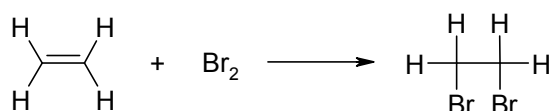
2. Sestavte a vyčíslete rovnice

- a) Wolfram, kov s bodem tání přes 3400°C , je používán na vlákna žárovek. Vyrábí se redukcí oxidu wolframového WO_3 vodíkem za uvolnění vody.
- b) Tavením fosforečnanu vápenatého s křemenným pískem (SiO_2) a uhlíkem v elektrické peci se vyrábí bílý fosfor P_4 . Vzhledem k vysoké teplotě (1200°C) vzniká oxid uhelnatý a křemičitan vápenatý.
- c) Při výrobě titanu, kovu pro raketovou a leteckou techniku, se vychází z rudy na bázi oxidu titaničitého. Ten lze reakcí s uhlíkem a chlorem převést na těkavý chlorid titaničitý a oxid uhelnatý.
- d) Odleptání (povrchové rozpouštění) křemíku, např. při výrobě polovodičových součástek, je možné provést směsí kyseliny dusičné a kyseliny fluorovodíkové, kdy vzniká kyselina hexafluorokřemičitá, oxid dusnatý a voda.

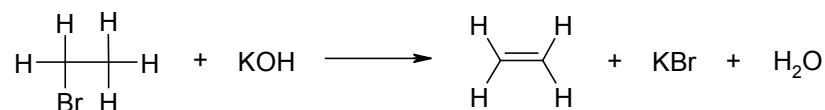
2.7 Typy organických reakcí

Ze širšího hlediska lze na chemické reakce organických sloučenin nahlížet dvěma způsoby: k *jakým* reakcím dochází a *jak* tyto reakce probíhají. Existují čtyři obecné typy reakcí organických sloučenin: **adice**, **eliminace**, **substituce** a **přesmyky**.

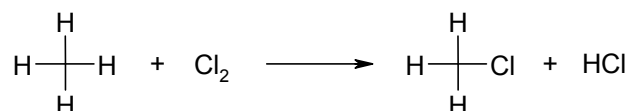
Jako **adiční reakce** se označují takové, při nichž se dva reaktanty spojí dohromady za vzniku jediného nového produktu. Jako příklad může sloužit reakce ethenu s bromem za tvorby 1,2-dibromethanu.



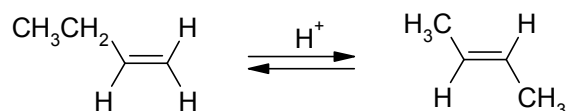
Eliminační reakce jsou v určitém smyslu opakem reakcí adičních. Jsou to reakce, při kterých se jeden reaktant štěpí na dva produkty. Příkladem je reakce halogenalkanu s alkalickým hydroxidem, který zde slouží jako báze. Z halogenalkanu formálně odstupuje proton (váže se na hydroxidový ion za vzniku vody) a bromidový ion. Při reakci vzniká alken.



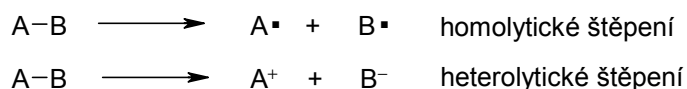
Substituční reakce probíhá tehdy, když si dva reaktanty vymění své části za vzniku dvou nových produktů. Třeba reakce alkanu s plynným chlorem za ozařování ultrafialovým zářením poskytuje chloralkan. Jeden atom chloru z Cl_2 substituuje atom vodíku v alkanu za vzniku chlormethanu. Druhým produktem je chlorovodík.



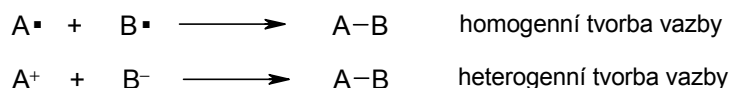
Přesmyky jsou reakce, při kterých v molekule reaktantu dochází k přeskupení vazeb a atomů a vzniká isomerní produkt. Jako příklad přesmyku lze uvést kyselé katalyzovanou přeměnu but-1-enu na jeho konstituční isomer, but-2-en:



Při všech chemických reakcích dochází ke štěpení a tvorbě vazeb. Když se dvě molekuly k sobě přiblíží, reagují spolu a poskytují produkty. V reagujících molekulách se přitom štěpí konkrétní chemické vazby a vytváří se nové chemické vazby v produktech. Obecně rozlišujeme dva druhy štěpení kovalentní vazby: **štěpení symetrické (homolytické)**, kdy každý vzniklý fragment nese jeden elektron, a **štěpení nesymetrické (heterolytické)**, kdy oba vazebné elektrony zůstávají jednomu ze vzniklých fragmentů.



Podobně existují dvě cesty, kterými kovalentní vazba vzniká: může se vytvořit elektronově symetrickým způsobem, kdy každý reaktant poskytuje jeden elektron, nebo vazba vznikne elektronově nesymetricky, kdy oba vazebné elektrony poskytne jeden z reaktantů.



Procesy, ve kterých se vazby štěpí nebo tvoří symetricky, nazýváme **radikálové reakce**, procesy s nesymetrickým štěpením nebo nesymetrickou tvorbou vazby označujeme jako **iontové reakce**.

3. Základní chemické výpočty

K běžné činnosti chemiků patří příprava roztoků a jiných směsí látek, příprava a popis chemických reakcí a další činnosti, které vyžadují dokonalé zvládnutí chemických výpočtů. Tyto výpočty vycházejí ze dvou kroků:

- Volby vhodného postupu – vztahu mezi zadanými daty a hledanou veličinou.
- Provedení výpočtu tak, aby výsledkem byla správná hodnota.

3.1 Množství složky ve směsi, látkové množství, molární hmotnost

Složení směsi může být vyjádřeno **množstvím jednotlivých složek** nebo **poměrným zastoupením složek**.

Množství složky lze vyjádřit její **hmotností m** (nejčastěji v g nebo kg), **objemem V** (nejčastěji v ml, l nebo m^3) nebo tzv. **látkovým množstvím n** (nejčastěji v mol, mmol nebo kmol).

Mol je jednotka množství čehokoli, jako je např. jednotka sto. Sto částic si umíme představit, jeden mol ale reprezentuje nepředstavitelné množství částic, $6,022 \cdot 10^{23}$. Je to množství atomů, iontů nebo molekul, které odpovídá gramovým množstvím látek v laboratoři. Např. 18 g vody (1 mol vody) obsahuje přibližně $6 \cdot 10^{23}$ molekul vody, tedy stejné množství (1 mol) atomů kyslíku a (2 moly), přibližně $12 \cdot 10^{23}$ atomů vodíku.

Pokud bychom chtěli použít jednotku množství **mol** v jiných případech než je počet atomů, molekul a iontů, nebylo by to asi nejšťastnější. V roce 2000 byl počet obyvatel na Zemi asi 6 miliard. Kolik je to molů? $6 \cdot 10^9 / 6 \cdot 10^{23} = 10^{-14}$, tedy 0,000 000 000 000 01 molů lidí. Je zřejmé, že pro popis populace Země jsou vhodnou jednotkou miliardy, tedy $1 \cdot 10^9$. Pro popis Vašeho platu v Kč budou jednou vhodnou jednotkou tisíce, možná miliony, ale zcela jistě ne moly.

Příklad 1

Objem jedné dešťové kapky je asi 0,03 ml. Do jaké výšky by pokryla voda území České republiky o rozloze $S = 79\,000 \text{ km}^2$, kdyby na něj dopadlo Avogadrovo číslo takových kapek a žádná voda neodtékala ani se nevsakovala?

Řešení: Výška h je podílem objemu V vody a plochy S , objem vody je součinem počtu kapek a objemu jedné kapky. Hodnoty zadané v ml a km^2 přepočteme např. na m^3 a m^2 .

$$h = V(\text{voda})/S(\text{ČR}) = 6 \cdot 10^{23} \cdot 3 \cdot 10^{-8} / 7,9 \cdot 10^{10} = 2,28 \cdot 10^5 \text{ m} = 228 \text{ km}$$

Voda by vystoupila do výšky asi 228 kilometrů, což je zhruba vzdálenost z Prahy do Brna.

Protože dnes bezpečně víme, že náš svět se skládá z atomů, iontů a molekul a ty spolu komunikují (projevují se a slučují se) na základě svého počtu, je jednotka množství **mol** důležitou veličinou popisu množství složek v chemických systémech.

Příklady na procvičení:

1. Smrtelná dávka KCN, $M(\text{KCN})=65 \text{ g/mol}$, je asi 0,08 mmol na 1 kg hmotnosti lidského těla. Jaká hmotnost KCN představuje smrtelné nebezpečí pro osobu vážící 70 kg?

2. Lidské tělo obsahuje asi 0,004 hmotnostních procent Fe, $M(\text{Fe})=56 \text{ g/mol}$. Kolik atomů Fe obsahuje osoba, která váží 70 kg?

3.1.1 Hmotnostní zlomek, objemový zlomek, molární zlomek

Mořská voda obsahuje asi 3% NaCl bez ohledu na to, zda jde o 1 dl lahvičku, kterou jsme si od moře přivezli, bazén s mořskou vodou o objemu 600 m³ nebo opravdu o celé moře. Pořád je to mořská voda, kterou charakterizuje **poměrné zastoupení** NaCl. Čistý suchý vzduch obsahuje asi 21% kyslíku. Opět se jedná o **poměrné zastoupení**, které platí kdekoli na povrchu Země a je jedno, zda uvažujeme vzduch v napumpovaný do míče, nebo vzduch ve velké místnosti. Ale pro chemika je také velmi důležité, kolik částic zajímavé látky je v celkovém počtu ostatních částic, tedy kolik molů složky je v kolika molech soustavy.

Poměrný obsah složky je obecně dán vztahem:

poměrný obsah složky = množství složky/ množství soustavy

Pokud je množství složky, např. B, a soustavy zadáno ve stejných veličinách, mluvíme o hmotnostním, molárním a objemovém zlomku složky B:

hmotnostní zlomek složky B: $w(B) = m(B)/m(\text{soustava})$

Podobně lze udávat objemový zlomek:

objemový zlomek složky B: $\varphi(B) = V(B)/V(\text{soustava})$

Např. objemový zlomek dusíku ve vzduchu je 0,78, vzduch tedy obsahuje 0,78.100 = 78% dusíku.

Molární zlomek je definován vztahem:

molární zlomek složky B: $x(B) = n(B)/n(\text{soustava})$

Např. v jakémkoli množství kyseliny sírové připadají dva atomy vodíku na celkových 7 atomů v molekule H₂SO₄. Molární zlomek vodíku je tedy 2/7 = 0,286. Molekula kyseliny sírové tedy obsahuje 28,6% atomů vodíku.

Příklady na procvičení:

1. Vypočítejte hmotnostní zlomek chromu M(Cr)=52 g/mol,

a) v oxidu chromitém, M(O)=16 g/mol,

b) v dodekahydrátu síranu draselno-chromitého,
M(S)=32 g/mol; M(K)=39 g/mol; M(H)=1 g/mol,

c) v dichromanu draselném.

2. Vypočítejte, ve kterém hydrátu je větší procentuální obsah vody:

a) v dihydrátu chloridu barnatého, M(Ba)=137 g/mol; M(Cl)=35,5 g/mol

b) v dihydrátu chloridu měďnatého, M(Cu)=63,5 g/mol

3.1.2 Hmotnostní a látková koncentrace

V chemii se často setkáme s vyjádřením poměrného zastoupení složky vztaženým na objem směsi. Je-li množství složky vyjádřeno její hmotností, mluvíme o **hmotnostní koncentraci**:

hmotnostní koncentrace složky B: $\rho(B) = m(B)/V(\text{soustava})$

Např. pro člověka je maximální povolenou koncentrací SO₂ ve vzduchu, které může být dlouhodobě vystaven $\rho(\text{SO}_2) = 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nejvyšší mezní hodnota rtuti v pitné vodě je $\rho(\text{Hg}) = 0,001 \text{ mg}/\text{l}$.

Příklad 2:

Spálením 10 kg hnědouhelných briket se do ovzduší dostane asi 600 g oxidu siřičitého vzniklého ze síry, která je v nekvalitním hnědém uhlí obsažena. Jaký objem vzduchu je tak bezprostředně znehodnocen nad uvedenou mez?

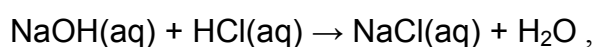
Řešení: $600 \text{ g} / 50 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m}^3 = 12 \cdot 10^6 \text{ m}^3$. To je objem krychle o hraně přibližně 230 m.

Je zřejmé, že pro čistou látku B je její hmotnostní koncentrace $\rho(B) = m(B)/V(B)$ totožná s její hustotou.

Velmi častým způsobem vyjádření složení směsi je **koncentrace látkového množství**, krátce **koncentrace**:

koncentrace složky B: $c(B) = n(B)/V(\text{soustava})$

Výhodou tohoto vyjádření je, že ihned vidíme, např. jaké množství roztoku hydroxidu sodného o koncentraci $c(\text{NaOH}) = 0,02 \text{ mol/l}$ budeme potřebovat k neutralizaci jednoho litru kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $c(\text{HCl}) = 0,01 \text{ mol/l}$. Protože se jedná o reakci:



při které zreaguje jeden mol NaOH s jedním molem HCl, je zřejmé, že k neutralizaci jednoho litru kyseliny chlorovodíkové obsahujícího 0,01 molu HCl stačí 0,5 l uvedeného roztoku NaOH.

V chemické praxi se běžně setkáme s označením pro koncentraci složky v jednom litru roztoku pomocí značky M a slovním vyjádřením „molarita“. Roztok o koncentraci 0,01 mol/l často označujeme jako 0,01 M a čteme jako setinomolární. V matematických rovnicích se pro molaritu (koncentraci látkového množství) látky B často používá symbol [B] např. pro koncentraci vodíkových iontů $[\text{H}^+]$.

3.1.3 Přepočty mezi hmotnostními zlomky a koncentrací roztoků

K těmto přepočtům potřebujeme znát molární hmotnost uvažované látky $M(B)$, abychom mohli převádět její hmotnost $m(B)$ na počet molů $n(B)$ a naopak:

$$n(B) = m(B)/M(B)$$

Podobně musíme znát hustotu roztoku, abychom přepočítali jeho hmotnost na objem a naopak:

$$V(\text{roztok}) = m(\text{roztok})/\rho(\text{roztok})$$

Příklad 3:

Vypočítejte koncentraci (molaritu) 96% kyseliny sírové o hustotě $1,84 \text{ g/cm}^3$.

Řešení: Jeden litr této kyseliny má hmotnost $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1000 \text{ cm}^3 \cdot 1,84 \text{ g/cm}^3 = 1840 \text{ g}$. Molární hmotnost H_2SO_4 je $98,1 \text{ g/mol}$. Množství molekul H_2SO_4 v roztoku o hmotnosti 1840 g, tedy o objemu 1 l je $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1840/98 = 18,8 \text{ mol}$. Koncentrace 96% kyseliny sírové je $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 18,8 \text{ mol/l}$, neboli 18,8 M.

Příklad na procvičení:

Vypočítejte, v jakém objemu desetimolárního roztoku dusičnanu stříbrného ($c(\text{AgNO}_3) = 0,100 \text{ mol/l}$) je obsažen 1,00 g AgNO_3 : $M(\text{Ag})=108 \text{ g/mol}$, $M(\text{N})=14 \text{ g/mol}$.

3.2 Příprava roztoků a heterogenních směsí

Hned na úvod musíme uvést jedno důležité konstatování:

V chemických dějích (směšování látek a roztoků, chemické reakce) platí zákon zachování hmotnosti.

Hmotnost látek do děje vstupujících i produktů (výsledných látek) ve **směšovací rovnici** zůstávají na obou stranách stejné. Roztoky v laboratoři většinou odměřujeme a jejich množství udáváme objemem, nikoli hmotností. Ve směšovacích rovnicích potom místo hmotnosti uvádíme součin objemu a hustoty.

Pozor! V některých neseriozních příručkách můžete narazit na tvrzení, že zachovány zůstávají objemy! Že tomu tak není si ukážeme na níže uvedeném příkladu:

Příklad 4:

Tzv. akumulátorová kyselina, užívaná jako elektrolyt v autobateriích, je kyselina sírová H_2SO_4 , jejíž složení se obvykle udává v procentech, např. 32% (různé typy akumulátorů vyžadují složení H_2SO_4 od 30 do 37%). Vypočítejte, kolik ml 96% H_2SO_4 o hustotě $\rho = 1,84\text{g/cm}^3$ a kolik ml destilované vody potřebujete k přípravě 2,0 l 32% akumulátorové kyseliny o hustotě $\rho = 1,24\text{g/cm}^3$.

Řešení: Smíšením m_1 gramů (v jiném případě třeba kilogramů nebo tun) roztoku 96% kyseliny a m_2 gramů (kilogramů nebo tun) destilované vody vznikne roztok o **hmotnosti** ($m_1 + m_2$).

Naší úlohou je **hmotnostní bilance kyseliny sírové**. Kolik H_2SO_4 je ve výchozím 96% roztoku 1 nevíme, ale známe hmotnostní zlomek $w_1 = m(\text{H}_2\text{SO}_4)/m_1 = 0,96$ (procentuální složení 96%) a u destilované vody, roztoku 2 (roztoku 0% kyseliny), je obsah H_2SO_4 $w_2 = 0/m_2 = 0$. Všechna kyselina H_2SO_4 musí být ale obsažena ve výsledném 32% roztoku, tj. $w_3 = m(\text{H}_2\text{SO}_4)/(m_1 + m_2) = 0,32$. O výsledném roztoku víme, že má objem $V_3 = 2$ l, tedy 2000 cm^3 a hustotu $\rho = 1,24\text{g/cm}^3$.

Hmotnostní bilance kyseliny sírové vyhodnotíme pomocí **směšovací rovnice**:

$$m_1 w_1 + m_2 w_2 = (m_1 + m_2) w_3$$

obecně

$$m_1 w_1 + m_2 w_2 + m_3 w_3 + \dots m_n w_n = (m_1 + m_2 + m_3 + \dots m_n) w_n$$

v našem případě

$$m_1 [m_1(\text{H}_2\text{SO}_4)/m_1] + m_2 [0/m_2] = (m_1 + m_2) [m_3(\text{H}_2\text{SO}_4)/(m_1 + m_2)]$$

což je poněkud kostrbatě doslovný zápis směšovací rovnice:

$$m_1 w_1(\text{H}_2\text{SO}_4) + m_2 w_2(\text{H}_2\text{SO}_4) = (m_1 + m_2) w_3(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

Je z něj ale po vykrácení m_1/m_1 , m_2/m_2 a $(m_1 + m_2)/(m_1 + m_2)$ zřejmé, že bilancujeme hmotnost H_2SO_4 .

Dosadíme známé hodnoty:

$$w_1 = 0,96 \quad w_2 = 0 \quad w_3 = 0,32 \\ m_1 + m_2 = \rho V = 1,24\text{ g cm}^{-3} \cdot 2000\text{ cm}^3 = 2480\text{ g}$$

$$m_1 \cdot 0,96 + m_2 \cdot 0 = 2480 \cdot 0,32$$

Odtud $m_1 = 2480 \cdot 0,32/0,96 = 827\text{ g}$ a $V_1 = 827/1,84 = 449\text{ ml}$.

Ze vztahu:

$$m_1 + m_2 = 827 + m_2 = 2480 \text{ dostáváme } m_2 = 1653 \text{ g}$$

Protože hustota vody je přibližně $\rho = 1,00 \text{ g/cm}^3$, je objem použité vody 1653 ml.

K přípravě 2 l uvedené akumulátorové kyseliny použijeme 449 ml koncentrované kyseliny a 1653 ml vody.

Objem obou výchozích kapalin je 2102 ml, objem výsledné kapaliny je 2000 ml. Při směšování kyseliny sírové a vody dochází k objemové kontrakci a $V_1 + V_2 \neq V_3$.

Tato nerovnost objemů směšovaných roztoků a objemu výsledného roztoku platí obecně.

Příklad 5:

Při zkoumání korozních účinků mořské vody lze tuto vodu napodobit vodným roztokem chloridu sodného, kde hmotnostní zlomek $w(\text{NaCl}) = 0,03$. Kolik gramů této soli musíme na přípravu roztoku rozpustit v jednom litru vody? Pro jednoduchost považujme hustotu vody $\rho = 1,0 \text{ g cm}^{-3}$

Řešení: Protože hustota vody $\rho = 1,0 \text{ g cm}^{-3}$, má jeden litr vody hmotnost 1 000 g. Dosadíme zadané hodnoty do vztahu pro hmotnostní zlomek a vypočítáme požadovanou hmotnost chloridu sodného:

$$w(\text{NaCl}) = m(\text{NaCl})/m(\text{roztok}) = m(\text{NaCl})/[m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{NaCl})]$$

Odtud:

$$0,03 = m(\text{NaCl})/[1000 + m(\text{NaCl})] \quad m(\text{NaCl}) = 1000 \cdot 0,03/(1-0,03) = 30,93 \text{ g}$$

K přípravě „mořské“ vody je třeba rozpustit v 1 l vody asi 31 g chloridu sodného.

Příklady na procvičení:

1. Chlorid sodný získávají přímořské státy často pomocí sluneční energie. Napustí mořskou vodu do laguny, kterou uzavřou a nechají pracovat sluneční a větrnou energii.

Vypočítejte, kolik m^3 mořské vody je třeba do laguny napustit, abychom po úplném odpaření vody získali 1 tunu chloridu sodného. Dále vypočtete, kolik vody se musí z tohoto množství této mořské vody odpařit, aby začalo při 20°C vypadávání prvních krystalů NaCl. Koncentrace nasyceného roztoku, tedy roztoku, ze kterého začíná krystalizovat rozpuštěná sůl, je při této teplotě udávána ve formě 36 g NaCl na 100 g vody.

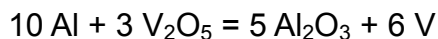
2. Rozpustné měďnaté sloučeniny lze použít jako prostředek pro potlačení růstu řas v bazénech. Doporučená dávka je přibližně 0,75 g Cu na 1000 l vody. Většinou se používá dobře rozpustná modrá skalice $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Kolik gramů této soli, $M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 240 \text{ g/mol}$, potřebujeme pro doporučenou dávku mědi, $M(\text{Cu}) = 64 \text{ g/mol}$, jestliže náš bazén má rozměry $3 \times 25 \times 2 \text{ m}$?

3.3 Výpočty vycházející z chemických rovnic

Základem bilancí (nejen hmotnostních, ale i energetických), které vycházejí z chemických reakcí, jsou vyčíslené chemické rovnice. Chemická rovnice je zvláštním zápisem zákona o zachování hmotnosti. Tzv. stechiometrické koeficienty dávají do přesných vztahů poměrná množství (počty molů) výchozích látek a produktů reakce. Na jejich základě provádíme tzv. **stechiometrické výpočty**.

Příklad 6:

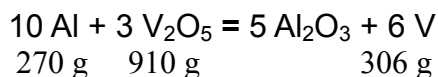
Vypočítejte hmotnost čistého hliníku a oxidu vanadičného které jsou třeba k přípravě 5 kg vanadu. Některé kovy nelze vyrábět redukcí uhlíkem, protože by vznikaly jejich stabilní sloučeniny s uhlíkem – karbidy. V takových případech se často používá redukce hliníkem, tzv. aluminotermie, reakce oxidu daného kovu s hliníkem na kov a oxid hlinitý. Tento děj je reprezentován rovnicí



Řešení: V tabulkách najdeme molární hmotnosti:

$$M(\text{Al}) = 27 \text{ g/mol} \quad M(\text{V}_2\text{O}_5) = 182 \text{ g/mol} \quad M(\text{V}) = 51$$

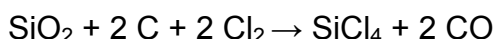
Vynásobíme-li tyto hmotnosti počtem molů v rovnici:



Pro přípravu požadovaných 5 kg = 5000 g vanadu tedy potřebujeme přibližně $270 \cdot (5000/306)/1000 = 4,4 \text{ kg}$ hliníku a $910 \cdot (5000/306)/1000 = 14,9 \text{ kg}$ oxidu vanadičného.

Příklad 7:

Velmi čistý křemík je výchozím materiálem při výrobě integrovaných obvodů a tím i hlavním aktérem současného rozvoje informačních technologií. Jeden z kroků přípravy tzv. polovodičového křemíku je výroba chloridu křemičitého, který lze díky nízkému bodu varu (58°C) snadno destilovat. Kolik g chloridu křemičitého připravíte z jednoho kg kvalitního písku (téměř čistý SiO_2) tzv. redukční halogenací:



Řešení: Z molárních hmotností:

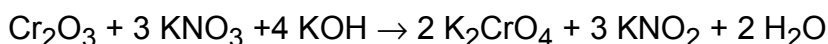
$$M(\text{SiO}_2) = 60 \text{ g/mol} \quad M(\text{SiCl}_4) = 140 \text{ g/mol} \quad \text{vypočítáme: } (1000/60) \cdot 140 = 2330 \text{ g.}$$

Z jednoho kilogramu kvalitního písku připravíme redukční chlorací asi 2330 g chloridu křemičitého.

Příklady na procvičení:

1. Alkalickým oxidačním tavením (taveninou je KOH, oxidačním činidlem KNO_3) bylo připraveno 22,0 gramů chromanu draselného. Vypočítejte hmotnosti výchozích látek.

Reakce:



2. Reakcí oxidu fosforečného s vodou vzniká kyselina H_3PO_4 . Vypočítejte hmotnost H_3PO_4 , která vznikla reakcí 15,0 g P_4O_{10} s dostatkem vody.

3.4 Stavová rovnice ideálního plynu

Chování plynů je dobře pozorovatelné (každý z nás jistě cosi nafukoval a zvyšoval tak množství vzduchu a jeho tlak ve vymezeném objemu za určité teploty). Bylo to právě chování plynů, které stálo na počátku vědecké chemie, která po éře alchymie a kvalitativních zjištěních začala měřit různé veličiny spojené s chováním látek. Již v 17. a 18. století bylo zformulováno do několika zákonů, z nichž lze odvodit vztah

$$pV = nRT$$

kde p je tlak, V je objem a T je teplota plynu a n je jeho množství v molech. To jsou proměnné veličiny, jedinou konstantou je (molární) plynová konstanta $R = 8,315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Později se ukázalo, že se jedná o rovnici, která přesně popisuje chování modelového, ideálního plynu, ve kterém na sebe částice (atomy, molekuly) silově nepůsobí a jejich objem je oproti objemu plynu zanedbatelný. To platí pro reálné plyny tím lépe, čím je plyn zředěnější (pravděpodobnost, že se částice dostanou do přitažlivé nebo odpuzivé interakce je menší, objem plynu je při daném objemu částic větší). Ale i pro reálné plyny za laboratorních podmínek je tato **stavová rovnice ideálního plynu** je dobře použitelná.

Často se můžeme setkat s odhadem objemu jednoho molu plynu, který vzniká při chemické reakci, a sice s hodnotou $V_m = 22,4 \text{ dm}^3$.

Příklad 8:

Vypočítejte objem jednoho molu ideálního plynu při tzv. **normálních podmínkách**, tedy při teplotě $T = 273,15 \text{ K}$ a tlaku $P = 101\,325 \text{ Pa}$.

Řešení: $V = n R T / p = 1 \cdot 8,314 \cdot 273,15 / 101325 = 0,0224 \text{ m}^3 = 22,4 \text{ dm}^3$.

Objem jednoho molu plynu za normálních podmínek je 22,4 l.

Jsou ale tzv. normální podmínky, které zavedli němečtí plynaři v polovině 19. století skutečně normální? V laboratoři pracujeme za tlaku, který se příliš neliší od normálního (barometrického), ale je teplota v laboratoři skutečně 0°C ? Při odhadech objemu plynu vznikajícího při pokusech v laboratoři bychom měli spíše vycházet z teploty 20°C , která se také obecně označuje jako laboratorní teplota nebo teplota místnosti.

Příklad 9:

Vypočítejte objem jednoho molu ideálního plynu za laboratorních podmínek, tedy při teplotě $T = 293 \text{ K}$ a tlaku $P = 101,3 \text{ kPa}$.

Řešení: $V = n R T / P = 1 \cdot 8,314 \cdot 293 / 101325 = 0,024 \text{ m}^3 = 24 \text{ dm}^3$.

Objem jednoho molu plynu za laboratorních podmínek je 24 l.

Příklady na procvičení:

1. Moderní vakuová technika umožňuje snížit atmosférický tlak na méně než jednu biliontinu normálního atmosférického tlaku. Jaký počet molekul se při tomto tlaku a teplotě 20°C pohybuje v krychli o hraně 1 cm^3 ?
2. Dopravní letadla létají ve výšce 10 km, kde se teplota vzduchu pohybuje okolo -40°C a tlak okolo 30 kPa. Jaký je poměr hustoty vzduchu v této výšce k hustotě na zemském povrchu při teplotě 15°C a tlaku 101 kPa?
3. Střední molární hmotnost vzduchu je 29 g/mol. Jaká je hmotnost vzduchu v místnosti o rozměrech 4m x 5m x 3m při teplotě 20°C a tlaku 101 kPa?

3.4.1 Stechiometrické výpočty s použitím stavové rovnice

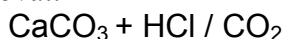
Při stechiometrických výpočtech reakcí, ve kterých se účastní některé složky v plynném stavu, můžeme množství těchto složek vyjádřit jejich hmotností, látkovým množstvím nebo objemem, což může být z praktických důvodů nejvítanější.

Příklad 10:

Roztok tetrahydroxohlinitanu sodného $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ je třeba vystavit účinku slabé kyseliny uhličitě (plynný oxid uhličitý CO_2 probublávaný do vodného roztoku). Pro tyto reakce si potřebujete v laboratoři vytvořit zásobu 30 l plynného CO_2 . Kolik gramů čistého vápence a kolik ml 25% kyseliny chlorovodíkové o hustotě 1,12 g/ml potřebujete k jeho přípravě?

Řešení: Nenechte se mýlit úvodem o tetrahydroxohlinitanu sodném, náš problém je výpočet podle rovnice, která popisuje reakci vápence (uhličitanu vápenatého) s kyselinou

chlorovodíkovou za vzniku oxidu uhličitého. Ze zadání je zřejmé, že toto sice musí v rovnici vystupovat:



ale není to vše. Uhličitan vápenatý se rozložil a co s reaktivním vápníkem? S kyselinou chlorovodíkovou vytvoří nepochybně chlorid vápenatý nebo zůstane ve formě oxidu vápenatého a s kyselinou chlorovodíkovou vytvoří nepochybně zase chlorid vápenatý. Produktem tedy bude CaCl_2 a ze zbylého vodíku a kyslíku voda.

Z výsledné chemické rovnice:



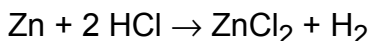
je zřejmé, že na přípravu jednoho molu, tedy 24 l CO_2 v laboratoři, potřebujeme jeden mol uhličitanu vápenatého a dva moly HCl. Na přípravu 30 l CO_2 pak potřebujeme $30/24 \cdot 1 = 1,25$ molu CaCO_3 , tedy $1,25 \cdot M(\text{CaCO}_3) = 125$ g čistého vápence. Potřebujeme rovněž $30/24 \cdot 2 = 2,5$ molu HCl, tedy $2,5 \cdot 35 \text{ g/mol} = 87,5$ g čistého HCl, což je plyn. My ale máme k dispozici kyselinu chlorovodíkovou, tedy vodný roztok HCl nasycený 25 gramy HCl na 100 g roztoku ($\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$). Je-li ve 100 g našeho roztoku 25 g HCl a my potřebujeme 87,5 g HCl, musíme použít $87,5/25 \cdot 100 = 350$ g roztoku 25% HCl. Kyselinu nebudeme vážit, ale budeme odměřovat její objem $V = m / \rho = 350 / 1,2 = 313$ ml.

Na přípravu 30 l oxidu uhličitého za laboratorních podmínek potřebujeme 125 g čistého vápence a 313 ml 25% HCl.

Příklad 11:

Vypočítejte objem vodíku, který vznikne při teplotě 23,2 °C a tlaku 100,8 kPa úplným rozpuštěním 112,3 g čistého zinku v přebytku kyseliny chlorovodíkové.

Řešení: Reakční rovnice:



Ze stechiometrických koeficientů vyplývá, že z jednoho molu zinku vzniká jeden mol vodíku. Jeden mol zinku má hmotnost 65,4 g. My vycházíme z 112,3 g zinku, vznikne tedy $112,3/65,4 = 1,7$ molu H_2

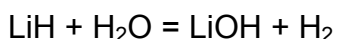
Objem vodíku vypočítáme ze stavové rovnice ideálního plynu: $V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2) \cdot R \cdot T / p$, tedy:

$$V(\text{H}_2) = 1,7 \times 8,31 \times (273,2 + 23,2) / 100800 = 41.$$

Vznikne 41 l vodíku

Příklady na procvičení:

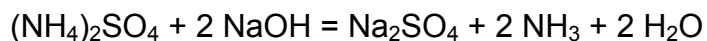
1. Z horolezecky obtížně přístupného vrcholu hory je potřeba vypustit meteorologický balon ve tvaru koule a o průměru 1,5 m plněný vodíkem. Jako zdroj vodíku se často užívá hydrid lithný LiH, vzhledem k tomu, že se jedná o sloučeninu prvního a třetího nejlehčího prvku a každý, kdo lezl na hory pochopí, že než ocelovou láhev se stlačeným vodíkem je lepší nést látku o hustotě 0,82 g cm^3 . Reakcí LiH s vodou (sněhem) vzniká vodík:



Kolik g LiH (molární hmotnost $M(\text{LiH}) = 7,95$ g/mol) musíme užít k naplnění balonu na tlak 60 000 Pa, který udrží naplněný balon ve výšce 4000 m a při teplotě - 10°C?

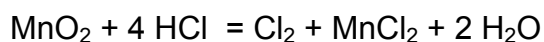
2. Vypočítejte vzorec oxidu wolframu, který vznikne reakcí 23,483 g wolframu $M(\text{W})=183,8$ g/mol s 3576 cm^3 čistého kyslíku, měřeného při teplotě 15,4 °C a tlaku 128,6 kPa.

3. Vypočítejte objem amoniaku (101 kPa, 22 °C) uvolněného při zahřívání 500 g patnáctiprocentního roztoku síranu amonného s 20 g hydroxidu sodného. V reakci:



vyjděte z molárních hmotností: $M[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]=132 \text{ g/mol}$ a $M(\text{NaOH})=40 \text{ g/mol}$.

4. Chlor, který patří mezi mimořádně důležité prvky ve vyspělých společnostech (desinfekční a oxidační prostředky, výroba farmak, PVC apod.) byl poprvé připraven v roce 1774 C.W.Scheelem reakcí:



Tato reakce je dodnes užívána v laboratoři k přípravě chloru. Chlor se pro průmyslové využití vyrábí elektrolýzou solanky (přibližně 25% vodný roztok NaCl).

Kolik g oxidu manganického (burele) navážíte a kolik ml 20% HCl ($\rho = 1,1 \text{ g/ml}$) odměříte na přípravu 5 l chloru za laboratorních podmínek (teplota 20°C, normální tlak).

4. Anorganická chemie

4.1 Elementární nekovy

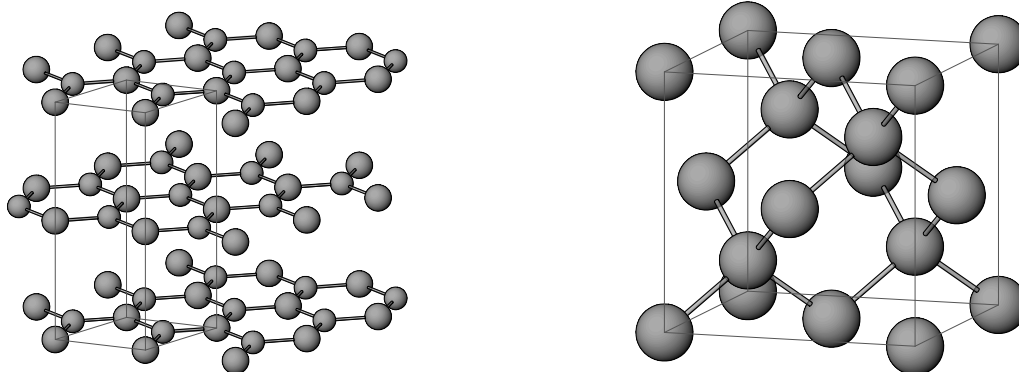
Chemická vazba a struktura

Jako nekovy označujeme prvky v pravé horní části periodické tabulky, které se vyznačují relativně vysokými hodnotami ionizační energie, elektronové afinity a elektronegativity. K takto vymezené skupině však musíme připočítat ještě vodík, který sice leží v levém horním rohu tabulky, ale díky absenci vnitřních elektronů odstiňujících náboj jádra má oproti alkalickým kovům ležícím ve skupině pod ním také relativně vysokou elektronegativitu. S většinou kovů tvoří nekovy pevné sloučeniny nebo komplexy s iontovým až polárně kovalentním charakterem vazby. Ty budou diskutovány v oddílech 4.3 – 4.5. Vzájemně se různé nekovy slučují za vzniku převážně molekulárních sloučenin a komplexních iontů s kovalentní až polární vazbou (viz oddíly 4.2 – 4.3). Výjimku představují prvky na přechodu mezi kovovým a nekovovým charakterem situované přibližně kolem diagonály směřující od boru k jodu. Mnohé z nich tvoří s více elektronegativními nekovy pevné látky se síťovitými otevřenými strukturami podobnými polymerům, v nichž elektronegativnější atomy mají funkci můstků.

V elementární formě má většina nekovů podobu dvouatomových molekul (H_2 , N_2 , O_2 , halogeny X_2)



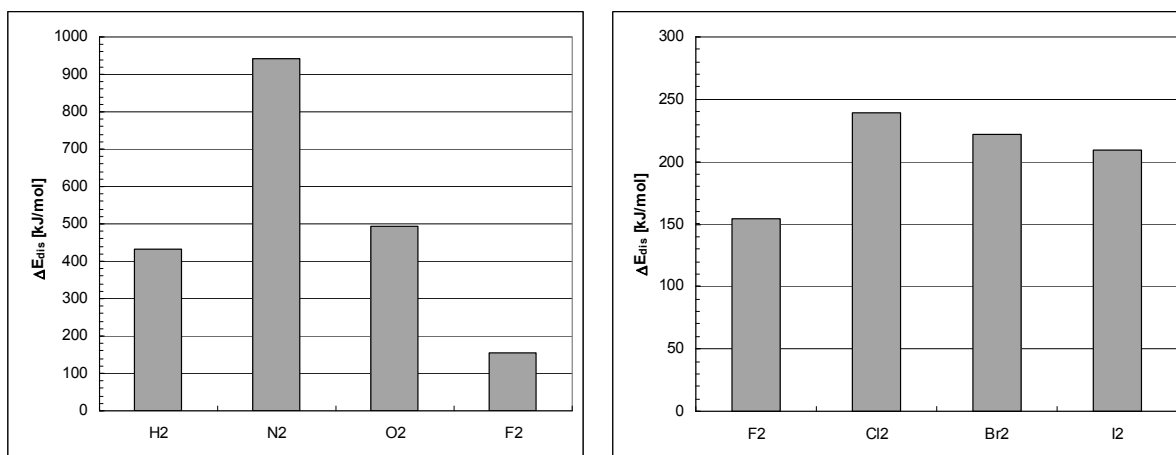
kteří se za normálních podmínek nacházejí v plynném stavu. Jakmile však přecházíme směrem ke zmíněné diagonále, zvyšuje se tendence k tvorbě oligomerů a klastrů (P_4 , As_4 , S_8 , B_{12} , C_{60}) propojených do krystalové struktury slabými vazbami a ještě blíže k ní pak příslušné prvky krystalizují ve formě trojrozměrných sítí s nízkými koordinačními čísly (C-grafit, diamant (obr. 4.1), Si, černý fosfor, As, Sb).



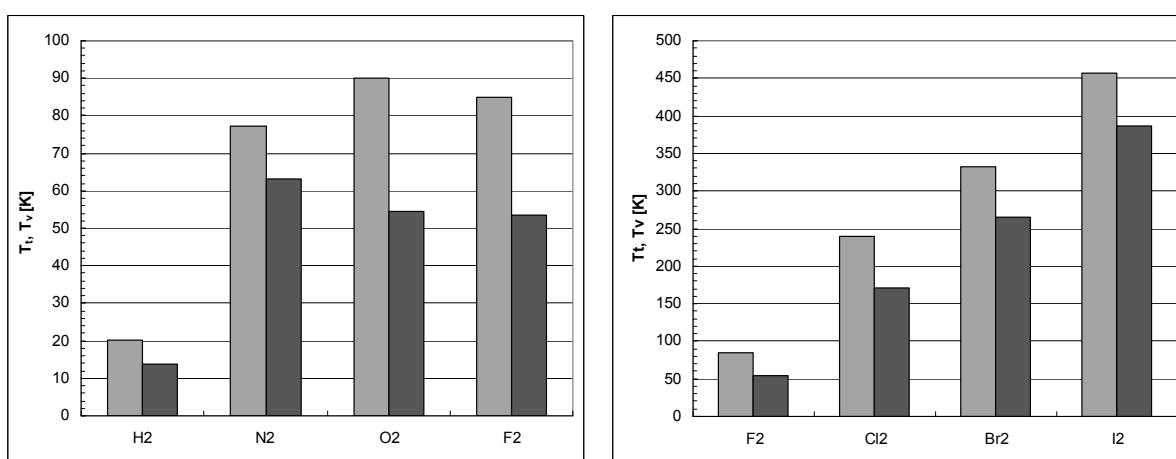
Obr. 4.1 Vrstevnatá struktura uhlíku ve formě grafitu (uvnitř vrstev jsou vazby σ mezi orbitaly s hybridizací sp^2 doplněny delokalizovanými vazbami π , vzájemně jsou vrstvy propojeny slabými vazbami) a trojrozměrná krystalová struktura diamantu s vazebnými orbitaly v hybridizaci sp^3 (obdobnou strukturu jako diamant mají i Si a Ge).

Uvnitř molekul nebo prostorových sítí existují relativně silné kovalentní vazby σ , které jsou v případě některých prvků 2. periody navíc posíleny vazbami typu π (N_2 , O_2 , C-grafit). V případě molekul H_2 a F_2 je energie vazby o něco nižší než bychom předpokládali z velmi dobrého překryvu jejich valenčních orbitalů (obr. 4.2). Důvodem je malá velikost atomů H a F, která implikuje značné odpuzování elektronů tvořících vazbu, u H_2 navíc doplněné odpuzováním jader, zatímco v případě F_2 dochází k repulzi nevazebných elektronových párů. V důsledku toho vykazují oba prvky zvýšenou reaktivitu.

Relativně vysoké vazebné energie u molekulárních nekovů jsou na druhé straně příčinou slabých mezimolekulárních interakcí, což má za následek velmi nízké body tání a varu (viz. obr. 4.3). Postupujeme-li v dané skupině směrem dolů, dochází k zeslabování vazby uvnitř molekul v důsledku méně efektivního překryvu valenčních orbitalů, avšak na druhé straně k posílení mezimolekulových interakcí a zvýšení bodů varu.



Obr. 4.2 Disociační energie vazeb dvouatomových molekul nekovů (kJ mol⁻¹).

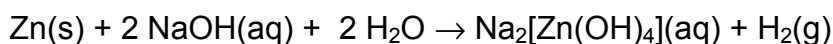
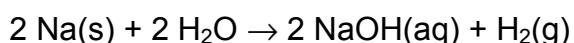
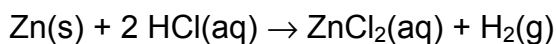


Obr. 4.3 Body tání (tmavě) a varu (světle) dvouatomových molekul nekovů (K).

Získávání a reaktivita

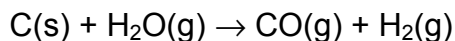
Vodík je nejrozšířenějším prvkem ve vesmíru (je součástí hvězd i mezihvězdné hmoty) a třetím nejrozšířenějším prvkem na zemi. Díky své vysoké reaktivitě a relativně nízké termodynamické stabilitě se na Zemi vyskytuje v podstatě jen ve sloučeném stavu, přičemž jeho největším zdrojem jsou voda a uhlovodíky (ropa, zemní plyn). Ve sloučeninách s nekovy se vykytuje v kladném oxidačním stavu +I, pouze s vysoce elektro pozitivními kovy tvoří iontové hydridy obsahující anion H⁻¹.

Molekulární plynný vodík lze v laboratoři získat například redukcí kapalné vody málo ušlechtilými kovy, a to buď v kyselém, neutrálním nebo zásaditém prostředí:

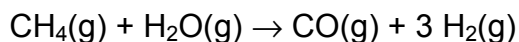


Druhá reakce je typická pro vysoce elektropozitivní alkalické kovy, první a třetí reakce pro amfoterní kovy (Al, Zn), které jsou schopny vytvářet jak kationty tak komplexní hydroxoanionty. Alternativně lze namísto chemické redukce využít i elektrochemickou redukci kyselých nebo zásaditých roztoků. Například při výrobě chloru elektrolýzou solanky (viz níže) je H₂ vedlejším nicméně důležitým produktem.

Jak již bylo řečeno, voda a uhlovodík metan obsažený v zemním plynu jsou hlavním zdrojem pro průmyslovou výrobu H₂, která je založena na vysokoteplotní redukci vodní páry koksem na takzvaný vodní plyn



nebo metanem na generátorový plyn



Z uhlovodíků lze vodík vyrobit rovněž přímým termickým štěpením (pyrolýzou) na uhlík a vodík.

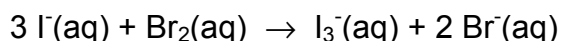
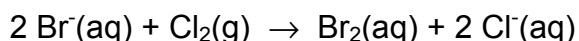
Díky relativně pevné vazbě H–H je za běžných teplot vodík poměrně nereaktivní. Explosivně reaguje pouze s fluorem, zatímco reakce s dalšími nekovy na příslušné molekulární hybridy probíhají až po iniciaci teplem nebo elektromagnetickým zářením. To je případ i reakce s kyslíkem na vodu, při které se uvolňuje značné množství tepla. Pokud je však tato reakce realizována v palivovém článku (speciální typ galvanického článku, v němž jsou jak oxidovaná tak i redukováná složka kontinuálně přiváděny k příslušným elektrodám propojeným elektrolytem), je možné část chemické energie uvolněné při reakci přeměnit v podobě energie elektrické. Některé další reakce, jako například s dusíkem na amoniak nebo s oxidem uhelnatým na metanol, musí být katalyzovány. S vysoce elektropozitivními kovy reaguje vodík za zvýšených teplot na iontové krystalické hydridy obsahující anionty H⁻, zatímco do struktury mnohých přechodných kovů vstupuje v podobě intersticiálních atomů za vzniku převážně nestechiometrických sloučenin. Často se používá jako čisté redukční činidlo při výrobě některých kovů.

Halogeny v podobě dvouatomových molekul se vyskytují za normálních podmínek buď v plynném (F₂, Cl₂), kapalném (Br₂) nebo dokonce pevném stavu (I₂). Jsou to vysoce reaktivní prvky, které jsou díky své vysoké elektronegativitě zastoupeny v přírodě v oxidačním stavu -I v podobě halogenidů (CaF₂ – fluorit, kazivec, NaCl – halit, sůl kamenná), a halogenidových komplexů (Na₃[AlF₆] - kryolit) rozpuštěných ve vodách nebo vykrytalizovaných v podobě iontových solí. Se snižující se elektronegativitou směrem dolů ve skupině vzrůstá i četnost kladných oxidačních stavů, takže jod se v přírodě vyskytuje (vedle jodidů v mořské vodě a řasách) také ve formě NaIO₃ přimíšeného do chilského ledku (NaNO₃).

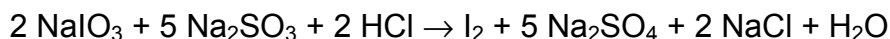
Fluor jakožto nejvíce elektronegativní prvek v periodické tabulce lze v podstatě získat pouze elektrolýzou fluoridů. Při průmyslové výrobě probíhá na niklové anodě oxidace fluoridů v roztavené směsi HF-KF na plynný F₂, zatímco na železné katodě oddělené diafragmou se vylučuje vodík. Rovněž chlor se průmyslově vyrábí elektrolytickou oxidací solanky (vodný roztok NaCl). V laboratoři však můžeme k jeho přípravě použít i silná oxidační činidla, jako například KMnO₄, K₂Cr₂O₇ nebo MnO₂.



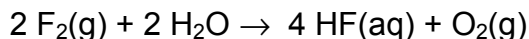
Jelikož oxidační síla elementárních halogenů klesá směrem dolů ve skupině, můžeme k izolaci těžších halogenů využít oxidaci jejich lehčími protějšky:



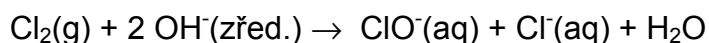
Povšimněme si, že díky nízké rozpustnosti jodu ve vodě vzniká při poslední reakci jeho adukt na jodidový anion – trijodidový anion. Jod lze alternativně získat i z jodičnanu sodného redukcí siřičitanu nebo oxidem siřičitým:



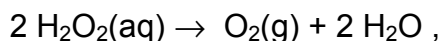
Všechny halogeny se slučují přímo s většinou prvků. Reaktivita a příslušné oxidační vlastnosti jsou největší u fluoru a postupně klesají směrem k jodu. Například síra je fluorem oxidována na SF_6 , chlorem na SCl_2 a s bromem pouze na S_2Br_2 . Fluor je díky svým neobyčejným oxidačním schopnostem schopen dokonce oxidovat vodu na kyslík:



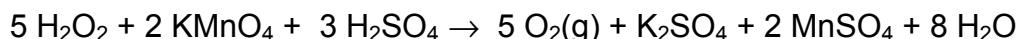
zatímco těžší halogeny ve vodě a ještě ochotněji v roztocích alkalických hydroxidů disproportionují:



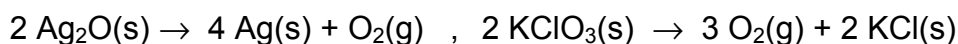
Kyslík a dusík jsou typickými atmoofilními prvky, které tvoří jako hlavní dvě složky atmosféru Země (21 at.% O_2 a 78 at.% N_2). Vzduch je také hlavní surovinou pro jejich průmyslovou výrobu, která je založena na jeho zkapalnění (opakovaná komprese a adiabatická expanze) a následné frakční destilaci. Při teplotě 77 K nastává var N_2 , při 90 K přechází do plynné fáze O_2 . Laboratorní příprava kyslíku je založena na přímém rozkladu peroxidu vodíku katalyzovaném MnO_2



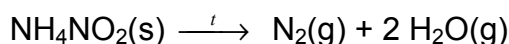
jeho oxidaci manganistanem v kyselém prostředí



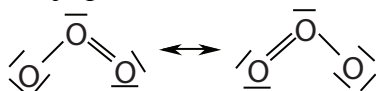
nebo kontrolovaném tepelném rozkladu některých pevných oxosloučenin



Obdobně lze tepelným rozkladem dusitanu amonného laboratorně připravit elementární dusík:

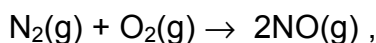


Vedle dikyslíku je ve vyšších vrstvách atmosféry přítomen v nízkých koncentracích ozon, který má lomenou tříatomovou molekulu s jednou vazbou π delokalizovanou přes celý skelet molekuly, což se znázorňuje pomocí dvou mezních rezonančních struktur:



Vzniká jako výsledek rozštěpení molekuly kyslíku působením ultrafialového záření a adicí vytvořeného radikálu na další molekulu O_2 . Záření UV o nižší vlnové délce naopak iniciuje opačný proces rozpadu ozonu, takže se ve stratosféře ustavuje stacionární koncentrace O_3 . Tento stav může být narušen přítomností halogenovaných uhlovodíků (freony, např. CCl_2F_2), které působením UV záření uvolňují radikály Cl iniciující řetězový rozpad O_3 . Uměle lze ozon získat působením tichého elektrického výboje na kyslík nebo elektrolýzou koncentrované HClO_4 .

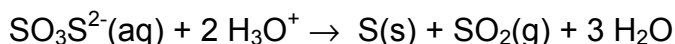
Oproti ozonu je kyslík o něco méně reaktivní, přesto se ale zvláště při zvýšených teplotách slučuje s většinou prvků za vzniku oxidů buď molekulární nebo krystalické povahy. Tyto oxidační reakce jsou doprovázeny uvolněním značného množství tepla. Naproti tomu je dusík díky velmi silné trojně vazbě ve své molekule značně nereaktivní, a to jak z hlediska termodynamické rovnováhy tak z důvodů kinetických. Proto je často používán jako inertní plyn (ochranná atmosféra v metalurgii, potravinářství apod.). Nicméně při teplotách nad 1000°C dochází i ve vzduchu k částečnému sloučení s kyslíkem



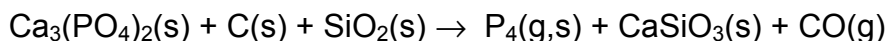
s vodíkem se slučuje za zvýšeného tlaku a v přítomnosti katalyzátoru (Fe) na amoniak (viz oddíl 4.2 – Molekulární hydridy) a s mnoha kovy poskytuje za červeného žáru příslušné krystalické nitridy. Tyto nitridační reakce jsou však kineticky usnadněny, pokud je čistý kov nejprve hydridován respektive karbidován a poté teprve konvertován na nitrid. Jedna z nejstarších průmyslově významných reakcí je nitridace acetylidu vápenatého vedoucí ke kyanamidu vápenatému používanému jako průmyslové hnojivo (viz oddíl 4.5 – Sloučeniny kovů s dusíkem a uhlíkem).

Síra a fosfor jsou za normální teploty krystalické látky, v nichž jsou základní stavební jednotky S_8 a P_4 propojeny slabými vazbami. Tyto klastry přetrvávají i nad teplotou tání ($T_t = 120^\circ\text{C}$ v případě síry a $T_t = 44^\circ\text{C}$ u bílého fosforu). V tavenině síry se však cyklické jednotky S_8 postupně štěpí za vzniku různě dlouhých řetězců, což zvyšuje viskozitu taveniny. Při teplotách vysoko nad bodem varu ($T_v = 445^\circ\text{C}$) jsou v plynné fázi přítomny převážně dimerní molekuly S_2 . Za běžné teploty je síra poměrně stálá, avšak při zapálení na vzduchu shoří na SO_2 a za zvýšených teplot reaguje s mnoha dalšími prvky. Na druhé straně bílý fosfor obsahující nestálé tetraedrické molekuly P_4 je extrémně reaktivní už za pokojové teploty a na vzduchu se samovolně zapaluje, takže musí být uchovávan pod vodou. Jak síra tak i fosfor jsou rozpustné v nepolárních rozpouštědlech jako například v sirouhlíku (CS_2).

Síra se vyskytuje jednak v elementární formě jako minerál často doprovázející solná ložiska, odkud se těží Fraschovým postupem (vytlačování vodní parou), jednak je obsažena v podobě nečistot v zemním plynu a ropě, kde představuje důležitý vedlejší produkt jejich čištění. V laboratoři lze síru vyloučit například okyselením vodných roztoků thiosíranů:



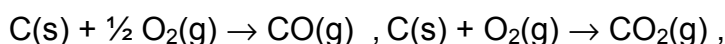
Fosfor je v přírodě obsažen hlavně ve fosforečnanových minerálech, například apatitech $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, kde X představuje halogenidový nebo hydroxidový anion. Vysokoteplotní redukci fosforečnanu vápenatého koksem za přítomnosti křemenného písku



se fosfor uvolňuje v podobě par. Vedle bílého fosforu P_4 existuje ještě amorfní forma červeného fosforu a krystalické síťová forma černého fosforu.

Uhlík se za normálních podmínek vyskytuje ve své termodynamicky stabilní grafitické modifikaci a dále v méně dokonale uspořádaných formách odvozených od grafitu jako je uhlí, aktivní uhlí (vznikající karbonizací dřeva a celulózy), koks (vyráběný karbonizací uhlí), saze (vznikající při spalování organických paliv za omezeného přístupu vzduchu) a uhlíková vlákna (vyráběná kontrolovanou pyrolýzou některých polymerů.). Diamantová forma vzniká v přírodě za působení extrémních tlaků a teplot a vyznačuje se vyšší chemickou odolností a neobyčejnými mechanickými vlastnostmi (zejména pak nejvyšší pozorovanou tvrdostí). Diamanty menších rozměrů se vyrábějí uměle zahříváním grafitu při teplotě 2700°C , tlaku převyšujícím 10GPa a za přítomnosti přechodného kovu jako katalyzátoru. V poslední době jsou též s úspěchem připravovány tenké diamantové vrstvy metodou chemické depozice z plynné fáze (CVD) pyrolýzou některých uhlovodíků.

Uhlík je v podobě diamantu chemicky odolnější než grafit. Diamant odolává například působení kyslíku až do teplot okolo 900°C , zatímco grafit reaguje už od 600°C . Produktem oxidace je směs oxidů CO/CO_2



přičemž CO_2 vzniká preferenčně při nižších teplotách a CO při vysokých. Grafit lze vedle toho oxidovat směsí H_2SO_4 a HNO_3 a interkalovat (včlenit difúzí z roztoku) alkalickými kovy a halogeny. Z technologického hlediska má uhlík význam jako redukční činidlo aplikované při různých vysokoteplotních procesech, například při výše uvedené výrobě fosforu, v metalurgii při výrobě železa a manganu nebo při výrobě bezvodých halogenidů reduktivní halogenací (viz oddíl 4.5 – Kovalentní halogenidy).

4.2 Molekulární sloučeniny nekovů

V molekulárních sloučeninách nekovů jsou atomy spolu svázány kovalentní vazbou a i když je tato vazba částečně polární, výsledkem je na rozdíl od látek vázaných iontovou nebo kovovou vazbou **plynná, kapalná nebo snadno tající případně sublimující pevná látka**. Molekuly se mezi sebou přitahují jen poměrně slabě (van der Waalsovými silami, případně vodíkovými můstky) a snadno přecházejí z pevného do kapalného nebo až do plynného skupenství.

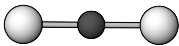
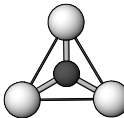
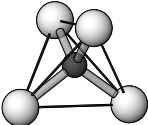
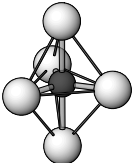
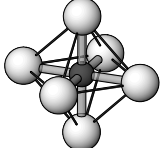
4.2.1 Chemická vazba a struktura

Vazebné uspořádání uvnitř molekul nepřechodných prvků popisují **Lewisovy vzorce**, dnes nazývané **elektronové strukturní vzorce**. Východiskem ke konstrukci elektronových vzorců je jednak stanovení celkového počtu valenčních elektronů, jednak aplikace **Lewisova oktetového pravidla**, které postuluje snahu atomů nepřechodných prvků obklopit se v kovalentní vazbě osmi elektrony. Vychází z kapacity jejich valenční sféry obsahující jeden *s* a tři *p* orbitaly, které dohromady mohou pojmout osm elektronů. Těchto osm elektronů může tvořit buď nevazebné elektronové páry nebo vazby směřující od daného atomu.

To ale platí pouze pro prvky druhé periody, kde **atomy uhlíku, dusíku, kyslíku a fluoru splňují oktetové pravidlo vždy**, méně elektronegativní atomy boru toto pravidlo mohou splnit, například v BF_4^- , ale také mohou mít **elektronový deficit** (elektronový sextet), např. v BF_3 . Prvky třetí a dalších period mají ve valenční sféře kromě orbitalů *s* a *p* také orbitaly *d* a mohou se obklopit až dvanácti elektrony.

Z elektronových strukturních vzorců lze pro molekulární sloučeniny nepřechodných prvků odvodit metodou **VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)** geometrické uspořádání atomů v molekule, neboli její tvar. Tento model vychází z představy, že **elektronové páry nesou záporný náboj dvou elektronů, proto se vzájemně odpuzují a snaží se v okolí atomu uspořádat tak, aby energie odpuzování byla co nejnižší**. To platí pro **jednoduché σ -vazby a nevazebné (volné) elektronové páry**. Násobné vazby se nasměrují stejně jako vazby jednoduché, ale jsou prostorově náročnější a odtlačují ostatní páry vycházející z daného atomu od sebe. Podobně jsou i volné páry prostorově náročnější než σ -vazby.

Tabulka 4.1 Základní tvary molekul podle metody VSEPR.

Počet el. párů	Prostorové uspořádání	Příklad	
2		lineární	$\langle \text{O}=\text{C}=\text{O} \rangle$
3		rovinné trigonální	$\begin{array}{c} \langle \text{F} \rangle \quad \langle \text{F} \rangle \\ \diagdown \quad / \\ \text{B} \\ \\ \langle \text{F} \rangle \end{array}$
4		tetraedrické	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
5		trigonálně bipyramidální	$\begin{array}{c} \langle \text{Cl} \rangle \quad \langle \text{Cl} \rangle \\ \diagdown \quad / \\ \text{P} \\ / \quad \diagdown \\ \langle \text{Cl} \rangle \quad \langle \text{Cl} \rangle \\ \\ \langle \text{Cl} \rangle \end{array}$
6		oktaedrické	$\begin{array}{c} \langle \text{F} \rangle \\ \\ \langle \text{F} \rangle \quad \langle \text{F} \rangle \\ / \quad \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \quad \backslash \\ \langle \text{F} \rangle \quad \langle \text{F} \rangle \\ \\ \langle \text{F} \rangle \end{array}$

Pro předpověď nebo objasnění známé struktury molekul je rozhodující **počet vazebných párů σ a nevazebných párů na centrálním atomu (CA)**. Základní uspořádání jednoduchých vazeb je uvedeno v Tabulce 4. 1.

V případě výskytu volných elektronových párů na centrálním atomu si musíme uvědomit, že **tvár molekuly je dán rozložením atomů**. Tvar molekuly vody H–O–H sice odvozujeme od tetraedrického uspořádání elektronových párů, ale výsledkem je lomená molekula (tvar písmene V). Odvozené tvary od základního tvaru tetraedru jsou pro počet nevazebných elektronových párů na CA 1, 2 a 3 postupně trigonální pyramida, tvar V a lineární tvar. Pro základní tvar trigonální bipyramidy a 1, 2 a 3 nevazebné páry jsou odvozené tvary „houpačka“, tvar T a lineární tvar. Pro oktaedr jsou známy pouze dva odvozené tvary – tetragonální pyramida a čtverec, odpovídající jednomu, respektive dvěma volným elektronovým párům.

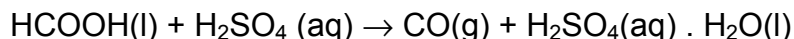
Předpověď tvaru molekuly nám umožňuje odhadnout, zda daná látka bude polární a zda ji bude možné použít jako **polární nebo nepolární rozpouštědlo**. Mezi dvěma atomy s různou elektronegativitou dochází v důsledku rozdílu elektronegativit ke vzniku parciálních nábojů - **polární vazby**. Dipólový moment je vektorová veličina (kromě velikosti má i směr) popisující nesymetrické rozdělení elektrického náboje. Vektor dipólového momentu směřuje od záporného náboje ke kladnému náboji. Celkový dipólový moment molekuly dostaneme jako vektorový součet dipólových momentů všech polárních vazeb molekuly. Je-li výsledný dipólový moment nenulový, molekula je polární, nulový dipólový moment mají nepolární látky. Vazby v molekule vody jsou vazby polární, a současně se jejich dipólové momenty vzájemně neruší, nesměřují proti sobě. Molekula vody je tedy polární a **voda je polární rozpouštědlo**, schopné napadat ionty v látkách s kovovou nebo iontovou vazbou. Tzv. sirouhlík, sulfid uhličitý CS_2 má Lewisův vzorec $S=C=S$ a je zřejmé, že obě (polární) dvojně vazby se nastaví přesně proti sobě. Výsledkem je nepolární molekula a **sirouhlík je nepolární rozpouštědlo**.

4.2.2 Oxidy

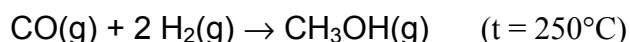
Pro laboratorní a průmyslovou chemii mají největší význam oxidy uhlíku, dusíku, fosforu, síry a chloru. Tyto nekovy tvoří mnoho molekulárních sloučenin s kyslíkem, ale u řady z nich byla zjištěna malá stabilita a jen velmi krátkodobá existence. Praktický význam mají především oxidy uhelnatý, uhličitý, dusnatý, dusičitý, siřičitý, sírový, chloričitý a fosforečný. Jejich elektronové vzorce jsou znázorněny na obr. 4.4.

Názvosloví molekulárních oxidů je založeno na adičním principu – názvy jsou tvořeny slovem oxid, po němž následuje název elektro pozitivní části (CA) v adjektivu ve stejném tvaru, jako jsou názvy monoatomárních kationtů (viz část 4.3.2).

Oxid uhelnatý je anhydridem kyseliny mravenčí ($HCOOH$), ze které ho lze připravit působením koncentrované kyseliny sírové jako dehydratačního činidla:



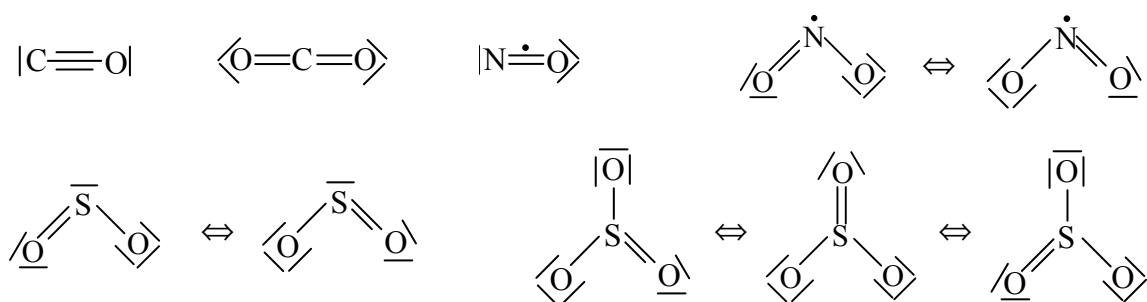
Hlavním způsobem jeho výroby nebo nežádoucího vzniku je spalování uhlí v malém množství vzduchu při teplotách vyšších než $800^\circ C$ a vzniká i jako složka vodního plynu (viz oddíl 4.1). Oxid uhelnatý se používá v řadě organických výrob, např. při výrobě methanolu:



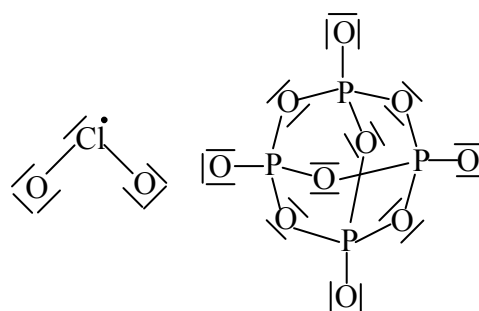
Z methanolu se pak vyrábí např. formaldehyd, prekurzor řady pryskyřic a polymerů.

Oxid uhelnatý je bezbarvý nezapáchající plyn, avšak s vysoce **toxickými** účinky. Už při koncentracích nad 30 ppm začíná blokovat hemoglobin v jeho funkci přenašeče kyslíku

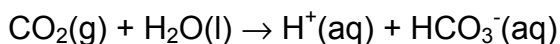
v lidském těle. Jeho vazba k atomu železa, centrálnímu atomu hemu (podstatná část hemoglobinu), je totiž výrazně silnější než vazba přenášeného kyslíku O₂.



Obr. 4.4 Elektronové strukturní vzorce význačných molekulárních oxidů. V případě NO, NO₂ a ClO₂ se jedná o radikály s jedním nespárovaným elektronem v jednom z molekulových orbitalů. V případě molekul NO₂, SO₂ a SO₃ je vazba π delokalizována přes celý skelet molekuly, což se vyjadřuje pomocí několika rezonančních struktur.



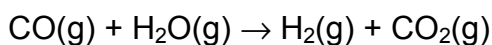
Oxid uhličitý je anhydridem kyseliny uhličitě (H₂CO₃) která jako molekula existuje zřejmě jen za velmi nízkých teplot. Vháněním oxidu uhličitého do vody se zvyšuje obsah H⁺(aq) iontů a roztok se chová jako slabá kyselina, kterou běžně pijeme jako perlivou vodu:



Obrácení chodu této reakce zvýšením koncentrace uhličitanu a vodíkových iontů nám nabízí nejjednodušší **laboratorní způsob přípravy oxidu uhličitého**. Např. působením kyseliny chlorovodíkové na vápenec nebo mramor (uhličitan vápenatý):



Oxid uhličitý je především užíván v pevném skupenství jako chladivo, tzv. suchý led. Při teplotách pod 31°C sublimuje (přechází z pevného stavu přímo do plynného). **Vyrábí** se z CO reakcí s vodní parou

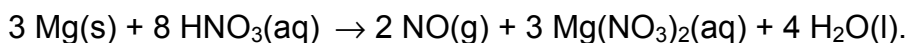


nebo se často získává jako vedlejší produkt tepelného rozkladu vápence

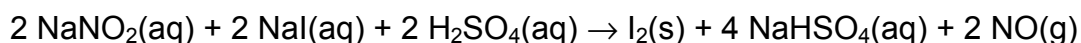


Koncentrace oxidu uhličitého ve vzduchu je asi 0,03 mol.%.

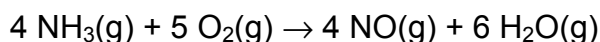
Oxid dusnatý vzniká přímou syntézou hlavních složek vzduchu jen ve velmi malém rozsahu a za speciálních podmínek, viz odst.2.1.1. Protože se snadno oxiduje na NO₂, uvádí se z míst hustého automobilového provozu znečištění ovzduší jako koncentrace oxidů dusíku (poměr NO a NO₂ vyjadřovaný jako „NO_x“ - noxy). Za běžných teplot je NO monomer. Elektronový strukturní vzorec ukazuje, že tato molekula s jedenácti valenčními elektrony bude radikálem. V laboratoři se připravuje bezbarvý, nedráždivý, ale při vdechování jedovatý plyn například reakcí asi 30% kyseliny dusičné s hořčíkem:



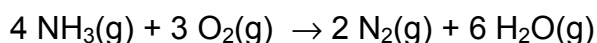
Často se používá i redukce dusitanů v kyselém prostředí, např.:



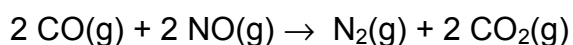
Průmyslová výroba **katalytickým spalováním amoniaku** je jednou z nejdůležitějších reakcí v chemii, protože umožňuje výrobu kyseliny dusičné.



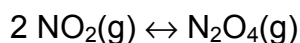
Tato reakce probíhá za teplot okolo 900°C a nutnou podmínkou je rychlý průchod amoniaku a přebytku kyslíku sítím z platino-rhodiových drátů. Bez katalyzátoru by probíhala reakce



Oxid dusnatý je spolu s oxidem uhelnatým součástí výfukových plynů spalovacích motorů. V moderních katalyzátorech na bázi Pd, Pt a Rh dochází k reakci, jejíž efektivita je dnes řízena chemickými senzory

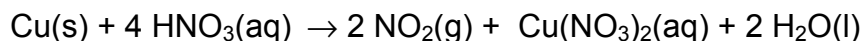


Oxid dusičitý známe pro jeho oranžovo-hnědé zbarvení jako tzv. **nitrozní plyn**, který často pozorujeme při reakcích kyseliny dusičné. Příčinou zbarvení je uvedená monomerní a radikálová forma. Za nižších teplot je stabilnější bezbarvý dimer N₂O₄. Rovnováha reakce

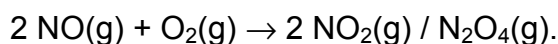


je při laboratorní teplotě asi 20% NO₂ a 80% N₂O₄, avšak při 50°C je již tento poměr 2:3 a při 100°C 9:1.

Oxid dusičitý se projevuje výrazným zápachem, je extrémně toxický a korozně napadá řadu materiálů. V laboratoři ho můžeme připravit oxidací oxidu dusnatého (viz výše), nebo redukcí koncentrované kyseliny dusičné mědí:



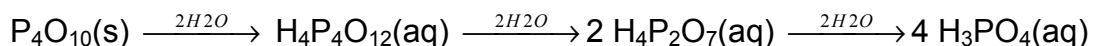
Oxid dusičitý je prekurzorem kyseliny dusičné, kdy vzniká po ochlazení směsi oxidu dusnatého a přebytku kyslíku z oxidace amoniaku na 30°C:



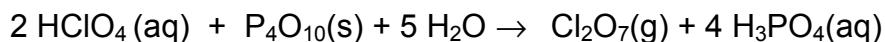
Jeho acidobazické vlastnosti, především konverze na kyselinu dusičnou a disproportionace na dusitany a dusičnany při zavádění do alkalického roztoku, jsou popsány v části 4.3.5.

Oxid fosforečný P₄O₁₀ je nízkotající (340°C) pevná molekulární látka. Jeho strukturu lze odvodit ze základní formy elementárního fosforu sestávající z tetraedrických molekul P₄. Šest nestabilních vazeb v této molekule je při reakci s kyslíkem nahrazeno kyslíkovými můstky a vzniká oxid fosforitý (P₄O₆), který je dále oxidován na finální formu P₄O₁₀.

Oxid fosforečný se vyznačuje mimořádnou afinitou vůči vodě. Jedná se o postupný proces, jehož produkt závisí na poměru vody a oxidu fosforečného :

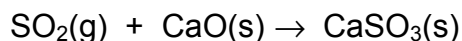


Oligomerní formy kyseliny fosforečné bývají někdy označovány jako kyselina metafosforečná (HPO₃). Oxid fosforečný, bílý a stejně nadýchaný jako sníh, je jedním z nejúčinnějších **dehydratačních činidel (sušidel, sikativ)**. Dokáže dokonce dehydratovat silné kyseliny, např. kyselinu sírovou na SO₃, dusičnou na N₂O₅ a chloristou na Cl₂O₇:



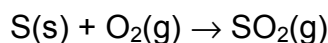
Oxid fosforečný získaný oxidací čistého bílého fosforu je prekurzorem (mezistupněm) při výrobě **potravinářské kyseliny fosforečné**.

Oxid siřičitý vznikající spalováním nekvalitního uhlí (až 6% S) v teplárnách a elektrárnách byl řadu let jednou z hlavních zátěží ovzduší. V posledních letech se však situace výrazně zlepšila neboť velké provozy produkující SO₂ jsou nyní vybaveny technologií k odsiřování spalných plynů. Užívá se řada postupů, ale nejrozšířenější je záchyt oxidu siřičitého práškovým CaCO₃ nebo CaO



nebo skrápěním suspenzí Ca(OH)₂. Vznikající bazický CaSO₃ by byl rovněž ekologickou zátěží. Naštěstí ho lze provzdušňováním v mírně kyselém prostředí snadno převést na sádro, která patří mezi užité stavební materiály.

V laboratoři bezbarvý oxid siřičitý poznáme podle výrazného dráždivého zápachu. Často uváděnou možností laboratorní přípravy SO₂ je spalování síry:



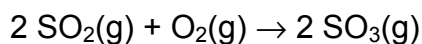
Spalování je však nesnadno kontrolovatelný postup a tato reakce se používá především při jeho průmyslové výrobě. Vhodnějším způsobem laboratorní přípravy požadovaného množství SO₂ je přidávání potřebného množství kyseliny sírové k siřičitanu sodnému



Tato reakce je analogií výše uvedené přípravy oxidu uhličitého.

Oxid siřičitý se používá k desinfekci sudů na víno a pivo, k odstranění plísní ze skladovacích prostor, ale především k výrobě nejdůležitější průmyslové chemikálie, kyseliny sírové.

Oxid sírový nelze připravit přímou reakcí síry, ale ani oxidu siřičitého s kyslíkem. Oxidace síry je totiž exotermická reakce, že vysoká teplota by vyvolávala rozklad SO₃ na SO₂ a O₂. Rovnováhu rozkladné reakce je proto třeba posunout zpět



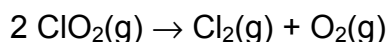
snížením teploty na cca 500°C, zvýšením tlaku na asi 500 kPa a průběh usnadnit použitím katalyzátorů (nejčastěji roztavený V₂O₅ nanesený na keramických tělískách). Vznik tzv. kyselých dešťů je umožněn analogickým katalytickým procesem na prachových částicích a plochách s velkým měrným povrchem. Kyselý déšť je pak vlastně velmi zředěná H₂SO₄.

V laboratoři lze oxid sírový připravit výše uvedenou dehydratací kyseliny sírové oxidem fosforečným, případně zahříváním síranu železitého:

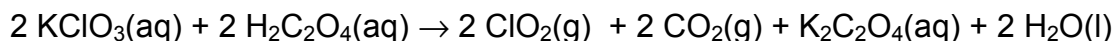


Oxid sírový má sklon k tvorbě polymerních seskupení a na rozsahu tohoto děje závisí i jeho fyzikální vlastnosti. Nejjednodušší, cyklická trimerní forma (SO₃)₃ se třemi můstkovými a šesti koncovými atomy kyslíku taje při 17°C a vře při 44°C. Kromě výroby kyseliny sírové se oxid sírový používá k sulfonaci anorganických i organických látek.

Oxid chloričitý není anhydridem žádné kyseliny. Patří mezi radikálové a tedy velmi reaktivní oxidy. Při teplotách nad 45°C se i při pečlivé manipulaci může ClO₂ explozivně rozkládat:

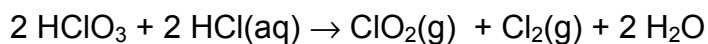
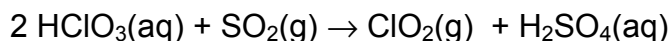


V laboratoři se užívala řada postupů přípravy, např.:



kdy příměs relativně inertního CO₂ snižovala možnost exploze ClO₂.

Dnes se v laboratořích i průmyslově vyrábí nejčastěji redukcí kyseliny chlorečné, kterou lze připravit reakcí chlorečnanu barnatého s kyselinou sírovou (za vzniku nerozpustného BaSO₄) a pak redukovat oxidem siřičitým nebo chlorovodíkem:



Oxid chloričitý je používán jako bělicí činidlo v textilním a papírenském průmyslu a dnes stále více pro **desinfekci pitné vody**. Na rozdíl od chloru nevytváří s organickými nečistotami ve vodě chlorované organické látky s vazbou C-Cl, která je z onkologického hlediska považovaná za rizikovou. Jako silné oxidační činidlo tyto organické látky zoxiduje na neškodné produkty. Rovněž v účinku proti bakteriím překonává chlor.

4.2.3 Halogenidy a halogenid-oxidy

Halogenidy a halogenid-oxidy nekovů (B, S, C, N, P) jsou v převážné většině molekulární sloučeniny, jejichž geometrii lze odvodit na základě metody VSEPR. Výjimku tvoří chlorid fosforečný, který za normálních podmínek tvoří krystaly složené z tetraedrických kationtů [PCl₄]⁺ a oktaedrických aniontů [PCl₆]⁻ a bromid fosforečný, jehož strukturu lze vyjádřit vzorcem [PBr₄]Br. Chlorid fosforečný však už při 60°C sublimuje a bromid fosforečný při 100°C taje na molekulární formu. I mnohé halogenidy s polymerní krystalickou strukturou (např. AlCl₃, CrCl₃ apod., viz oddíl 4.5) tají nebo sublimují za poměrně nízkých teplot na molekulární látky.

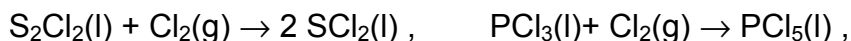
Názvosloví molekulárních **halogenidů** se tvoří analogicky jako u oxidů. Alternativně je možné využít substitučního principu vycházejícího z názvů příslušných hydridů. Např. SCl₂ pojmenujeme buď chlorid sirnatý nebo dichlorsulfan, S₂Cl₂ dichlordisulfan apod.

Z porovnáním slučovací entalpie vyplývá **nejvyšší stabilita** molekulárních **fluoridů** a fluorid-oxidů a její postupný pokles směrem k analogům s těžšími halogeny. S postupným **oslabováním intramolekulárních vazeb** však zároveň roste **síla intermolekulárních interakcí**, takže zároveň rostou příslušné **body tání** a **varu**. Fluoridy jsou tedy za normálních převážně plyny, chloridy až na výjimky (PCl₅) kapaliny a bromidy a jodidy většinou pevné látky. Mezimolekulární interakce jsou dány velikostí indukovaných dipólů, které vznikají jako důsledek vibrací molekul a míry polarizovatelnosti atomů tvořících molekulu. Čím větší atom, tím menší efektivní náboj jádra pociťují jeho valenční elektrony a tím snadněji jsou ovlivnitelné (polarizovatelné) okolím.

Molekulární **halogenidy** se připravují buď přímou **syntézou z prvků**:



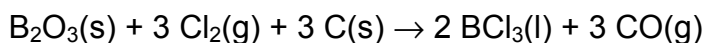
nebo v případě halogenidů s CA ve vyšším oxidačním stavu **halogenací nižších halogenidů**:



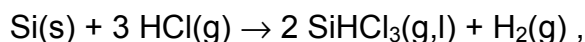
případně halogenací jiných sloučenin obsahujících daný CA



Další možností je **reduktivní halogenace oxidů**, která se používá i pro syntézu pevných halogenidů:

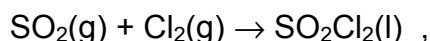


Obdobně se vyrábějí TiCl_4 a SiCl_4 . Chlorid křemičitý, který lze díky nízkému bodu varu (58°C) dobře přečistit destilací, se využívá jako prekurzor pro výrobu superčistého křemíku pro informační technologie. Existují alternativní postupy, kdy nečistý křemík získaný z vysokoteplotní redukce SiO_2 uhlíkem je účinkem chlorovodíku převeden na trichlorsilan:

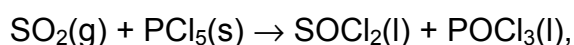
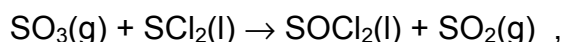


který se dále predestiluje.

Halogenid-oxidy se syntetizují přímou **halogenací oxidů** v plynné fázi

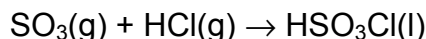


nebo reakcí **oxidů s halogenidy**

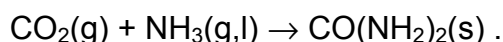


Halogenid-oxidy lze považovat za substituční halogenderiváty oxokyselin, v nichž jsou skupiny OH^- nahrazeny halogenidovými ionty, např. $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_2(\text{OH})_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$, $\text{HNO}_3 = \text{NO}_2(\text{OH}) \rightarrow \text{NO}_2\text{Cl}$, $\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{PO}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{POCl}_3$. Způsob **tvorby** jejich **názvů** je založen buď na analogii s názvoslovím podvojných solí (např. trichlorid-oxid fosforečný) nebo na názvech oxokationtů s příponou *-yl* (chlorid fosforylu).

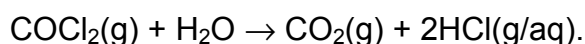
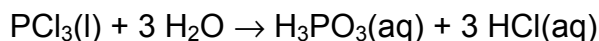
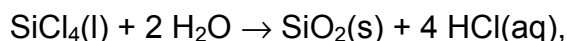
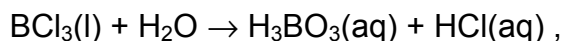
Částečnou substitucí skupin OH^- vznikají **halogen-oxokyseliny**, např. kyselina chlorsírová, která se však získá přímým sloučením chlorovodíku s oxidem sírovým



Dalším typem substitučních derivátů jsou amidy kyslíkatých kyselin. Technický význam má diamid karbonylu neboli **močovina**, která se používá jako průmyslové hnojivo, přísada do krmiva a pro výrobu animoplastů (kondenzace s formaldehydem). Vyrábí se vysokotlakou syntézou oxidu uhličitého s amoniakem



Většina kovalentních halogenidů, halogenid-oxidů i dalších substitučních derivátů oxikyselin podléhá snadné **hydrolýze**:



Při hydrolýze dochází nejprve k navázání molekuly vody (nukleofilu) donor-akceptorovou vazbou na elektrofilní centrum (CA) hydrolyzované molekuly. Vytvoření tohoto aduktu (meziproduktu) je umožněno buď rozšířením valenční sféry CA nebo existencí elektronově deficitní konfigurace na CA (násobné vazby (COCl_2) nebo sub-oktetová konfigurace (BCl_3)). Následuje eliminace halogenovodíku a vznik molekuly oxokyseliny (případně hydratovaného oxidu). V některých případech (SF_6 , CCl_4) je hydrolýza blokována kineticky, neboť CA splňuje oktetové pravidlo a přitom nemá možnost rozšířit valenční sféru.

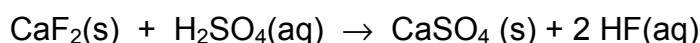
Vysoká stabilita a nepolárnost fluoridu sírového jej předurčuje k využití jako inertního plynu např. v prostorech vysokonapěťových spínačů.

4.2.4 Molekulární hydridy a jejich deriváty

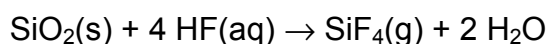
Podobně jako v případě oxidů, i hydridy nekovů tvoří velké množství sloučenin, nepočítaje tzv. organické sloučeniny. Pro anorganickou chemii jsou důležité hydridy halogenů – halogenovodíky (zejména HF a HCl), sulfan (H₂S – ale polysulfanů jsou desítky), hydridy dusíku (NH₃, N₂H₄) a fosfan (PH₃). Jedním z nejdůležitějších hydridů nekovů je voda, jejíž vlastnosti jsou podrobněji diskutovány v oddílu 4.3.1. Další významnou binární sloučeninou vodíku a kyslíku je peroxid vodíku (H₂O₂).

Názvy hydridů halogenů se tvoří jednoslovným pojmenováním halogenovodík. V ostatních případech se používá základ slova odvozený od mezinárodního názvu prvku doplněný koncovkou *-an*. Například sulfan – H₂S, selan – H₂Se fosfan – PH₃, arsan – AsH₃, stiban – SbH₃, silan – SiH₄. Ve vzorcích je u hybridů prvků 16. a 17. skupiny vodík před symbolem CA, v ostatních případech (13.-15. skupina) je pořadí obrácené.

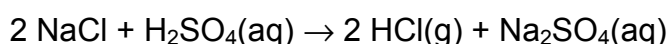
Fluorovodík jednou z mála látek, které se laboratorně připravují i průmyslově vyrábějí stejným postupem. Výchozí složkou je minerál fluorit (kazivec) CaF₂, který reaguje s kyselinou sírovou na nerozpustný sádrovec a fluorovodík:



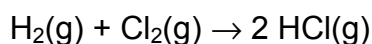
Díky vodíkovým můstkům je HF kapalný až do 20°C, snadno se rozpouští ve vodě, ale **kyselina fluorovodíková je slabou kyselinou** v důsledku silné vazby H–F (viz oddíl 4.3.3) Obecně známá agresivita kyseliny fluorovodíkové je důsledkem velké polarizace molekuly HF. Tato kyselina napadá kovy s výjimkou zlata a platiny a také např. sklo a používá se k jeho leptání:



Chlorovodík je plyn s dráždivými účinky dobře se rozpouštějící ve vodě. Komerční kyselina chlorovodíková je obvykle 36% vodným roztokem chlorovodíku. Výroba chlorovodíku je rozmanitá. V přímořských státech (dostupný NaCl) je běžné vytěsnění plynného HCl ze směsi chloridu sodného a koncentrované kyseliny sírové.



Při elektrolýze solanky (30% roztok NaCl) vzniká H₂, Cl₂ a NaOH. Někdy se v těchto provozech oba plyny spalují ve speciálním hořáku na chlorovodík:



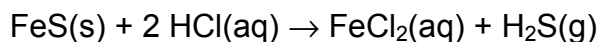
Největší podíl výroby HCl pochází z chlorování organických látek (viz oddíl 5.1)

Kyselina chlorovodíková je v průmyslu používána k tzv. **moření kovů**, odstranění vždy přítomných oxidových vrstev, např. rzi nebo oxidu zinečnatého před pájením pozinkovaného plechu. V lidském trávicím traktu (žaludek) je obsažena 0,1 až 0,5% HCl (pH 2,3 až 0,9), která vytváří vhodné prostředí pro enzymy přetvářející proteiny.

Sulfan. (H₂S, sirovodík) je obsažen v zemním plynu, ropě a minerálních vodách. Je také produktem hniloby některých potravin. I přes vysokou citlivost lidského čichu na sulfan (10 ppm) nedokážeme rozpoznat jeho zvyšující se koncentraci a vdechování vzduchu obsahujícího malá procenta sulfanu během vteřin zablokuje hemoglobin, podobně jako kyanovodík nebo oxid uhelnatý.

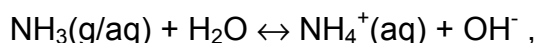
Průmyslově se vyrábí katalyzovanou syntézou par síry nebo na síru bohaté ropy s vodíkem při 600°C a používá se zejména při syntéze organických látek. V laboratořích byl

H₂S v minulosti hojně využíván zejména v analýze prvků (viz část 4.5.3) a nejspolehlivěji se připravuje v tzv. Kippově přístroji reakcí kyseliny chlorovodíkové se sulfidy CaS, BaS, ale nejčastěji s FeS:

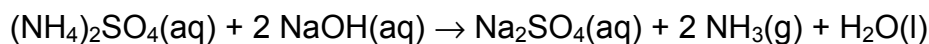


Řada solí odvozených od sulfanů jsou jen velmi málo rozpustné sulfidy kovů, které jsou kovonosnými složkami rud (viz část 4.5.3).

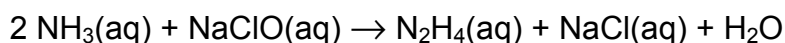
Amoniak (NH₃) tvoří trigonálně pyramidální molekulu s jedním ne vazebným elektronovým párem na atomu dusíku. Jedná se o bezbarvý, ale dráždivý plyn, který registrujeme už při koncentraci okolo 20 ppm. Z Lewisova vzorce vyplývá, že molekula amoniaku je polární (polarita vazeb se vzájemně neruší) a ve vodě se proto dobře rozpouští. Jedná se o slabou zásadu, takže při rozpouštění se ustaví rovnováha



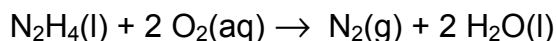
proto je tzv. čpavková voda v laboratoři používána jako slabá zásada. Tato reakce nabízí i nejjednodušší metodu laboratorní přípravy amoniaku, reakci amonné soli se zásadou, např.:



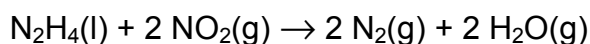
Hydrazin (N₂H₄) je přes oxidační číslo dusíku –II oproti –III v amoniaku daleko výraznější redukční činidlo. Příčinou je slabá vazba mezi atomy dusíku, která je zeslabována odpuzujícími se elektronovými páry ležícími blízko sebe na malých atomech. Hydrazin se připravuje oxidací amoniaku chlornanem sodným. Tuto složitou reakci lze sumárně vyjádřit jako:



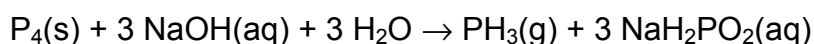
Hydrazin je bezbarvá, po amoniaku zapáchající toxická kapalina, která snadno reaguje s kyslíkem:



Tato reakce je používána při úpravě vody pro velké topné systémy, neboť snížení obsahu kyslíku výrazně omezuje korozi železa. Hydrazin nebo methylhydrazin je osvědčeným **palivem pro raketové pohony**. Jako oxidační činidlo se zde často používá místo kyslíku oxid dusičitý:

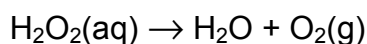


Fosfan (PH₃) popsal už v roce 1789 Antoine Lavoisier. Dlouhá léta byl jen oblíbenou laboratorní kuriozitou, protože při jeho laboratorní přípravě:

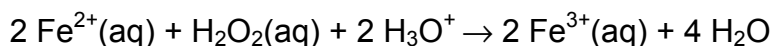
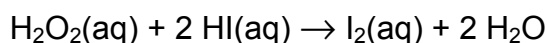


se na povrchu reakčního roztoku objevovaly záblesky. Hoří PH₃, ale příčinou samozápalů je rozklad malého množství difosfanu P₂H₄, analogu hydrazinu, který vzniká souběžně. S rozvojem mikroelektroniky se fosfan stal významnou průmyslovou látkou vhodnou pro dopování polovodičového křemíku fosforem metodou CVD (Chemical Vapor Deposition),

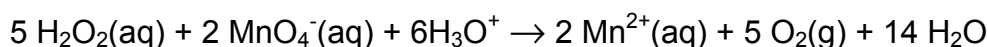
Peroxid vodíku (H₂O₂) je za normálních podmínek kapalina, která se neomezeně mísí s vodou a vykazuje slabě kyselé vlastnosti. Běžně je dodáván jako 30% roztok, 3% roztok se používá jako dezinfekční prostředek. Podobně jako hydrazin obsahuje relativně slabou přímou vazbu mezi dvěma atomy kyslíku, což je příčinou jeho nízké stálosti. Jeho rozklad



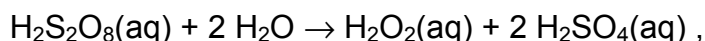
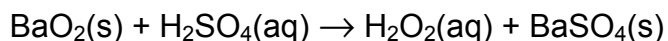
lze uspišit katalytickým účinkem některých látek (MnO₂, Pt, HBr). H₂O₂ se většinou chová jako oxidační činidlo



nicméně na silná oxidační činidla působí redukčně a oxiduje na kyslík:



V laboratoři jej lze připravit hydrolyzou (rozkladem) některých peroxosloučenin (obsahujících peroxidovou skupinu O_2^{2-})

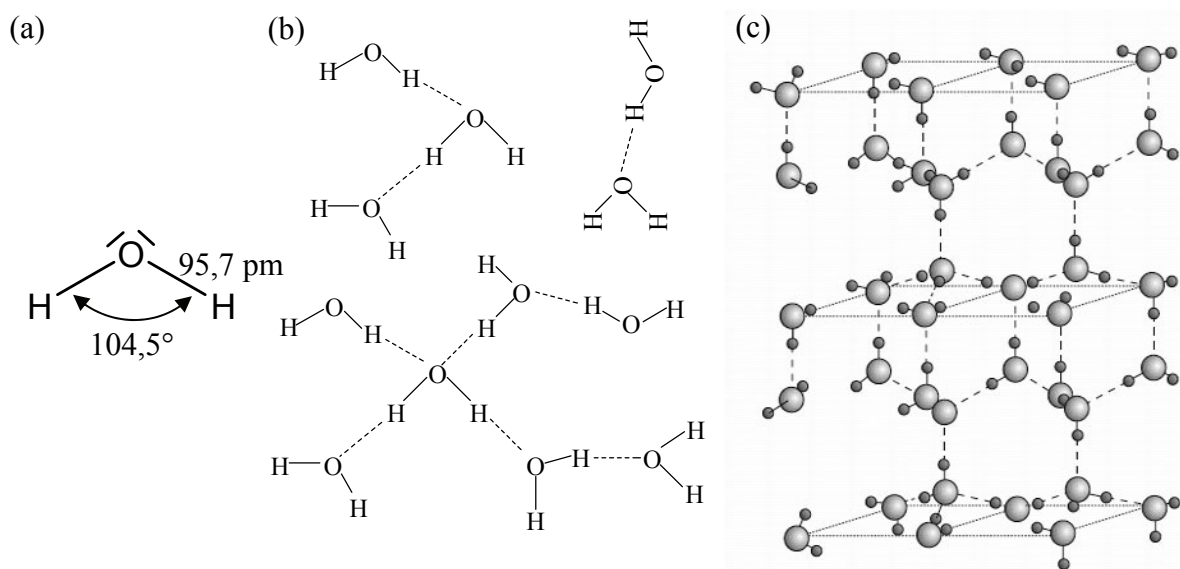


avšak průmyslově se dnes vyrábí oxidací 2-alkylantrachinolu vzdušným kyslíkem. 2-alkylantrachinon, který při reakci vzniká vedle H_2O_2 , se zpětně katalyticky redukuje vodíkem na výchozí látku.

4.3 Ionty ve vodných roztocích a jejich soli

4.3.1 Voda

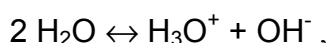
Voda jako čistá látka se skládá z molekul H_2O , které mají lomený tvar s úhlem $104,5^\circ$ mezi vazbami H-O (obr. 4.5). Na vazbách s délkou $95,7 \text{ pm}$ se podílejí orbitály $2s$, $2p_x$ a $2p_y$ centrálního atomu kyslíku (pokud je molekula orientována v rovině xy) a orbitály $1s$ každého z koncových atomů vodíku, zatímco orbital $\text{O}-2p_z$ zůstává kompletně nevazebný. Druhý nevazebný orbital je rovněž lokalizován na atomu kyslíku a je tvořen orbitály $\text{O}-2s$, $2p_x$ a $2p_y$. Oba vazebné i oba nevazebné orbitály obsahují po jednom elektronovém páru. Polarita vazeb H-O způsobená vyšší elektronegativitou kyslíku je společně s elektronovou hustotou na nevazebných párech příčinou velkého dipólového momentu se záporným pólem na atomu kyslíku. Existence dipólového momentu způsobuje mimo jiné silné dipólové vazby mezi jednotlivými molekulami v kapalném a pevném stavu, které představují hlavní příspěvek k **vodíkové vazbě** (vedle slabší kovalentní interakce a velmi slabých van der Waalsových sil). Vodíkové vazby přispívají k vysoké tepelné kapacitě vody a relativně vysoké teplotě tání a varu.



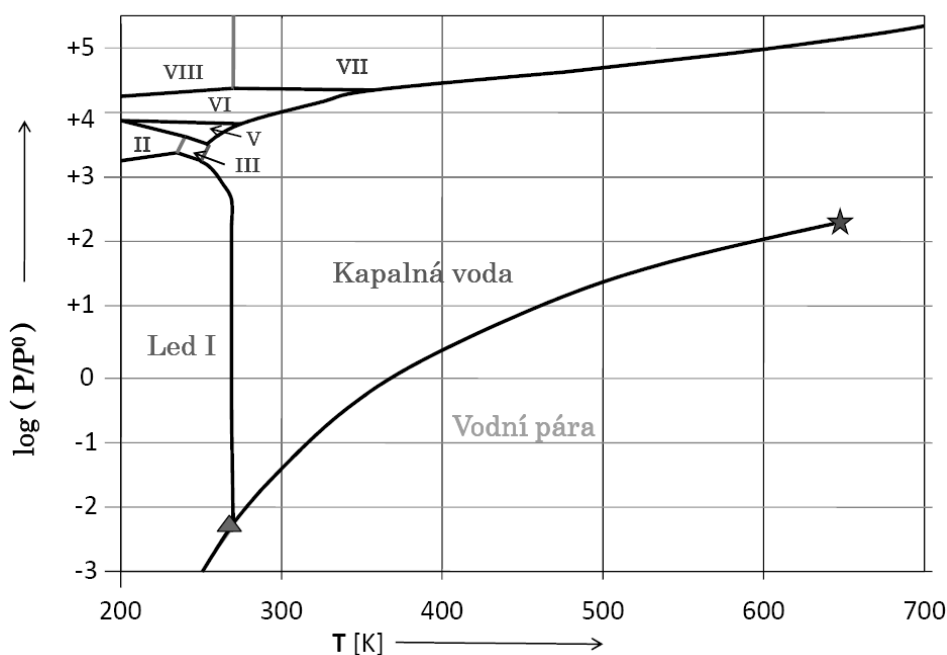
Obr. 4.5 Struktura vody: (a) molekula vody, (b) klastry v kapalně vodě s vodíkovými můstky, (c) struktura hexagonálního ledu.

Ve fázovém diagramu vody na obr. 4.6 jsou v závislosti na vnějších podmínkách (teplota, tlak) vidět oblasti stability jednotlivých skupenství vody. Za standardního tlaku (101325 Pa) dochází při teplotě 0°C k **tání** pevného ledu, který má ve své nejběžnější modifikaci hexagonální strukturu se dvěma kratšími a dvěma delšími (vodíkovými) vazbami. Díky otevřené struktuře ledu je tání spojeno se snížením objemu respektive zvýšením hustoty. Vzrůst hustoty vody pak pokračuje až do 4°C, kde dosahuje maxima. Tento jev je nazýván **anomálie vody** a je způsoben přetrváním nanoskopických klastrů se strukturou ledu i nad teplotou tání a jejich postupným rozpadem během ohřevu. V přírodě má anomálie vody nesmírný význam, neboť zamezuje kompletnímu promrznutí větších vodních nádrží až ke dnu (teplejší voda se drží u dna).

Vedle existence různě velkých klastrů s molekulami vody propojenými vodíkovými vazbami je další zásadní vlastností kapalné vody její disociace (**autoionizace**) podle rovnice



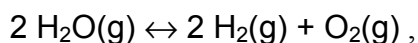
takže v čisté vodě dosahuje při 25°C rovnovážná koncentrace jak hydroxoniových kationtů, tak i hydroxidových aniontů hodnoty 10^{-7} mol/kg a jejich součin nazývaný **iontový součin vody** má hodnotu 10^{-14} . Iontový součin má povahu rovnovážné konstanty a zůstává tudíž při dané teplotě zachován, takže dojde-li ke zvýšení koncentrace jednoho z iontů, sníží se příslušně koncentrace druhého. Konkrétní hodnota koncentrace kationtů H^+ se obvykle uvádí pomocí hodnoty pH (viz kapitola 2).



Obr. 4.6 Fázový diagram $\log(P)$ - T vody. Římské číslice označují různé krystalové modifikace ledu. Symbolem ▲ je označen trojný bod, kdy spolu v rovnováze koexistují led, kapalná voda a vodní pára. Symbol ★ označuje kritický bod, kdy přestává existovat rozdíl mezi vodou a párou.

Při zahřívání kapalné vody dochází k jejímu odpařování. Rovnováha mezi kapalnou a plynnou fází je za dané teploty a tlaku charakterizována rovnovážným parciálním tlakem vodní páry v atmosféře (tenze par), přičemž relativní vlhkost vzduchu se udává vzhledem k této rovnovážné hodnotě. Při 100°C a standardním tlaku dosahuje tenze par právě hodnoty okolního tlaku a dochází k **varu** vody. V plynném stavu se voda nachází v podobě molekul,

jejichž interakce jsou za normálního tlaku relativně malé. Za velmi vysokých teplot dochází k postupnému rovnovážnému rozkladu na molekulární vodík a kyslík



případně i radikály jako OH, H, O, přičemž koncentrace produktů roste se vzrůstající teplotou.

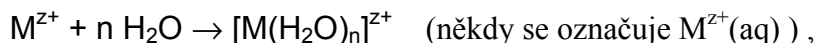
4.3.2 Kationty ve vodných roztocích

Díky polaritě vazby O-H a celkovému dipólovému momentu molekuly je voda polárním rozpouštědlem schopným rozpouštět polární a iontové látky. Při rozpouštění dochází k interakci rozpouštěné látky s molekulami rozpouštědla. Reakce má zpravidla exotermický průběh a uvolňuje se tedy **rozpouštěcí teplo** úměrné rozdílu energií mezi nově vzniklými a zaniklými vazbami. Rozpouštěcí teplo lze vyjádřit jako rozdíl **hydratačního tepla** jednotlivých iontů a mřížové energie iontového krystalu (viz níže), kde obě tyto veličiny jsou vztaženy ke stavu volných iontů. V případě hydratačního tepla se jedná o energii uvolněnou při přechodu volného iontu do vodného roztoku.

Pro interakci iontů s okolím mají zásadní význam pojmy **polarizační síla kationtů** a **polarizovatelnost aniontů**. Kationty jsou částice s kompletně nebo částečně vyprázdňenou valenční sférou a vysokým efektivním nábojem jádra, který výrazně přitahuje ostatní elektrony. Jedná se tedy o poměrně rigidní částice s poloměrem menším než je poloměr izolovaného atomu. V důsledku zvyšujícího se efektivního náboje jádra klesá **iontový poloměr** kationtů téhož prvku se vzrůstajícím nábojem (oxidačním stavem) a v případě shodného náboje klesá v dané periodě směrem zleva doprava. Naopak ve skupině periodické tabulky roste směrem dolů, tak jak postupně klesá efektivní náboj jádra díky odstínění vyšším počtem vnitřních elektronů.

Kladný náboj kationtů působí elektrostaticky na okolní anionty i nenabitě částice tak, že přitahuje elektrony nacházející se především v jejich valenční sféře a deformuje (polarizuje) tak elektronovou hustotu těchto částic. Elektrostatická přitažlivá interakce může být doplněna interakcí kovalentní a výsledkem je polární vazba, při níž je část valenčních elektronů sdílena mezi oběma vazebnými partnery. Polarizační síla kationtů vzrůstá s rostoucím kladným nábojem a snižující se velikostí. Čím vyšší je polarizační síla, tím více kovalentní (méně iontová) vazba vzniká, takže například vazba mezi Fe^{III} a kyslíkem je kovalentnější než obdobná vazba mezi Fe^{II} a kyslíkem.

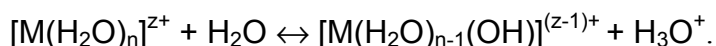
Při rozpouštění solí kationtů dochází k obklopení kationu molekulami vody a vzniku příslušného aquakomplexu



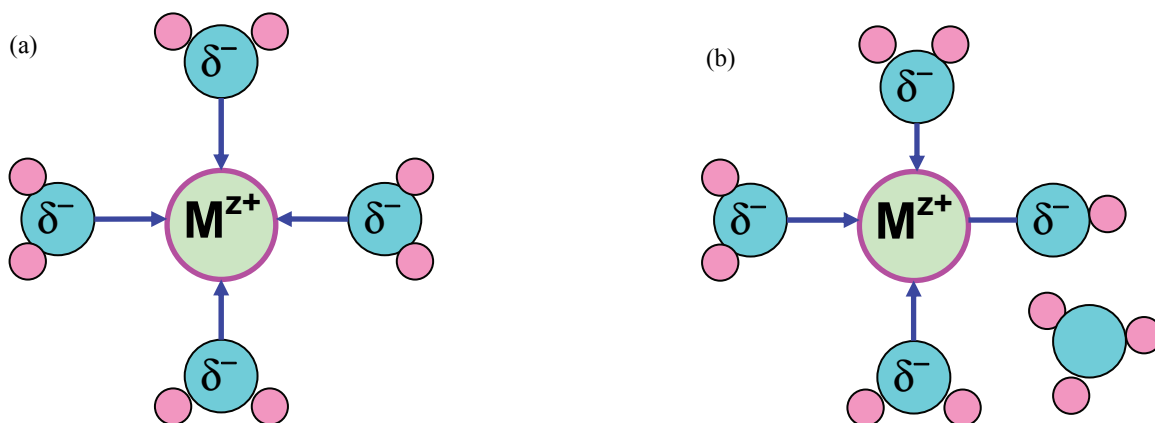
přičemž efektivní počet n molekul vody koordinujících kation závisí na jeho iontovém poloměru a může se měnit v čase. Přesto je tato takzvaná první hydratační sféra poměrně stálá a k eliminačním a adičním reakcím mezi první a dalšími hydratačními sférami dochází v relativně delších časových intervalech. Molekuly vody jsou směrem ke kationtu natočeny nevazebnými elektronovými páry lokalizovanými na kyslíku (záporný pól dipólového momentu molekuly) a vedle přitažlivé elektrostatické interakce dochází ke vzniku polární koordinačně-kovalentní vazby s využitím prázdných valenčních orbitalů kationtu. Tato vazba je tím silnější a příslušné hydratační teplo tím vyšší (zápornější), čím má daný kation větší polarizační sílu.

Při hydrataci se elektronová hustota přesouvá částečně z molekuly vody směrem ke kationu, což má za následek polarizaci vazby H-O v molekule vody a tedy zvýšení parciálního kladného náboje na atomu vodíku. Je-li polarizační síla kationtů výrazná, může dojít až

k **hydrolýze**, při níž molekula vody z druhé hydratační sféry vytvoří vazbu s atomem vodíku molekuly koordinující kation a odštěpí se hydroxoniový kation (viz obr. 4.7) :

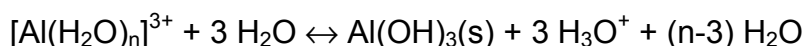


Ve vzniklém roztoku se tak zvyšuje koncentrace kationtů H_3O^+ a snižuje se hodnota pH, takže hovoříme o **kyselosti** (kyselém chování) **kationtu** M^{z+} .



Obr. 4.7 (a) Hydratace kationtu probíhající při rozpuštění soli tohoto kationtu ve vodě (vznik komplexního aquakationtu – pro názornost je uvažováno koordinační číslo $n = 4$). (b) Hydrolýza probíhající v důsledku vytvoření silné kovalentní vazby mezi kationtem a ligandem vody a odštěpení kationtu H_3O^+ .

Je-li náboj kationtu vyšší než $1+$, může hydrolýza pokračovat do vyšších stupňů, dokud není dosaženo elektroneutality příslušného aqua-hydroxido komplexu. V takovém případě dojde zpravidla k vyloučení kationtu z roztoku v podobě pevného produktu hydrolýzy, jímž je obvykle sraženina málo rozpustného hydroxidu nebo hydratovaného oxidu, například



Jelikož se jedná o rovnovážný děj, lze rovnováhu posunout jedním nebo druhým směrem změnou pH roztoku a převádět tak daný kation z hydratované do nerozpustné formy a naopak.

Je třeba poznamenat, že pojem iontů a jejich náboje je vhodné používat spíše v souvislosti s různými fyzikálními experimenty realizovanými ve vysokém vakuu, kdy se kladně či záporně nabitě atomy mohou reálně vyskytovat, nebo při popisu iontové vazby (viz část 4.3.4), která je však pouze idealizovaným reálně neexistujícím případem. V případě iontů nacházejících se v „chemickém“ prostředí včetně hydratovaných kationtů je adekvátnější používat místo náboje termín **oxidační stav** (viz kapitola 1). České **názvy kationtů** se tvoří na základě na Votočkova systému příponou charakterizující příslušný oxidační stav (I *-n*, II *-nat*, III *-it*, IV *-ičit*, V *-ečn/ičn*, VI *-ov*, VII *-ist*, VIII *-ičel*) a koncovkou *-ý*.

Kationty kovů se nacházejí v kladných oxidačních stavech, které lze odvodit z postavení daného prvku v periodické tabulce. Kationty nepřechodných kovů vždy tvoří maximální oxidační stav, který vznikne odtržením všech valenčních elektronů a stabilizací elektronové konfigurace nejbližšího nižšího vzácného plynu. Například alkalické kovy z první skupiny se výhradně nacházejí v oxidačním stavu $+I$, kovy alkalických zemin z druhé skupiny ve stavu $+II$. Kovy nacházející se v bloku *p* tvoří vedle maximálního oxidačního stavu daného číslem skupiny ještě stav s konfigurací ns^2 , který je tím stabilnější, čím leží daný prvek ve skupině níže. Tento jev se nazývá **efekt inertního elektronového páru** a souvisí s neochotou těžkých prvků (především ze 6. periody) poskytovat valenční elektrony z orbitalů $6s$ do vazby. Oxidační stavy Tl^{+I} , Pb^{+II} a Bi^{+III} jsou proto o mnoho stabilnější než příslušné vyšší

oxidační stavy, takže sloučeniny obsahující Tl^{+III} , Pb^{+IV} a Bi^{+V} jsou silnými oxidačními činidly (ochotně přecházejí do nižšího oxidačního stavu). Lehčí p-kovy se naopak nacházejí téměř výhradně ve vyšším oxidačním stavu, např. Al^{+III} , Ga^{+III} , Si^{+IV} , Ge^{+IV} . U kovů z 5. periody se mohou vyskytovat oba oxidační stavy (In^{+III}/In^{+I} , Sn^{+IV}/Sn^{+II} , Sb^{+V}/Sb^{+III}) a závisí na síle příslušného oxidačního či redukčního činidla, jaký stav se stabilizuje. Co se týče stability v roztocích, lze oxidační stavy vyšší než +III stabilizovat jen ve velmi kyselém prostředí ($pH \leq 0$), zatímco v širokém rozsahu pH jsou stabilní nerozpustné produkty hydrolyzy (PbO_2 , $SnO_2 \cdot xH_2O$, $Sb_2O_5 \cdot xH_2O$) nebo dokonce oxo- či hydroxoanionty ($[Sn(OH)_6]^{2-}$, $[Sb(OH)_6]^-$, AsO_4^{3-} , ...).

Tabulka 4.2 Oxidační stavy přechodných kovů 4. periody.

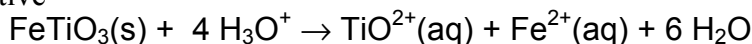
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
3	4	5	6	7	6	4	4	2	2
	3	4	3	6	3	3	2	1	
	2	3	2	4	2	2			
		2		3					
				2					

Maximální oxidační stav přechodných kovů (viz Tab. 4.2) stoupá v periodě zleva doprava až do poloviny bloku *d*, kde dosahuje maximální hodnoty +VII (Mn^{+VII} , Re^{+VII}) a poté postupně klesá až k pravému okraji bloku *d*, kde se stabilizuje elektronová konfigurace $(n-1)d^{10}$ (Zn^{+II} , Cd^{+II}). Oxidační stav +VIII pozorovaný např. u Ru^{+VIII} , Os^{+VIII} je spíše vyjimečný a vyskytuje se v některých molekulárních sloučeninách, nikoliv v roztocích či pevných látkách. Vedle maximálního oxidačního stavu se většina přechodných prvků vyskytuje i v nižších oxidačních stavech, přičemž jejich variabilita je nejvyšší právě uprostřed bloku a také v první přechodové řadě. S výjimkou organokovových komplexů dosahuje minimální oxidační stav u přechodných kovů hodnoty +II, což odpovídá poskytnutí elektronů *ns* do vazby, zatímco elektrony $(n-1)d$ zůstávají lokalizovány na atomu kovu. Hydratované kationty přechodných kovů jsou ve vodných roztocích opět stabilní pouze v nižších oxidačních stavech, obvykle +II a +III, zatímco vyšší oxidační stavy jsou realizovány převážně v podobě nerozpustných oxidů a hydroxidů (TiO_2 , $MnO_2 \cdot xH_2O$) nebo rozpustných oxoaniontů (MnO_4^- , CrO_4^{2-}). Ve velmi kyselých roztocích byla dokázána existence **oxokationtů** s kovem ve stavu +IV, +V a +VI, např. titanylu(IV) TiO^{2+} , vanadylu(V) VO_2^+ a uranylu(VI) UO_2^{2+} . Názvy oxokationtů se tvoří nehledě na oxidační stav koncovkou *-yl* připojenou k základu názvu prvku příslušného kationtu. Náboj oxokationtu se specifikuje v kulaté závorce za názvem.

Příkladem využití rozdílného acidobazického chování kationtů je výroba oxidu titaničitého, při níž se výchozí ilmenitová ruda ($FeTiO_3$) rozpouští v kyselině sírové

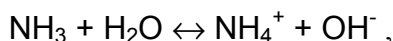


respektive



a poté se pH roztoku nastaví částečnou neutralizací tak, aby došlo k vysrážení $TiO_2(s)$, zatímco $Fe^{2+}(aq)$ zůstane v roztoku.

Dalším typem kationtů jsou kationty vznikající acidobazickou reakcí zásaditých molekulárních hydridů nekovů s vodou. Typickým příkladem je amoniak, který při rozpouštění ve vodě vykazuje zásaditou reakci (zvýšení pH roztoku)



za vzniku amoniových kationtů NH_4^+ . Jelikož je amoniak slabou bází (existuje rovnováha mezi hydratovanou formou $NH_3(aq)$ a produktem hydrolyzy $NH_4^+(aq)$), dojde při rozpouštění amoniové soli (např. krystalického chloridu amonného, NH_4Cl) částečně k opačné reakci



takže amonné soli reagují při rozpouštění kysel. Obdobně jako amoniak, i když mnohem méně výrazně, se projevuje i fosfan (PH_3) a jeho fosfoniové soli (PH_4^+).

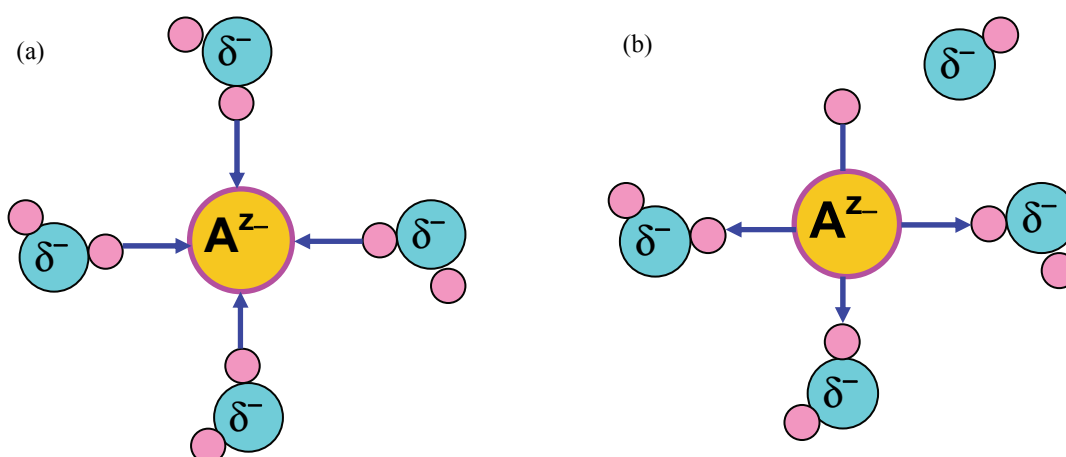
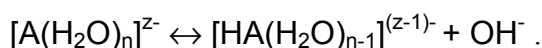
4.3.3 Jednoduché anionty a bezkyslíkaté kyseliny ve vodných roztocích

Prvky se v podobě monoatomárních aniontů nacházejí obvykle v oxidačním stavu daném doplněním elektronové konfigurace daného atomu na konfiguraci nejbližšího vyššího vzácného plynu ($ns^2 np^6$), tedy např. $\text{O}^{-\text{II}}$, $\text{S}^{-\text{II}}$, F^- , Cl^- , $\text{N}^{-\text{III}}$ apod. Jelikož je oxidační stav aniontu dán elektronovou konfigurací daného nekovu, tvoří se názvy aniontů nehledě na oxidační stav pomocí koncovky *-id* (např. N^{3-} nitrid, O^{2-} oxid, F^- fluorid).

Chování monoatomárních aniontů nekovů v roztocích je v mnohém analogické chování kationtů, pouze polarita interakce s molekulami vody při hydrataci je opačná. Jak je patrné z obr. 4.8(a), je molekula vody tvořící ligand natočena směrem k aniontu kladným pólem, tedy atomem vodíku nesoucím parciální kladný náboj. Elektrostatická interakce je opět jako v případě kationtů doprovázena přesunem náboje směrem od aniontu k molekule vody a vytvoření polární donor-akceptorové vazby. Vznikající částice je komplexní aquaanion s efektivním koordinačním číslem úměrným velikosti centrálního atomu.

Pro velikost rozpouštěcího tepla a acidobazické chování aniontů je opět podstatný jejich náboj a iontový poloměr, které souvisí s jejich polarizovatelností. **Polarizovatelnost** aniontu je tím větší, čím je větší jeho záporný náboj a čím větší je jeho iontový poloměr. Ovšem na rozdíl od kationtů, kde polarizační síla je úměrná míře kovalentní interakce s molekulou vody, u aniontů přímý vztah mezi polarizovatelností a mírou kovalentní interakce při hydrataci neexistuje. Kovalentní interakce je tím větší, čím je větší náboj, ale zároveň čím menší je poloměr aniontu. Je to dáno vzájemnou souměřitelností valenčních orbitalů vodíku a aniontu – orbital $1s$ vodíku efektivněji interaguje s menším orbitalem $2p$ fluoridového aniontu než s podstatně větším orbitalem $5p$ iodidového aniontu.

Se zvyšující se kovalentní interakcí mezi centrálním atomem nekovu a molekulami vody roste tendence k hydrolyze, která spočívá v rozštěpení koordinující se molekuly vody na proton asociovaný s centrálním atomem a hydroxidovou skupinu OH^- , která přispívá ke zvýšení hodnoty pH roztoku obsahujícího **bazický anion** (viz obr. 4.8b)



Obr. 4.8 (a) Hydratace aniontu probíhající při rozpouštění příslušné soli ve vodě (vznik komplexního aquaaniontu – pro názornost je uvažováno koordinační číslo $n = 4$). (b) Hydrolyza probíhající v důsledku vytvoření silné kovalentní vazby mezi aniontem a ligandem vody a následné odštěpení aniontu OH^- .

Typickým monoatomárním aniontem, který vykazuje zásaditou reakci při rozpouštění jeho solí, je sulfidový anion:



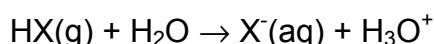
Specifickým případem hydrolyzy je reakce iontových hydridů alkalických kovů s vodou. Vytvoření kovalentní vazby mezi hydridovým aniontem a atomem vodíku molekuly vody vede ke vzniku molekulárního vodíku a hydroxidového aniontu.



V případě aniontů s vyšším nábojem (silně bazických aniontů) může hydrolyza probíhat do vyšších stupňů, přičemž konečným produktem je **molekulární hydrid** příslušného nekovu. Jelikož se jedná o rovnovážný děj, můžeme výsledný stav aniontu v roztoku ovlivňovat změnou pH roztoku. Na rozdíl od kationtů zde neexistují nerozpustné pevné produkty hydrolyzy, na druhé straně se však často ustavuje rovnováha mezi rozpuštěnou a plynnou formou finálního produktu hydrolyzy (H_2S , NH_3 , PH_3) – při snížení pH pod určitou hodnotu je vznikající hydrid nekovu tvořícího zásaditý anion vytěsněn z roztoku. Při dalším snížení pH se pak ustavuje rovnováha mezi molekulárním hydridem a jeho konjugovanou kyselinou, tedy například



Naopak hydridy acidobazicky indiferentních (neaktivních) aniontů (**halogenovodíky**) jsou dobře rozpustné ve vodě a výrazně disociují:



V zásadě se jedná o opačný děj vzhledem k hydrolyze a disociace je tím větší a daný hydrid tím kyselejší, čím je příslušný anion méně zásaditý. Z výše uvedených pravidel vyplývá, že mezi halogenidy je nejbazičtějším aniontem fluorid a nejméně bazickým jodid. **Kyselost halogenovodíků** sleduje opačný trend, takže jodovodík je nejsilnější kyselinou (nejochotněji disociuje), zatímco fluorovodík má největší tendenci k tvorbě vodíkových můstků (na molekuly vody i okolní molekuly HF) a disociuje nejméně a je nejslabší halogenovodíkovou kyselinou.

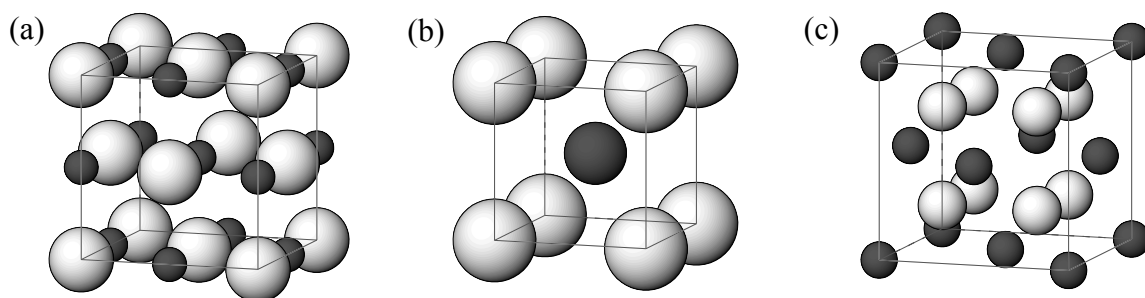
4.3.4 Iontové krystaly

Iontová vazba je idealizovaným modelem založeným na čistě elektrostatické interakci mezi kationty a anionty, které jsou v první aproximaci považovány na kladně a záporně nabitě rigidní koule. V tomto přiblížení je možné nahradit jednotlivé ionty bodovými náboji lokalizovanými v těžišti. Elektrostatická přitažlivá interakce mezi opačně nabitými bodovými náboji z_M a z_X je dána vztahem

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_M z_X e^2}{r}$$

kde e je náboj elektronu, r vzdálenost mezi ionty a ϵ_0 permitivita vakua.

Látky obsahující iontovou vazbu se však za normálních podmínek nevyskytují v podobě diatomárních molekul, ale pevných krystalických látek, v nichž je každý kation obklopen několika (obvykle šesti nebo osmi) anionty a každý anion odpovídajícím počtem kationtů. V binární sloučenině jsou koordinační čísla iontů v opačném poměru jejich stechiometrických koeficientů. Ionty jsou uspořádány do krystalové struktury, která je charakterizována **elementární buňkou**, což je základní atomární motiv umístěný do rovnoběžnostěnu (krychle, kvádr, hranol, romboedr), který se pravidelně opakuje ve třech nezávislých krystalografických směrech. Příklady třech nejběžnějších strukturních typů, v nichž krystalizují binární iontové sloučeniny jsou zobrazeny na obr. 4.9.



Obr. 4.9 Elementární buňky strukturálních typů iontových sloučenin (a) Halit (sůl kamenná) – NaCl, (b) chlorid cesný – CsCl, (c) fluorit (kazivec) – CaF₂. Kationty jsou označeny tmavě.

Krystalový **typ NaCl** je odvozen od nejtěsnějšího uspořádání aniontů (nejtěsnější uspořádání viz oddíl 4.4 – Struktura kovů), do něhož jsou do **oktaedrických dutin** včleněny menší kationty v šestičetné koordinaci. Pro větší kationty jsou výhodnější vyšší koordinací čísla, což je případ osmičetné koordinace ve strukturálním **typu CsCl**. Naopak tetraedrická čtyřčetná koordinace odpovídá malému poměru obou iontů. Tento typ koordinace se vyskytuje u např. u **CaF₂**, avšak role kationtu a aniontu jsou zde oproti NaCl vyměněny – kationty obsazují polohy nejtěsnějšího uspořádání a anionty se nacházejí v **tetraedrických dutinách**.

Jelikož elektrostatická přitažlivá i odpuzivá interakce má daleký dosah, musí se při výpočtu kohezní energie iontového krystalu uvažovat všechny páry iontů s opačným i stejným znaménkem v rámci celého krystalu. Výsledný vztah

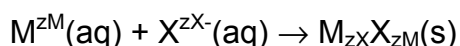
$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} M \frac{e^2}{r}$$

je formálně analogický výše uvedenému vztahu pro potenciální energii mezi dvojicí iontů, až na takzvanou **Madelungovu konstantu** M , která představuje sumu přes všechny dvojice iontů a obsahuje násobky základní vzdálenosti r mezi nejbližšími sousedy a součin nábojů v příslušném páru. Přitažlivá interakce přitom převažuje, takže výsledná energie je záporná. K této elektrostatické energii zahrnující dalekodosahové interakce mezi jednotlivými ionty aproximovanými bodovými náboji je nutno započítat reálné odpuzování elektronových obalů nejbližších sousedů (i kationty obsahují elektronové slupky vnitřních elektronů) a příspěvek polarizace iontů. Kationty totiž polarizují valenční elektrony aniontů, jejichž elektronová hustota se tak částečně přesouvá směrem ke kationtu a představuje tak kovalentní příspěvek k celkové vazebné energii.

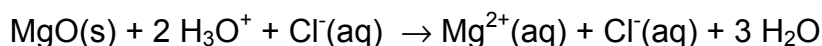
Z acidobazického hlediska můžeme většinu iontových krystalů považovat za soli kyselin nekovů a hydroxidů kovů a lze je tudíž získat **krystalizací** z roztoků, které vznikly **neutralizací** ve vodném prostředí. Jelikož kationty $M^{zM}(aq)$ a anionty $X^{zX-}(aq)$ jsou v roztoku vždy hydratovány, lze vlastní neutralizaci zapsat jednoduchou rovnicí



a k vlastnímu vzniku binární iontové sloučeniny dochází až při následné krystalizaci z roztoku



Neutralizace může mít i podobu rozpouštění pevného bazického oxidu či uhličitanu v silné kyselině, např. kyselině chlorovodíkové



Další možností získávání pevných iontových látek je jejich přímá syntéza za zvýšených teplot z elementárních kovů a příslušných molekulárních nekovů. Takto lze připravit nejen halogenidy, ale i oxidy a iontové hydridy.

Iontové sloučeniny označujeme v českém názvosloví dvojslovnými názvy, které sestávají z názvu jednoduchého anionu či oxoaniontu v nominativu následovaného názvem kationtu v genitivu. Ve vzorcích naopak kationtová část předchází části aniontové (např. chlorid sodný – NaCl).

K typickým iontovým sloučeninám patří halogenidy a hydroxidy alkalických kovů a kovů alkalických a vzácných zemin, případně též některých přechodných kovů v nižších oxidačních stavech. Halogenidy a hydroxidy alkalických kovů jsou dobře rozpustné ve vodě (kromě LiF), při rozpouštění kompletně disociují a hydratují se, hydroxidy navíc přispívají ke zvýšení bazicity vzniklého roztoku, a to tím více, čím je pevném stavu vazba iontovější. Halogenidy a hydroxidy kovů alkalických zemin a přechodných kovů vykazují mnohem menší rozpustnosti. Mnohé halogenidy kationtů s velkou polarizační silou krystalizují z roztoků jako **hydráty** ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), v jejichž krystalových strukturách jsou kationty obklopeny molekulami vody podobně jako ve vodných roztocích. Zahříváním takových hydrátů obvykle nelze získat bezvodé soli, namísto nich totiž vznikají **oxid-halogenidy**.



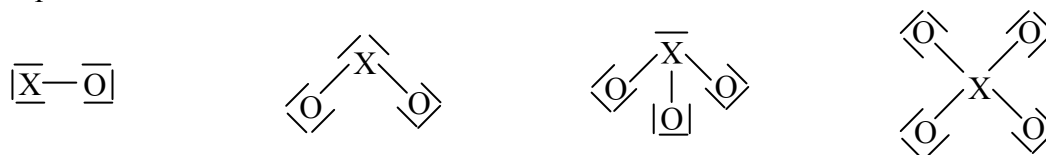
Existují i **směsné halogenidy** obsahující ve své krystalové struktuře několik kationtů, například minerál karnalit – $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ve vzorcích i názvech tohoto typu směsných sloučenin se jednotlivé kationty řadí podle oxidačních stavů (od nejnižšího) a dále podle abecedního pořadí symbolů prvků (pro daný oxidační stav). Jednotlivé kationty jsou odděleny pomlčkou a u všech kationtů kromě posledního se místo koncovky –y používá koncovka –o. Karnalit tedy pojmenujeme jako hexahydrát chloridu draselno-hořečnatého nebo chlorid draselno-hořečnatý – voda (1:6). Ve vzorcích a názvech sloučenin obsahujících několik aniontů se jednotlivé anionty opět řadí podle abecedního pořadí symbolů příslušných prvků (u oxoaniontů podle centrálního atomu) a v názvu jsou všechny uvedeny v nominativu a odděleny pomlčkou. Například $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ pojmenujeme fluorid-tris(fosforečnan) vápenatý (násobná číslovková předpona umožňuje odlišení od trifosforečnanu – $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$).

Za silně polární až iontové krystalické látky lze považovat rovněž oxidy a peroxidy elektropozitvních prvků, o nich však bude pojednáno společně s dalšími pevnými oxidy v kapitole 4.5, a dále krystaly většiny oxoaniontů, které obsahují jednoduché či hydratované kationty a polyatomární oxoanionty. Ty jsou podrobněji diskutovány v následujícím textu.

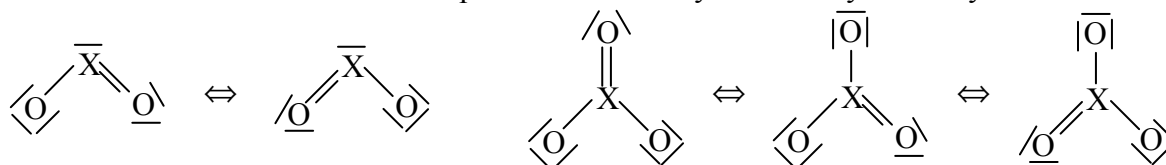
4.3.5 Oxoanionty a oxokyseliny

Oxoanionty jsou molekulární ionty tvořené centrálním atomem (CA) koordinovaným několika atomy kyslíku. Typickým centrálním atomem je relativně elektronegativní prvek nějakého nekovu (S, P, halogeny kromě F, ...), což implikuje **polárně-kovalentní charakter vazeb** uvnitř molekuly. Alternativně jím může být i prvek kovu ve vyšším oxidačním stavu ($\text{Mn}^{+\text{VII}}$, $\text{Cr}^{+\text{VI}}$, $\text{V}^{+\text{V}}$), tedy s velkou polarizační silou způsobující částečný přesun elektronové hustoty od kyslíku směrem k CA. Pro popis intramolekulárních vazeb lze tudíž ve všech případech aplikovat teorii molekulových orbitalů, jejíž základy byly podány v kapitole 1.6. Valenční orbitály *s* a *p* CA, jejichž podíl na vazbě je dán tvarem molekuly, se kombinují převážně s orbitály *2p* koncových atomů kyslíku (*s* malým přimíšením orbitalů O-2*s*) za vzniku MO delokalizovaných přes celý skelet molekuly. Obsazení MO vazebnými elektronovými páry odpovídá vytvoření **jednoduchých vazeb σ** mezi CA a jednotlivými koncovými atomy, které mohou být doplněny **slabšími interakcemi typu π** s řádem vazby menším než jedna. Atomy kyslíku a v některých případech i CA navíc nesou nevazebné elektronové páry. Rozložení valenčních elektronů dobře vystihují **elektronové vzorce**, jejichž postup vytváření byl vyložen v oddíle 4.2 na elektroneutrálních molekulách nekovů.

Oxoaniontům se stechiometrií XO^- (ClO^-), XO_2^- (ClO_2^-), XO_3^{2-} (ClO_3^- , SO_3^{2-}), a XO_4^{2-} (ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) kde X představuje CA, odpovídají následující elektronové vzorce splňující oktetové pravidlo:



V případě některých molekul se stechiometrií XO_2^- (NO_2^-) a XO_3^{2-} (NO_3^- , CO_3^{2-}) je pro dosažení oktetu nutná přítomnost násobné vazby směřující od CA. V obou případech však existuje několik ekvivalentních rezonančních struktur, v nichž je násobná vazba „lokalizována“ mezi CA a dvěma respektive třemi různými koncovými atomy.



Reálná situace však odpovídá **delokalizaci** (rovnoměrnému rozložení) **vazebného páru π** mezi všemi třemi respektive čtyřmi atomy v molekule, takže efektivní řád vazby mezi CA a každým atomem kyslíku je $1\frac{1}{2}$ respektive $1\frac{1}{3}$.

Charakteristická koordinační čísla oxoaniontů jsou obvykle o jedna až dvě nižší, než je maximální koordinační číslo dané v podstatě velikostí daného CA. Maximální číslo je IV pro prvky 2. periody, VI pro prvky 3. a 4. periody VII až VIII pro prvky 5. a 6. periody. Typická koordinační čísla oxoaniontů prvků z příslušných period jsou tedy **III, IV a VI**. Jestliže je na CA navíc nevazebný elektronový pár, snižuje se koordinační číslo ještě o jedničku. Srovnáme-li například prvky 15. skupiny v oxidačním stavu V, mají dusičnany stechiometrii NO_3^- , fosforečnany PO_4^{3-} , arseničnany AsO_4^{3-} , zatímco antimoničnany obsahují buď hydroxoanionty $[Sb(OH)_6]^-$ nebo jsou v pevném stavu tvořeny sítěmi vzájemně propojených oktaedrů opět s šestičetnou koordinací. Obdobně prvky 16. skupiny v oxidačním stavu VI tvoří SO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , ale $[TeO_2(OH)_4]^{2-}$. Oproti tomu dusitany NO_2^- a siřičitany SO_3^{2-} mají na CA jeden nevazebný pár a koordinační číslo se tudíž snižuje o jedničku. Výjimkou je fosfor ve fosforitanech HPO_3^{2-} a fosfornanech $H_2PO_2^-$, který natolik preferuje čtyřčetnou koordinaci před stabilizací volného elektronového páru, že je koordinován třemi resp. dvěma atomy kyslíku a jedním resp. dvěma nekyselými (hybridovými, neodštěpitelnými) atomy vodíku



Tvary molekul oxoaniontů lze až na výše uvedené výjimky odvodit z jejich charakteristických koordinačních čísel a elektronových vzorců na základě metody VSEPR nastíněné v oddíle 4.2. Typické tvary odpovídající výše uvedeným elektronovým vzorcům jsou lineární pro XO^- , lomený pro XO_2^- , rovnostranný trojúhelník pro XO_3^{2-} a tetraedr pro XO_4^{2-} .

Názvosloví oxoaniontů vychází ze základu odvozeného od názvu prvku CA, přípony charakterizující příslušný oxidační stav CA, koncovky *-an* a případně další koncovky *-ový*, hovoříme-li o „izolovaném aniontu“. Například $NaNO_3$ pojmenujeme jako *dus + ičn + an = dusičnan sodný* respektive NO_3^- jako *anion dusičnanový*. Je-li počet koordinujících kyslíkových atomů nejednoznačný, předřadíme vlastnímu názvu jejich počet specifikovaný jednoduchou číslovkovou předponou a názvem *-oxo-* (nebo *-oxido-*). Například anion *tetraoxofosforečnanový*, PO_4^{3-} . Alternativně můžeme za název zařadit náboj aniontu resp.

specifikovat počet kationtů: anion fosforečnanový(3-) resp. fosforečnan trisodný, Na_3PO_4 . Obsahuje-li anion skupinu -OH s odštěpitelným atomem vodíku, jedná se o hydrogenoxoanion, například anion *hydrogensíranový* HSO_4^- nebo *dihydrogenfosforečnanový* H_2PO_4^- .

Oxoanionty jsou buď součástí iontových krystalů, nebo se nacházejí ve vodných roztocích. Jelikož kyslík má druhou nejvyšší elektronegativitu, nese jako součást oxoaniontu parciální záporný náboj a jeho nevazebné elektronové páry představují nukleofilní centra pro interakci s okolními částicemi. V iontových krystalech se kyslík váže silně polární až iontovou vazbou na kationty nebo, v případě hydrátů, vodíkovou vazbou na molekuly krystalové vody. Vodíková vazba je přítomna i ve vodných roztocích, kde dochází podobně jako u jednoduchých aniontů k **hydrataci** (obklopení molekulami vody s donor-akceptorovou vazbou mezi kyslíkem oxoaniontu a vodíkem molekuly vody) a v některých případech i k **hydrolýze**. Hydratace je silně exotermický děj a velikost hydratační entalpie jakož i tendence k hydrolýze jsou ovlivněny nábojem oxoaniontu, počtem koordinujících atomů kyslíku a elektronegativitou CA. Čím vyšší záporný náboj, nižší koordinací číslo a nižší elektronegativita CA, tím vyšší parciální záporný náboj se generuje na koncových atomech kyslíku a tím pevnější donor-akceptorová vazba s molekulami vody vzniká. Je-li tato interakce velmi silná, dojde k silné polarizaci uvnitř molekuly vody (mezi kyslíkem a můstkovým atomem vodíku) a k odštěpení hydroxidového aniontu. Zároveň vzniká **hydrogenoxoanion** a v posledním stupni hydrolýzy příslušná **oxokyselina**.

Zásaditá reakce (**bazicita**) **oxoaniontů** tedy stoupá s jejich stoupající tendencí k hydrolýze. Největší je vliv náboje aniontu. Srovnáme-li například bazicitu aniontů XO_4^{z-} , je nejbazičtější PO_4^{3-} , velmi málo bazický je SO_4^{2-} a zcela acidobazicky indiferentní je ClO_4^- . Jelikož **síla (kyselost, acidita) oxokyselin** se vyjadřuje jako tendence k disociaci (odštěpení protonu H^+ vázaného na kyslíku resp. interakci s molekulou vody za vzniku hydroxoniového kationtu H_3O^+), je nepřímě úměrná bazicitě k nim konjugovaných zásad – oxoaniontů nebo hydrogenoxoniontů. Nejsilnější z kyselin konjugovaných k výše uvedeným aniontům je tudíž kyselina chloristá (HClO_4), velmi silná je kyselina sírová (H_2SO_4) a nejslabší je kyselina trihydrogenfosforečná (H_3PO_4). U kyselin s různou sytností, jako je tomu ve výše uvedené řadě, lze rozdílnou sílu interpretovat i jako důsledek odlišného poměru skupin -OH s odštěpitelným atomem vodíku vzhledem k celkovému počtu atomů kyslíku. Koncové atomy kyslíku totiž indukčním efektem přitahují elektrony přes CA a polarizují tak vazbu O-H, která tak jeví vyšší tendenci k disociaci. Nepřekvapí tedy, že kyselina trihydrogenboritá H_3BO_3 , která obsahuje tři skupiny -OH a žádný koncový atom kyslíku je velmi slabou kyselinou.

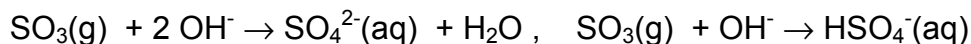
Druhým rozhodujícím faktorem pro bazicitu oxoaniontů a aciditu oxokyselin je počet koordinujících atomů kyslíku. V řadě oxoaniontů chloru roste bazicita od nebazického chloristanu ClO_4^- až k středně silně bazickému chlornanu ClO_2^- , zatímco síla příslušných konjugovaných kyselin roste v opačném pořadí od slabé kyseliny chlorné HClO k velmi silné kyselině chloristé HClO_4 . Poněkud méně výrazný je vliv elektronegativity CA, přesto jej lze doložit například srovnáním aniontu síranového SO_4^{2-} s více bazickým aniontem selenanovým SeO_4^{2-} , v němž méně elektronegativní atom selenu způsobuje vyšší parciální záporný náboj na koncových atomech kyslíku, zatímco kyselina sírová je o něco silnější než kyselina selenová (více elektronegativní síra více polarizuje vazby O-H).

Názvy oxokyselin se tvoří podobně jako v případě oxoaniontů ze základu odvozeného od názvu prvku CA, přípony charakterizující příslušný oxidační stav CA a koncovky -á. Například HNO_3 je kyselina *dus + ičn + á = dusičná*. Je-li počet atomů vodíku respektive počet atomů kyslíku nejednoznačný, můžeme specifikovat buď počet atomů vodíku jednoduchou číslovkovou předponou a slovem *hydrogen-* nebo počet atomů kyslíku opět číslovkovou předponou a slovem *oxo-* předřazených vlastnímu názvu kyseliny. Například H_3PO_4 pojmenujeme jako kyselinu *trihydrogenfosforečnou* nebo kyselinu *tetraoxo-fosforečnou*.

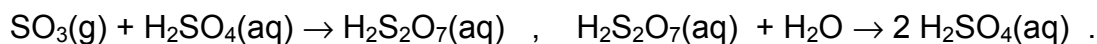
Oxokyseliny a oxoanionty obecně vznikají **reakcí kyselých** molekulárních (oddíl 4.2) nebo krystalických (oddíl 4.5) **oxidů s vodou** respektive zásaditými vodnými roztoky. Tyto oxidy obsahují elektrofilní centra buď s vazbami π nebo s rozšířenou valenční sférou či vysokým parciálním kladným nábojem na CA, na která se ochotně vážou nevazebnými elektronovými páry nukleofilní atomy kyslíku z molekul vody či hydroxidových iontů. Například reakcí oxidu sírového s vodou vzniká kyselina sírová



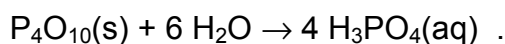
zatímco při zavádění oxidu sírového do alkalického roztoku vnikají podle pH roztoku buď sírany nebo hydrogensírany



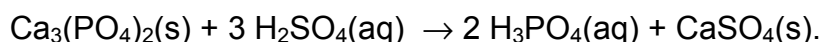
Poznamenejme, že při rozpouštění SO_3 ve vodě se uvolňuje velké množství tepla, takže standardní hydrolýza vede ke vzniku aerosolu kyseliny sírové. Při **průmyslové výrobě H_2SO_4** se proto posupuje tak, že se SO_3 zavádí do koncentrované kyseliny sírové za vzniku tzv. olea obsahujícího převážně kyselinu disírovou, která se následně ředí vodou:



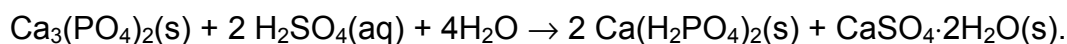
Obdobně čistá kyselina trihydrogenfosforečná používaná v potravinářském průmyslu se vyrábí hydrolýzou pevného oxidu fosforečného vzniklého při oxidaci bílého fosforu:



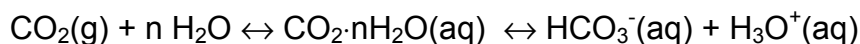
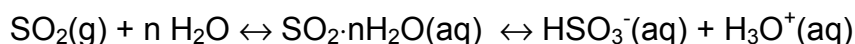
Oproti tomu technická kyselina fosforečná se vyrábí rozpouštěním fosforečnanu vápenatého v kyselině sírové



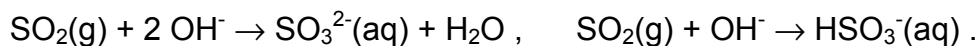
Jestliže se použije menší množství kyseliny, vzniká nejběžnější fosforečnanové hnojivo superfosfát, což je směs dihydrogenfosforečnanu a síranu vápenatého



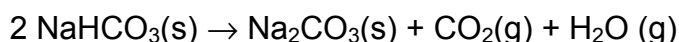
Některé molekulární oxidy jako například oxid uhličitý či oxid siřičitý reagují sice s vodou kyselé, avšak nevytvářejí příslušné oxokyseliny. Jedná se spíše o rovnováhu mezi plynným oxidem a jeho rozpuštěnou formou – „hydrátem“, z něhož pouze malá část disociuje



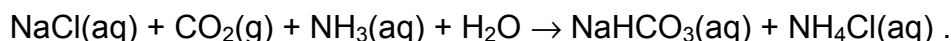
Teprve při zavádění těchto oxidů do alkalických roztoků vznikají příslušné oxoanionty resp. hydrogenoxoanionty



Z technického hlediska je významný uhličitán sodný (soda), který se získává tepelným rozkladem hydrogenuhličitanu sodného



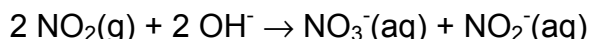
Hydrogenuhličitan sodný se vyrábí Solvayovým postupem



Významná je reakce probíhající při zahřívání vody obsahující vápník rozpuštěný v podobě hydrogenuhličitanu vápenatého, který přechází na nerozpustný uhličitán vápenatý (sráží se vodní kámen)



Některé oxidy nekovů nejsou přímo anhydridy kyselin, avšak ve vodných roztocích disproportionují na oxoanionty. Zaváděním oxidu dusičitého do alkalického roztoku vzniká ekvimolární směs dusičnanu a dusitanu

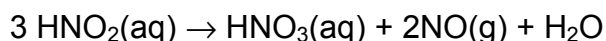


stejně jako oxid chloričitý disproportionuje na chlorečnany a chloritany.

Rozpouštění dimerního oxidu dusičitého ve vodě je jedním s technologických stupňů **výroby kyseliny dusičné**. V kyselém prostředí se kyselina dusitá vzniklá disproportionací



rozkládá podle rovnice



Při použití chrom-niklového katalyzátoru reaguje směs NO_2 s kyslíkem a vodou přímo na kyselinu dusičnou. Samotný oxid dusnatý je v podstatě acidobazicky indiferentní, avšak jeho ekvimolární směs s NO_2 zaváděná do alkalického roztoku poskytuje roztok dusitanu



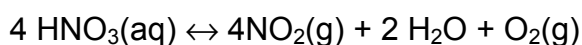
Kyselina dusičná je výchozí surovinou pro řadu dalších chemických výrob, mimo jiné **průmyslových dusičnanových hnojiv** (ledků) jako např. NaNO_3 (chilský ledek), KNO_3 (draselný ledek), NH_4NO_3 (amonný ledek), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (vápený ledek). Dusičnany vznikají rozpouštěním bazických oxidů, uhličitánů nebo hydroxidů v kyselině dusičné.

Na rozdíl od oxidu dusičitého oxid chloričitý v kyselém až neutrálním prostředí nedisproportionuje, nýbrž tvoří stabilní hydrát $\text{ClO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Většina oxoaniontů podléhá při působení vhodných činidel oxidačním či redukčním reakcím. Je zajímavé, že nejvyšší oxidační stavy mnohých oxoaniontů jsou relativně stabilní, a to především v neutrálních až zásaditých vodných roztocích. To je případ síranů, fosforečnanů, uhličitánů a částečně i dusičnanů a chloristanů. Pevné dusičnany, chlorečnany a chloristany se však při zahřívání rozkládají za uvolnění kyslíku, často i explozivně.

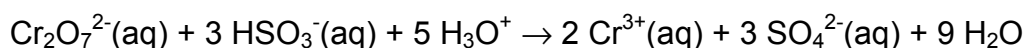


V kyselém prostředí působí kyselina dusičná a koncentrovaná kyselina sírová oxidačně (viz rozpouštění kovové mědi v HNO_3 , oddíl 4.4) a sama kyselina dusičná se na světle (fotochemicky) samovolně rozkládá

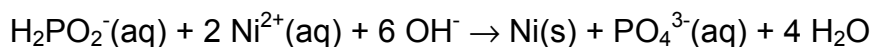


Oxid dusičitý zůstává částečně rozpuštěn v roztoku a je příčinou žlutého až oranžového zabarvení kyseliny (čistá HNO_3 je bezbarvá).

Oproti maximálním oxidačním stavům působí oxoanionty s CA nekovů v nižším oxidačním stavu často redukčně. Typickým příkladem jsou siřičitany, které například redukují dichromany na soli chromité

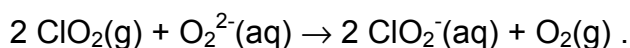


nebo fosforany, pomocí nichž lze chemicky pokovovat povrchy

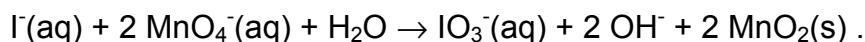


Redoxními procesy vzniká i většina oxoaniontů halogenů. V oddíle 4.1 jsme se seznámili s disproportionační reakcí elementárního chloru v alkalických roztocích na chloridy a chlornany resp. chlorečnany. Obdobné reakce probíhají i v případě Br_2 a I_2 . Chlornany jsou

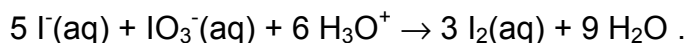
významnými oxidačními, desinfekčními a bělicími činidly. Chloritany se nejnadhěji připraví reakcí oxidu chloričitého s peroxidy



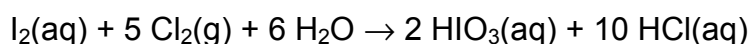
Jodičnany lze získat z jodidů oxidací manganistanem



Není-li výchozí jodid kompletně zreagovaný, dochází při neutralizaci reakční směsi k synproporcionaci

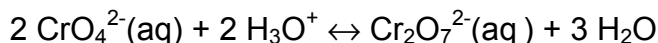


Kyselinu jodičnou získáme oxidací jodu chlorem nebo kyselinou dusičnou



Chloristany vznikají buď opatrnou disproporcionací chlorečnanů nebo elektrochemicky, jodistnany oxidací jodičnanů chlorem a bromistany oxidací bromičnanů fluorem v alkalickém prostředí.

Oxoanionty přechodných kovů jsou typické vysokými oxidačními stavy CA. Oxoanionty přechodných kovů první řady působí obvykle jako silná oxidační činidla. Typickým příkladem jsou chromany CrO_4^{2-} resp. dichromany $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (viz výše jejich redukce siřičitany) nebo manganistany MnO_4^- (viz příprava elementárního chloru z HCl nebo kyslíku z H_2O_2 v oddíle 4.1). Oproti tomu molybdenany, wolframany, niobičnany a další oxoanionty prvků druhé a třetí řady přechodných kovů jsou velmi stabilní. Jednoduché oxoanionty se stabilizují spíše v zásaditém prostředí, zatímco při nižších hodnotách pH probíhá jejich kondenzace na **polyanionty**, např.



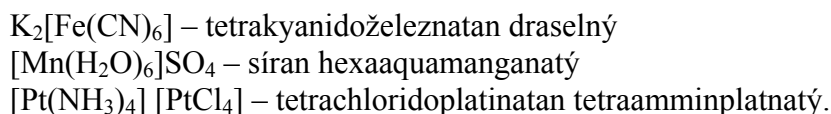
Na oxoanionty přechodných kovů, jakož i na hydroxoanionty amfoterních kovů, lze v podstatě pohlížet jako na koordinační sloučeniny, které jsou stručně popsány v následující části.

4.3.6 Koordinační sloučeniny

Pod pojmem koordinační sloučeniny rozumíme sloučeniny obsahující kationty, anionty nebo elektroneutrální molekuly nazývané též **komplexy** nebo **koordinační částice** tvořené **centrálním atomem** (CA) obklopeným několika **ligandy**. Ligandy jsou buď anionty nebo elektroneutrální molekuly disponující **nukleofilními centry**, tedy atomy s nevazebnými elektronovými páry schopnými vytvářet **donor-akceptorové vazby** s **elektrofilními kationty** nebo **atomy kovů** s částečně zaplněnými podslupkami. Za komplexní částice lze tudíž považovat mimo jiné aqua-komplexy kationtů s ligandy tvořenými molekulami vody (4.3.2), hydroxoanionty amfoterních kovů či oxoanionty přechodných kovů (4.3.5).

Vzorce komplexních částic se zapisují do hranatých závorek s pravým horním indexem označujícím náboj. Jako první zleva je symbol CA následovaný vzorci ligandů v abecedním pořadí jejich názvů. Víceatomové ligandy se umísťují do kulatých závorek. V **názvech** jsou naopak ligandy (ve stejném pořadí jako ve vzorci) před názvem CA. Stechiometrie ligandu je vyjádřena buď jednoduchou číslovkovou předponou (jednoatomové aniontové ligandy, H_2O , NH_3 , CO , CN^-) nebo násobnou číslovkovou předponou (oxoanionty, organické ligandy). Název CA je tvořen ze základu odvozeného od názvu prvku a přípony

charakterizující příslušný oxidační stav CA. Následuje koncovka *-ý* v případě komplexních kationtů a elektroneutrálních komplexů respektive koncovka *-an* nebo *-anový* v případě komplexních aniontů. Například:



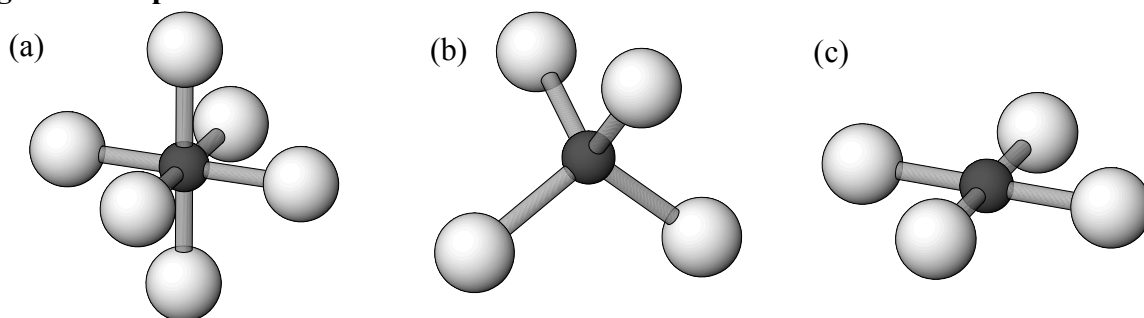
Názvy ligandů vycházejí na rozdíl od klasického anorganického názvosloví z anglické nomenklatury. Jednoduché aniontové ligandy mají koncovku *-ido*, oxoanionty *-ato* (CA ve vyšším oxidačním stavu) nebo *-ito* (CA ve nižším oxidačním stavu):

H_2O – aqua	NH_3 – ammin	CO – karbonyl	NO – nitrosyl
X^- – halogenido	O^{2-} – oxido	OH^- – hydroxido	O_2^{2-} – peroxido
CN^- – kyanido	S^{2-} – sulfido, thio	NH_2^- – amido	SCN^- – thiokyanato
SO_4^{2-} – sulfato	SO_3^{2-} – sulfito	NO_3^- – nitrato	NO_2^- – nitrato, nitro
CO_3^{2-} – karbonato	$C_2O_4^{2-}$ – oxalato	PO_4^{3-} – fosfato	CH_3COO^- – acetato
$C_2H_4(NH_2)_2$ – en, etylendiamin	$C_2H_4(N(COO)_2)_2^{4-}$ – edta	$C_5H_5^-$ – cyklopentadienyl	C_6H_6 – benzen

Oblast ligandů obklopujících CA představuje takzvanou **koordinační sféru**. Nejčastějšími koordinačními čísly vyskytujícími se v komplexních částicích jsou čísla 6 odpovídající tvaru **oktaedru** a 4 realizované buď v podobě **tetraedru** nebo **čtverce** (obr. 4.9). Čtvercová koordinace představuje hlavní rozdíl ve stereochemii komplexních částic přechodných kovů oproti molekulám nepřechodných prvků, jejichž tvary jsou popisovány metodou VSEPR (oddíl 4.2). Tetraedrická koordinace je typická pro komplexy s CA v konfiguraci d^5 a d^{10} , zatímco pro čtvercové komplexy je charakteristická konfigurace d^8 .

Donor-akceptorová neboli koordinačně kovalentní vazba přítomná v koordinačních sloučeninách je v podstatě klasická polárně-kovalentní vazba, která vzniká jako výsledek reakce centrálního atomu jako elektrofilní částice (akceptoru elektronového páru, Lewisovy kyseliny) a ligandů coby nukleofilních částic (donorů elektronových párů, Lewisových bází).

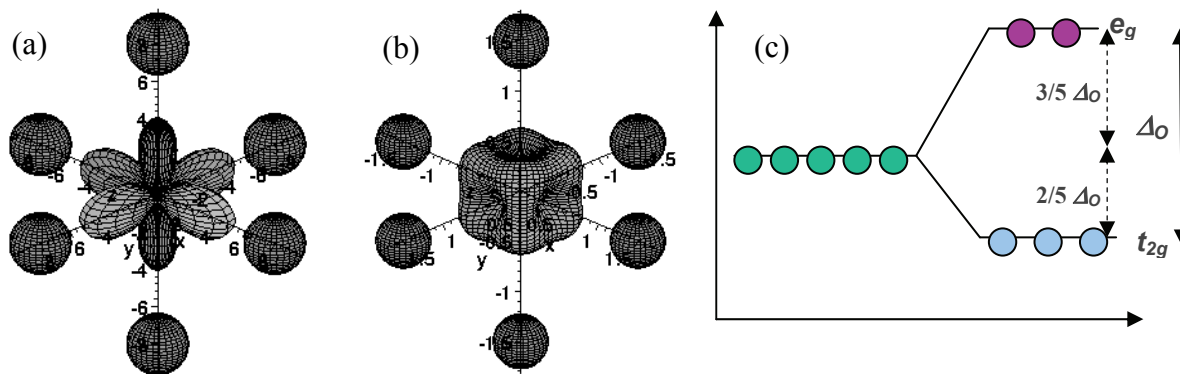
Pro popis vazby v koordinačních sloučeninách lze použít teorii molekulových orbitalů nastíněnou v oddílu 1.5 a označovanou v tomto konkrétním případě jako kvantová **teorie ligandového pole**.



Obr. 4.9 Základní tvary komplexních částic: (a) oktaedr (b) tetraedr a (c) čtverec .

Ke konstrukci molekulových orbitalů se použijí valenční atomové orbitály CA ns , np a $(n-1)d$ (je-li CA přechodným kovem) a valenční orbitály s a p donorových atomů ligandů. Základní vazba typu σ je v některých případech doplněna vazbou typu π .

Vedle teorie MO je na popis elektronových stavů v komplexních částicích často aplikována elektrostatická teorie ligandového pole označovaná též v literatuře jako **teorie krystalového pole**. Přestože se jedná o velmi hrubou aproximaci, neboť uvažuje pouze atomové orbitály CA, jejichž energie jsou ovlivněny elektrostatickým působením okolních ligandů, kvalitativně dospívá ke stejným výsledkům jako sofistikovanější kvantový popis pomocí MO. Hlavním důsledkem působení ligandů je rozštěpení původně 5x degenerovaných hladin orbitalů d (5 orbitalů se stejnou energií) CA. Důvodem rozštěpení hladin d je odlišné odpuzivé působení ligandů, které mají buď přímo záporný náboj nebo jsou natočeny směrem k CA atomem nesoucím parciální záporný náboj, na záporně nabitě elektrony obsazující orbitály d CA.



Obr. 4.10 Elektronová hustota orbitalů e_g (součet el. hustoty orbitalů $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2}) (a) a t_{2g} (součet el. hustoty orbitalů d_{xy} , d_{xz} a d_{yz}) (b) a rozštěpení Δ_o odpovídajících elektronových hladin v poli s oktaedrickou symetrií.

Například v oktaedrických komplexech se ligandy nacházejí ve směru maximální elektronové hustoty orbitalů $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} (označovaných jako e_g), takže dochází k většímu odpuzování mezi elektrony v těchto orbitalech a ligandy. Orbitály e_g mají tudíž vyšší energii než orbitály d_{xy} , d_{xz} a d_{yz} (označované jako t_{2g}), jejichž maximální elektronová hustota směřuje do oblastí mezi ligandy (obr. 4.10). V komplexech s tetraedrickou symetrií nastává opačné rozštěpení – orbitály e mají nižší energii, zatímco orbitály t_2 jsou vůči nim destabilizovány větším odpuzováním v nich umístěných elektronů a záporných ligandů. Elektrostatická teorie však nedokáže objasnit vliv přídavné vazby π na velikost energie rozštěpení Δ_o .

Rozštěpení energetických hladin orbitalů d CA přechodného prvku má vliv na **magnetické a optické** vlastnosti koordinačních sloučenin i na jejich reaktivitu. Silné ligandy typu CO či CN^- způsobují velké rozštěpení Δ , takže výstavbový princip platí zvláště pro trojici orbitalů t_{2g} a zvláště pro dvojici e_g . Elektrony se tedy snaží nejprve kompletně obsadit sadu orbitalů se stejnou energií a symetrií až do kompletního spárování a teprve potom obsazují výše položené hladiny. Vznikají tak takzvané **nízkospinové komplexy** s nízkým nebo nulovým magnetickým momentem. Oproti tomu slabé ligandy typu vody, halogenidů apod. způsobují jen malé rozštěpení a Hundovo pravidlo platí pro celou pětiličku orbitalů d bez ohledu na jejich rozdílnou energii. Důvodem je energie odpuzování dvou elektronů obsazujících stejný orbital, která převyšuje hodnotu rozštěpení. Výsledkem jsou **vysokospinové komplexy** s vyšším magnetickým momentem a hodnotou magnetické susceptibility. Síla ligandů stoupá zleva doprava v následující **spektrochemické řadě**:

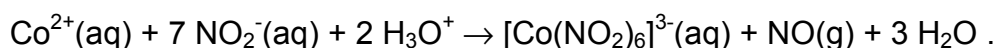


Při dopadu světla (elektromagnetického záření ve viditelné oblasti) na roztoky či krystaly koordinačních sloučenin, může dojít k excitaci elektronů z níže ležících hladin d do

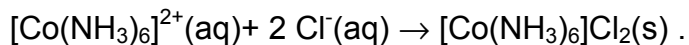
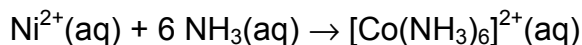
hladin s vyšší energií a absorpci elektromagnetického záření o příslušné vlnové délce. Pokud se dopadající světlo skládá s celého spektra vlnových délek, vidíme pouze tu část spektra, která nebyla absorbována. Výsledkem je tedy charakteristický **barevný efekt** typický právě pro komplexní sloučeniny, jelikož velikost rozštěpení jejich energetických hladin orbitalů d spadá ve většině případů právě do oblasti energií viditelného elektromagnetického záření.

Většina **reakcí koordinačních sloučenin** probíhá v roztocích, z nichž jsou pak izolovány krystalizací jako čisté látky. V roztocích mohou probíhat výměnné reakce mezi první koordinační sférou a ostatními částicemi přítomnými v roztoku. Výsledný stav je ovlivněn jednak **termodynamickou stabilitou** jednotlivých částic, jednak **kinetickými faktory**. Oba faktory závisí mimo jiné na velikosti rozštěpení energetických hladin a příslušné elektronové konfiguraci CA. Z kinetického hlediska rozlišujeme komplexy **inertní** se stabilními elektronovými konfiguracemi (jako např. konfigurace $t_{2g}^3 e_g^0$ nebo $t_{2g}^6 e_g^0$ se zcela nebo z poloviny zaplněnými orbitaly t_{2g}) a komplexy **labilní**. V prvních probíhají výměnné reakce velice pomalu a k dosažení rovnováhy je obvykle zapotřebí překonat kinetickou bariéru například zahříváním reakční směsi.

Alternativně můžeme vycházet z labilního komplexu a paralelně s výměnnou reakcí provést změnu oxidačního stavu na inertní konfiguraci. Jako příklad uveďme přípravu hexanitritokobaltitanu (inertní konfigurace $t_{2g}^6 e_g^0$) z kobaltnaté soli (labilní konfigurace $t_{2g}^5 e_g^2$):



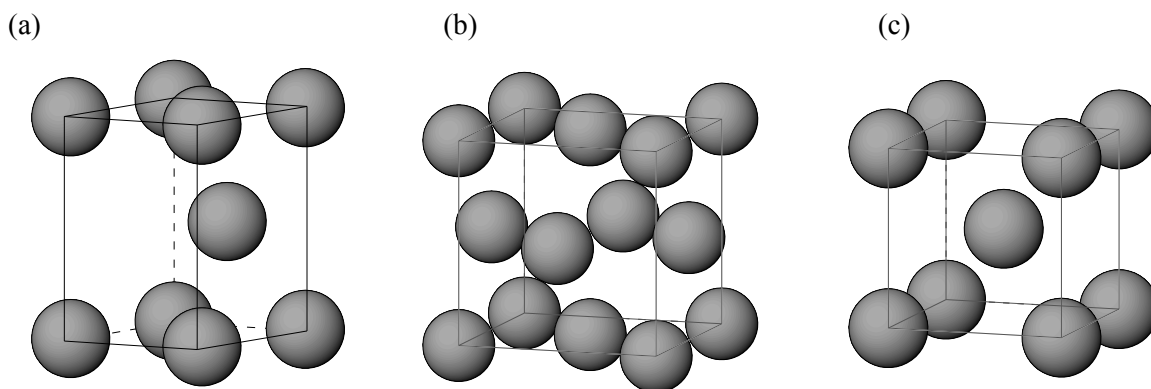
V případě bazických ligandů (NH_3 , etylendiamin) je třeba dávat pozor, aby místo vzniku komplexní sloučeniny nedošlo k vysrážení hydroxidu příslušného kationtu. Například při přípravě chloridu hexaamminikobaltnatého vzniká při nižších koncentracích NH_3 v roztoku sraženina $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a teprve ze silně amoniakálního roztoku lze izolovat požadovanou sloučeninu



4.4 Elementární kovy a slitiny

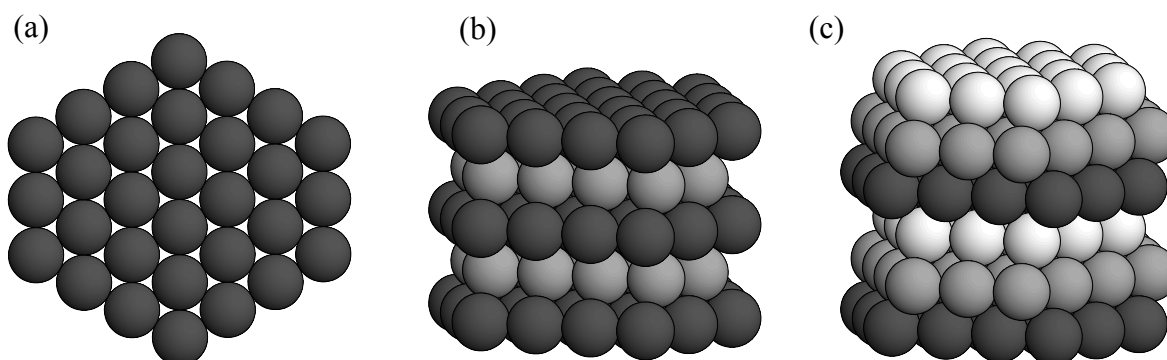
Chemická vazba a struktura

Většina prvků periodické soustavy se v elementárním stavu vyskytuje v podobě kovů. V rámci bloku hlavních skupin (prvky bloku *s* a *p*) se jedná o prvky situované v levé dolní části tabulky vykazující relativně nízké hodnoty ionizačních energií a elektronových afinit. Mezi blok *s* a *p* jsou však navíc včleněny skupiny přechodných (blok *d*) a vnitřně přechodných prvků (blok *f*), které rovněž vykazují charakteristické vlastnosti kovů. Je to dáno povahou valenčních elektronů $(n-1)d$ resp. $(n-2)f$, které jsou díky menšímu odstínění více přitaženy k atomovému jádru, takže chemické chování je převážně určeno valenčními elektrony *ns*. Ty jsou naopak díky přítomnosti elektronů $(n-1)d$ resp. $(n-2)f$ odstíněny velmi dobře, což je příčinou nízkých ionizačních potenciálů charakteristických pro kovy.



Obr. 4.11 Elementární buňky základních struktur kovů odpovídajících (a) nejtěsnějšímu hexagonálnímu, (b) nejtěsnějšímu kubickému uspořádání a (c) tělesově centované kubické krystalové mříži.

Všechny kovy se kromě kapalné rtuti (a pravděpodobně velmi nestálého francie) nacházejí za normálních podmínek v podobě krystalických pevných látek. Díky povaze chemické vazby (viz níže) preferují uspořádání do co nejtěsnějšího uspořádání s vysokými koordinačními čísly. Na základě čistě geometrických úvah lze odvodit dva typy **nejtěsnějšího uspořádání** s **hexagonální** (obr. 4.11a, úhel mezi dvěma osami základny je 120°) a **kubickou** tak, aby každá následující řada byla posunuta o polovinu vzdálenosti mezi nejbližšími sousedy v dané řadě a těsně k ní přiléhala. Vytváří se tak síť rovnostranných trojúhelníků, přičemž každý atom má v dané rovině šest nejbližších sousedů (obr. 4.12a).



Obr. 4.12 Nejtěsnější uspořádání koulí (atomů, iontů) v rovině (a) a v prostoru se sekvencí vrstev -A-B-A-B- (b) a -A-B-C-A-B-C- (c) (A-tmavě, B-šedě, C-světle).

Jestliže takto nejtěsněji uspořádané vrstvy řadíme nad sebe v třetím kolmém směru, existují dvě možné sekvence, jimiž lze docílit nejtěsnějšího uspořádání v prostoru: -A-B-A-B- kde každá třetí vrstva leží v zákrytu s první (obr. 4.12b), a -A-B-C-A-B-C-, kde každá čtvrtá vrstva leží v zákrytu s první (4.12c).

Příslušné struktury na obr. 4.11 jsou vyjádřeny pomocí elementární buňky, což je základní motiv, který se u ideálního krystalu opakuje do nekonečna ve všech třech krystalografických směrech. Elementární buňka na obr. 4.11a odpovídá uspořádání na obr. 4.12b, struktura na obr. 4.11b odpovídá obr. 4.12c (směr řazení vrstev podél tělesové úhlopříčky krychle). V obou případech nejtěsnějšího uspořádání je každý atom obklopen dvanácti nejbližšími sousedy (koordinační číslo 12). Typickými představiteli kovů krystalizujících v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání jsou Mg, Zn a Co, v nejtěsnějším kubickém uspořádání pak krystalizují například Cu, Au, Ni a Al. Vedle těchto dvou typů nejtěsnějšího uspořádání existuje ještě třetí velmi často se vyskytující kubické uspořádání s o něco menším stupněm zaplnění prostoru znázorněné na obr. 4.11c, v němž se vyskytují mimo jiné W, Fe, Na či Ba. Jestliže se v periodické tabulce přibližujeme k diagonále oddělující kovy

od nekovů, která přibližně půlí blok p-prvků, stabilizují se otevřenější struktury s nižšími koordinačními čísly a směrovými kovalentními vazbami. Typickým představitelem je diamantová struktura (viz obr. 4.1), v níž krystalizují Si, Ge a α -Sn, nebo vrstevnaté struktury As, Sb a Bi.

Vedle čistých kovů existují **slitiny**, které vznikají smícháním dvou či více čistých kovů a jejich reakcí za vhodných podmínek (obvykle za vysokých teplot v inertní atmosféře či ve vakuu zamezující oxidaci). Pojem slitina je však poměrně obecný a zahrnuje tři základní formy uspořádání vzhledem ke strukturám původních prvků. Pokud jsou v daném binárním systému oba kovy relativně podobné co se týče atomových poloměrů a vazebných vlastností, vytvářejí **primární substituční tuhé roztoky**, které mají stejnou krystalovou strukturu jako stavební prvky a vznikají náhodným mísením atomů obou prvků v rámci jedné krystalografické polohy (atom jednoho prvku je v dané poloze nahrazen atomem jiného prvku). Poměrně vzácně však nastává případ, že k mísení dochází v celém koncentračním rozsahu (příkladem je systém Cu-Au). Jestliže každý z konstituentů krystalizuje v odlišné krystalové struktuře nebo mají výrazně odlišné atomové poloměry, dochází k tvorbě dvou tuhých roztoků s omezenou rozpustností druhého prvku. V případě, že oba prvky krystalizují ve stejné krystalové struktuře, ale například s velmi odlišným mřížovým parametrem, jedná se v podstatě o jeden typ substitučního tuhého roztoku, který se však odmísí na dvě fáze s odlišným chemickým složením, přičemž jedna je bohatá na prvek A zatímco druhá na prvek B.

Liší-li se oba konstituční prvky svými vlastnostmi (atomový poloměr, elektro-negativita, počet valenčních elektronů, které jsou k dispozici pro chemickou vazbu), dojde velmi pravděpodobně ke vzniku nové **intermediární fáze** se strukturou odlišnou od obou výchozích kovů. Tato intermediární fáze může být buď **stechiometrická** (vykazovat fixní poměr obou prvků) a tvořit ideální krystalovou strukturu, v níž jsou atomy obou prvků perfektně uspořádány a obsazují odlišné krystalografické polohy, nebo může opět vykazovat omezenou mísitelnost v okolí ideální stechiometrie. Takto vzniklý **sekundární tuhý roztok** může být buď opět substituční (atom B například nahrazuje atom A v jeho krystalografické poloze, zatímco původní poloha atomu B zůstává nezměněna a stechiometrie se tak posunuje směrem k B) nebo **intersticiální** (původní krystalografické polohy atomů A i B zůstávají nezměněny, přičemž atom B vstupuje do nové původně neobsazené polohy a stechiometrie se opět posunuje směrem k B). Příkladem sekundárních substitučních roztoků může být β -mosaz vykazující rozpustnost Cu v ideální stechiometrické fázi CuZn, γ -mosaz s omezenou mísitelností v okolí ideální stechiometrie Cu₅Zn₈ či bronz v soustavě Cu-Sn s obsahem přibližně 20at.% Sn.

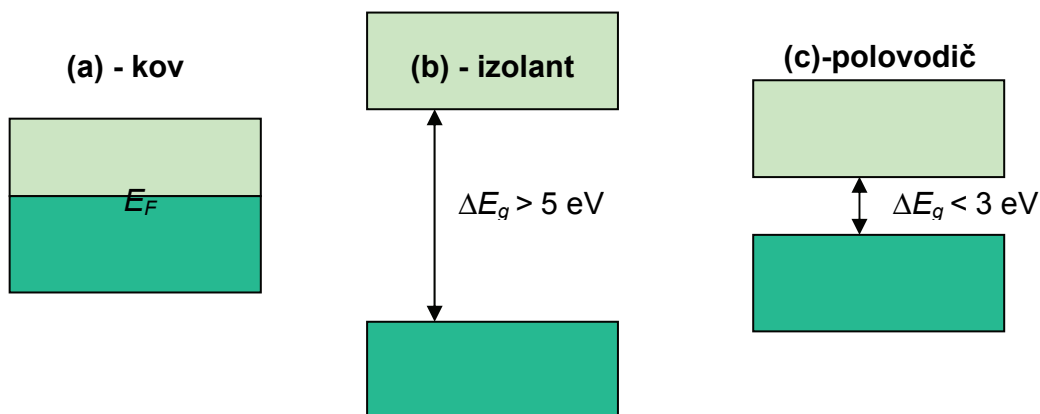
Kovy se vyznačují několika charakteristickými fyzikálními vlastnostmi jako je vysoká elektrická vodivost (nízký elektrický odpor), vysoká tepelná vodivost, kovový lesk související s odrazem elektromagnetického záření ve viditelné oblasti a v mnoha případech také relativně nízká odolnost vůči vnějšímu mechanickému napětí vedoucí k deformaci. S tím souvisí technologicky využívaná dobrá kujnost a tažnost za teplot relativně hluboko pod bodem tání. Body tání kovů se pohybují v rozmezí od pokojové teploty (Hg, In, Ga) až po tisíce °C (Mo, W).

Všechny výše zmíněné vlastnosti souvisí s povahou chemické vazby v kovových materiálech. Příčinou vzniku kovové vazby jsou nízké ionizační energie a relativně malý počet valenčních elektronů, které jsou k dispozici pro vznik vazby (na rozdíl od typických nekovů, které mají valenčních elektronů naopak přebytek). To vede ke specifickému druhu koheze jednotlivých atomů v krystalické struktuře kovu, v níž jsou kladné ionty tvořené atomovými jádry a vnitřními elektrony drženy pohromadě tzv. elektronovým plynem, což jsou pohyblivé (itinerantní) valenční elektrony. Tyto elektrony jsou navíc takzvaně delokalizovány, což znamená, že stav každého elektronu je určen vlnovou funkcí (krystalovým orbitalem), která je periodická a „rozprostřena“ přes celý objem krystalu.

Poznamenejme, že spíše než elektronový plyn je vhodnější termín elektronová kapalina (nazývaná též Fermiho kapalina), jelikož jednotlivé elektrony se vzájemně významně ovlivňují.

V zásadě lze říci, že čím vyšší počet valenčních elektronů, které má daný prvek k dispozici pro vytvoření kovové vazby, tím vyšší je kohezní energie a tím vyšší jsou teploty tání (při tání dochází k podstatnému rozrušení chemických vazeb mezi atomy a k uvolnění převážného množství kohezní energie). Tento efektivní počet valenčních elektronů stoupá od alkalických kovů (1), přes kovy alkalických zemin (2) až přibližně do poloviny bloku *d* a poté opět klesá. S tím souvisí charakteristický parabolický tvar závislosti teplot tání prvků bloku *d* na atomovém čísle vykazující maximum u 6. skupiny (Cr, Mo, W). Naopak prvky 12. skupiny (Zn, Cd, Hg) mají všechny elektrony *d* spárovány (konfigurace d^{10}) a jejich energie leží v porovnání s předchozími členy dané periody relativně hluboko, takže se v podstatě neúčastní chemické vazby. Jejich body tání jsou tudíž nízké (u rtuti k tomu navíc přistupuje neochota elektronů v orbitalech $6s$ účastnit se vazby) a navíc velmi ochotně sublimují (sublimace je přechod z pevné fáze přímo do fáze plynné). Projevem relativně nízké kohezní energie klasických kovů je i jejich nízká odolnost vůči mechanickému namáhání, tedy plastická deformovatelnost a **kujnost**.

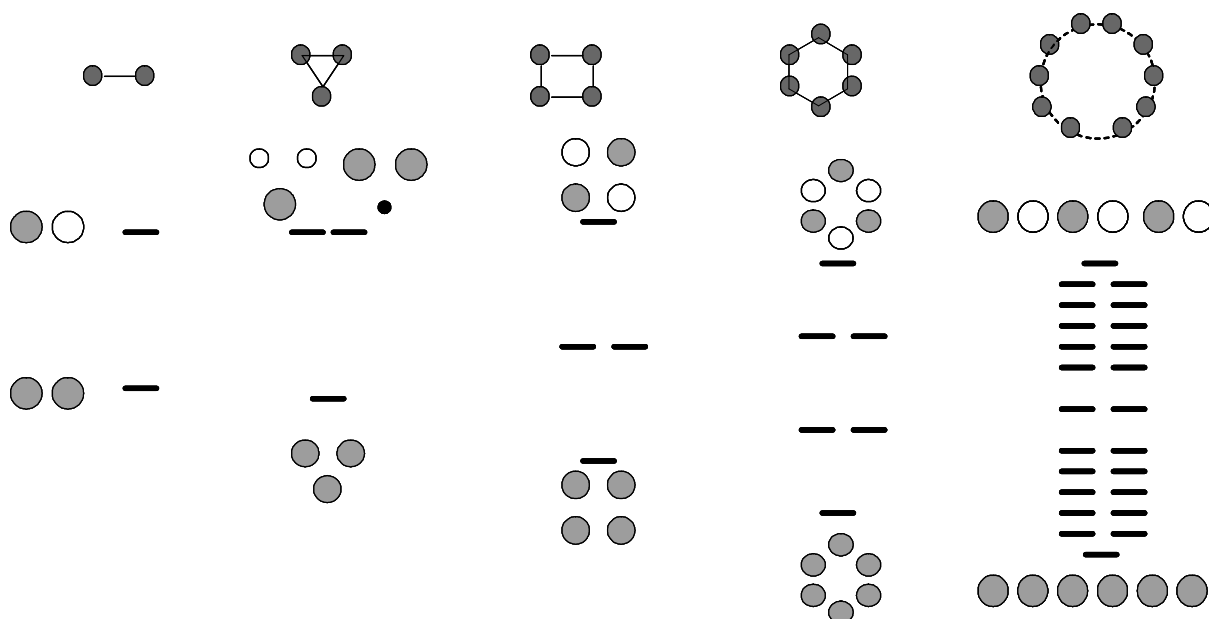
Dalším důležitým aspektem kovové vazby jsou energie stavů valenčních elektronů. Na rozdíl od molekulárních látek, u nichž mají jednotlivé molekulové orbitály diskrétní hodnoty energií, vytvářejí stavy elektronů v kovech spojité pásy dovolených energií, které jsou odděleny takzvanými zakázanými pásy (v anglické literatuře gap). Základním atributem kovů, který je mimo jiné příčinou **elektrické vodivosti**, je poloha nejvyšší zaplněné energetické hladiny (Fermiho mez, E_F) ležící někde uvnitř pásu dovolených energií (obr. 4.13(a)).



Obr. 4.13 Schema energetických pásů a poloha nejvyšší zaplněné hladiny (Fermiho energie) u kovu (a), izolátoru (b) a polovodiče (c). ΔE_g značí šířku zakázaného pásu.

Dalšími vlastnostmi kovů vyplývajícími z existence pohyblivých vodivostních elektronů jsou **vysoká tepelná vodivost** (volné elektrony velmi rychle reagují na změny teploty, tedy kinetické energie, a snadno tuto energii přenášejí) a **optický lesk**. Volné elektrony totiž snadno mění při dopadu viditelného záření (světla) svůj energetický stav a stejně snadno se vracejí do původního energetického stavu a vyzařují stejné záření, jaké je excitovalo do vyššího stavu. Celý děj ve výsledku vypadá jako by se jednalo o odraz.

Naproti tomu elektrické izolátory (obr. 4.13(b)) a jejich speciální případ polovodiče s úzkým zakázaným pásem (obr. 4.13(c)) mají nejvyšší zaplněnou hladinu na horní hraně tzv. valenčního pásu, takže elektrony nemohou být urychlovány v elektrickém poli a k jejich excitaci přes zakázaný pás do pásu vodivostního je zapotřebí vysoké energie.



Obr. 4.14 Přechod od molekulových orbitalů dvouatomové molekuly k energetickému pásu pro nekonečný lineární řetězek atomů. Světlé a tmavé zabarvení značí znaménko příslušného atomového orbitalu. Stejné znaménko na sousedních atomech představuje vazebnou interakci (nižší energie), opačné znaménko interakci antivazebnou (vyšší energie).

Přechod od molekulových orbitalů k elektronové struktuře kovu je demonstrován na obr. 4.14. V případě dvouatomové molekuly vznikne ze dvou atomových orbitalů jeden vazebný a jeden antivazebný molekulový orbital, přičemž každý z těchto orbitalů může být obsazen maximálně dvěma elektrony s opačným spinem. Jestliže uvažujeme více atomů a řadíme je do kruhu, vznikají mezi nejvíce vazebným a nejvíce antivazebným orbitalem (jejichž energie zůstává zachována) dvojice dalších orbitalů a počet těchto dvojic narůstá s počtem atomů v cyklu. Limitním případem je nekonečný cyklus, který je ekvivalentní nekonečnému lineárnímu řetězku atomů, kdy mezi nejvíce vazebným a nejvíce antivazebným orbitalem leží nekonečně mnoho energetických hladin. Vzniká tak pás dovolených energií.

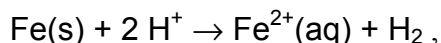
Získávání a reaktivita

Jak již bylo řečeno v předchozím oddíle, převážná většina prvků (83) v periodické soustavě má v elementárním stavu vlastnosti kovů. V zemské kůře jsou kovové prvky obsaženy v **nerostech** (homogenní pevné látky s definovanou strukturou) nebo v **horninách** (rudách), což jsou heterogenní směsi nerostů. Přitom sedm z deseti nejrozšířenějších prvků v zemské kůře představují kovy – Al (7,6 hm.%), Fe (4,7 hm.%), Ca (3,4 hm.%), Na (2,7 hm.%), K (2,4 hm.%), Mg (1,9 hm.%) a Ti (0,4 hm.%). K tomu je možné připočítat po kyslíku druhý nejrozšířenější prvek zemské kůry křemík (27,2 hm.%), který je v elementárním stavu polovodičem. V nerostech jsou jednotlivé kovy vázány na nekovy, především kyslík přítomný v podobě oxidových aniontů (O^{2-}), oxoaniontů (MO_x^{z-}) nebo polymerních sítí jako například v křemičitanech. Vazbu na kyslík preferují kovy vytvářející relativně malé kationty (Fe^{+III} , Mg^{+II} , Be^{+II} , Li^+) resp. kationty s vysokým nábojem (Si^{+IV} , Nb^{+V} , W^{+VI}). Oproti tomu méně elektro pozitivní kovy vytvářející velké kationty s relativně malým nábojem (Hg^{+II} , Cd^{+II} , Bi^{+III} , Pb^{+II} , Cu^{+II}) jsou takzvaně chalkofilní, tedy preferují vazbu na velké a snadno polarizovatelné sulfidové a další chalkogenidové anionty (S^{-II} , Se^{-II} , Te^{-II}). Popsaná tendence je v souladu s Pearsonovou teorií tvrdých a měkkých kyselin a zásad zmíněnou v části 4.5 – Sulfidy. Je-li elektronegativita daného kovu velmi nízká jako je tomu u alkalických kovů,

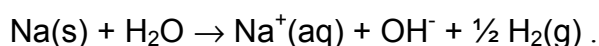
mohou vznikat též iontové krystalické látky s vysoce elektronegativními prvky, jako jsou halogeny. Typickým příkladem je sůl kamenná (NaCl, minerál halit), fluorit (též kazivec, CaF₂) nebo karnalit (KMgCl₃·6H₂O). Mnoho halogenidů alkalických kovů je však rozpustných ve vodě, takže mořská voda obsahuje hydratované kationty Na⁺, K⁺ a Mg²⁺ vedle hydratovaných halogenidových aniontů.

Způsob výskytu v přírodě souvisí s chemickými vlastnostmi jednotlivých kovů, tedy chemickou afinitou k různým nekovům. Například ve výše zmíněném minerálu karnalitu je více elektropozitivní draslík s nižší polarizační silou vázán přímo na chloridové anionty zatímco kation Mg⁺⁺ s větší polarizační silou je obklopen atomy kyslíku z molekul krystalové vody. Nebo kation Fe⁺⁺⁺ je obsažen hlavně v oxidových minerálech (hematit Fe₂O₃, magnetit Fe₃O₄), zatímco kation Fe⁺⁺ je vedle oxidových nerostů obsažen také v sulfidech (pyrit FeS₂, arsenopyrit FeAsS). Chemické vlastnosti rovněž determinují možné technologické postupy získávání těchto prvků v elementárním stavu a způsoby jejich ochrany před korozi, což je chemická degradace vlivem povětrnostních podmínek nebo chemického působení různých prostředí.

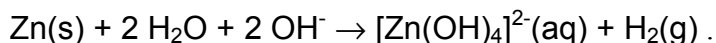
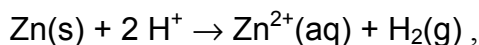
Jako základní kritérium klasifikace kovů podle reaktivity je vhodné použít **elektronegativitu** (resp. sdruženou vlastnost elektropozitivitu) a s ní související **standardní redukční potenciál** (udávaný ve voltech), který vyjadřuje ochotu daného elementárního kovu být oxidován (přecházet do kladného oxidačního stavu) respektive snadnost opačného děje, tedy vyredukování daného kovu ze sloučenin, v nichž se vyskytuje v podobě kationtů. Čím je daný kov elektropozitivnější (čím má nižší elektronegativitu), tím má také většinou zápornější redukční potenciál a tím méně snadná je redukce na elementární kov. Standardní redukční potenciály se vyjadřují vzhledem k redukčnímu potenciálu H⁺ na H₂, který má z definice nulovou hodnotu. Kovy se záporným redukčním potenciálem (alkalické kovy, kovy alkalických zemin, Al, Zn, Fe) nelze v principu (za normálních podmínek) vyredukovat vodíkem z vodných roztoků jejich sloučenin, zatímco kovy s kladným potenciálem ano. Kovy se záporným potenciálem se naopak rozpouštějí ve vodných roztocích za uvolnění plynného vodíku. V případě Fe či Zn je k tomu zapotřebí roztok kyseliny,



zatímco v případě alkalických kovů může být aktivita iontů H⁺ v roztoku relativně nízká, takže k redukci na vodík postačuje čistá voda



Průběh reakce rozpouštění kovu ve vodném prostředí závisí i na acidobazických vlastnostech daného prvku. **Amfoterní kovy** jako Zn a Al se mohou rozpouštět jak v kyselinách, tak i v alkalických roztocích

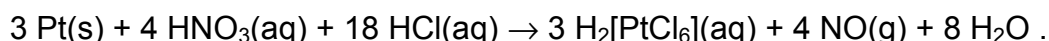
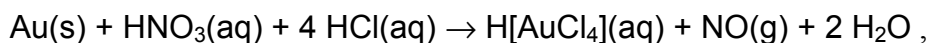


Kovy s kladným redukčním potenciálem (Bi, Cu, Pt, Au) nelze rozpustit v neoxidujících kyselinách za uvolnění vodíku. Jejich rozpouštění v oxidujících kyselinách je založeno na oxidačním působení jiného redoxního páru s ještě kladnějším redukčním potenciálem, např. NO₃⁻/NO₂:

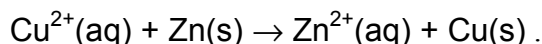


V případě vzácných kovů je vedle působení silného oxidačního činidla k jejich rozpouštění v kyselinách zapotřebí ještě stabilizace kladného oxidačního stavu v podobě komplexního anionu. Oxidační a současně komplexační vlastnosti vykazuje směs kyseliny chlorovodíkové a dusičné (označovaná jako lučavka královská – aqua regia), která je schopná rozpustit i zlato

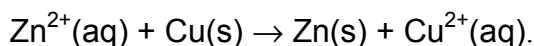
a platinu. V obou případech vzniká komplexní tetrachloridozlatitanový resp. hexachlorido-platičitanový anion:



Z výše uvedeného rovněž vyplývá, že méně elektropozitivní kovy lze vyredukovat z roztoků jejich kationtů více elektropozitivními kovy. Například při cementaci je kovová měď vyredukována z roztoku měďnaté soli kovovým zinkem

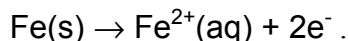


Tuto reakci lze realizovat i jako **galvanický článek**, kdy kovový zinek ponoříme do roztoku zinečnaté soli (elektrolytu), kovovou měď ponoříme do roztoku měďnaté soli, oba roztoky propojíme solným můstkem či membránou propustnou pro ionty a obě kovové elektrody propojíme kovovým vodičem. Na anodě přitom vždy probíhá oxidace (rozpuštění Zn), zatímco na katodě dochází vždy k redukci (vyučování Cu). Jestliže k elektrodám připojíme voltmetr, měříme charakteristické napětí dané rozdílem redukčních potenciálů obou kovů, zatímco při zapojení elektrické zátěže (odpor, žárovka, motor) systém vykonává elektrickou práci. Připojíme-li do obvodu zdroj vnějšího napětí, které je v absolutní hodnotě vyšší a má opačnou polaritu než je napětí galvanického článku, docílíme dodáním externí elektrické energie změny směru chemické reakce

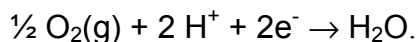


Takový elektrochemický děj se nazývá **elektrolýza** (viz rovněž oddíl 4.1 – výroba F_2 , Cl_2)

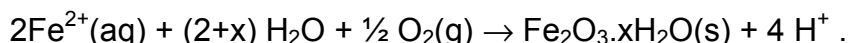
Speciálním případem oxidace kovů je koroze vlivem povětrnostních podmínek. Mezi technicky nejvýznamnější patří **koroze kovového železa** vzdušným kyslíkem ve vlhkém prostředí. Jedná se o spontánní elektrochemický děj, při němž vznikne přirozeně na povrchu kovu galvanický článek a na anodě dochází primárně k oxidaci železa



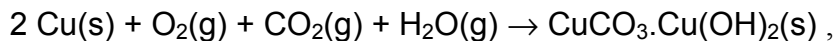
Uvolněné elektrony jsou kovem odvedeny do oblasti katody, kde redukují vzdušný kyslík



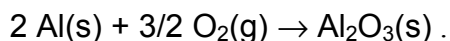
V další fázi je pak dvojmocné železo dále oxidováno na výsledný korozní produkt (rez), což je v podstatě hydratovaný oxid železitý



Jinou formou koroze je působení vzdušného kyslíku, oxidu uhličitého a vlhkosti na kovovou měď za vzniku tzv. měděnky



což je povrchová vrstva směsného uhličitanu-hydroxidu měďnatého. Obdobně se kovový hliník působením vzdušného kyslíku pokrývá tenkou vrstvou oxidu hlinitého, který zabraňuje další korozi

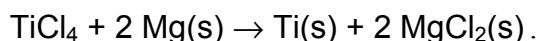


Tento proces nazýváme **pasivace**.

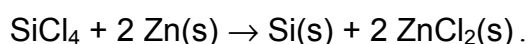
S oxidačně-redukčními vlastnostmi kovů souvisí i **technologie** jejich výroby. V případě silně elektropozitivních kovů neexistuje přirozené redukční činidlo, které by je bylo schopno vyredukovat na elementární kov, takže jedinou možností je **elektrolýza**. Pro získání alkalických kovů a kovů alkalických zemin se proto většinou používá elektrolýza vysokoteplotních tavenin jejich iontových solí (chloridů, fluoridů), kdy na katodě dochází k vyloučení obvykle roztaveného kovu. Vodné roztoky nelze použít, protože vznikající alkalický kov by okamžitě reagoval s vodou za vzniku vodíku.

Jedním s technologicky nejvýznamějších elektrolytických procesů v metalurgii je **výroba hliníku** z taveniny na bázi $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (kryolitu) a Al_2O_3 za použití grafitových elektrod. Obě dvě suroviny se získávají synteticky z přírodního bauxitu $\text{AlO}(\text{OH})$, který se přečišťuje rozpuštěním v alkalickém hydroxidu a zpětným vysrážením $\text{Al}(\text{OH})_3$ (viz příprava Al_2O_3 v oddíle 4.5). Přídavek fluoridů významně snižuje teplotu tání (z 2000°C na 950°C), což vede k významným úsporám energie, přesto však výroba hliníku patří k energeticky nejnáročnějším.

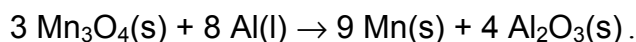
Dalším používaným procesem je **metalotermie**, při níž je za vysokých teplot vyredukován daný kov ze svých sloučenin (halogenidů, oxidů) jiným, elektropozitivnějším kovem. Jako redukční činidlo se obvykle používá hořčík nebo hliník. Na metalotermii je založena **výroba titanu** Krollovým postupem, kdy se chlorid titaničitý redukuje kovovým hořčíkem



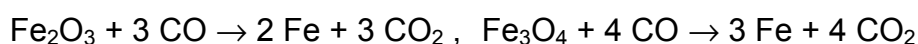
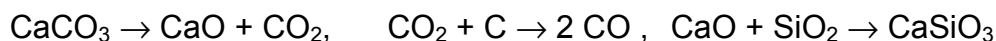
Obdobným postupem se vyrábí čistý **křemík** pro elektrotechnické účely (výroba polovodičových součástek)



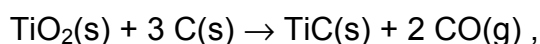
K dosažení polovodičové čistoty ($\sim 10^{-17}$ nečistot) je však zapotřebí následného přečištění tzv. zonální tavbou, při níž se nečistoty hromadí v úzké roztavené zóně pohybující se pomalu podlouhlým ingotem. Je-li jako redukční činidlo použit hliník, nazývá se redukční pochod **aluminotermie**. Příkladem je izolace kovového manganu ze směsného oxidu manganatodimanganitého



Velmi běžnými redukovanými jsou nekovy uhlík a vodík. Redukce uhlíkem v podobě koksu je základem **výroby železa**, při níž se do vysoké pece dávkuje shora železná ruda (oxidy železa znečištěné převážně křemičitany), koks a vápenec, který má za úkol vázat oxid křemičitý do oxidové taveniny – strusky (CaSiO_3). Primárním redukčním činidlem je oxid uhelnatý, který vzniká reakcí koksu s oxidem uhličitým uvolněným z rozkladu vápence:

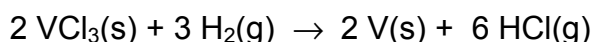
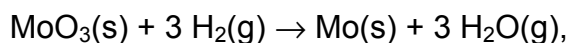


Lehčí struska plave na roztaveném železe a odvádí se bočním vývodem, zatímco kovové železo obsahující rozpuštěný uhlík odtéká spodní výpustí do licích forem. Uhlík se též využívá při výrobě kovového **cínu, olova a technického křemíku** redukcí příslušných oxidů. U některých kovů je překážkou redukce uhlíkem tvorba stabilního karbidu, například

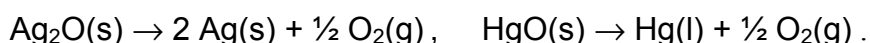


Proto se pro výrobu Ti používá Krollova metoda založená na reduktivní chloraci.

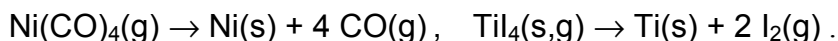
Plynný vodík lze využít jako „čisté“ redukovanadlo pro výrobu vysoce čistých kovů, neboť vedlejším produktem při vysokoteplotním procesu je pouze vodní pára nebo plynný chlorovodík:



Z hlediska termodynamické rovnováhy je většina kovů (s výjimkou některých vzácných kovů) za normálních podmínek (pokojová teplota, atmosféra vzduchu) nestabilní vzhledem k příslušným oxidům. Přesto jsou některé oxidy relativně málo stabilní a už za mírně zvýšených teplot podléhají **tepelnému rozkladu**, což může být využito k přípravě příslušných kovů. Příkladem jsou rozklady oxidu stříbrného a rtuťnatého:



Tepelné rozklady termicky nestabilních sloučenin lze rovněž využít k přečišťování kovů, jako je tomu v případě Mondova procesu rafinace niklu nebo Arkel-de Boerovy metody rozkladu jodidů



4.5 Krystalické sloučeniny kovů a nekovů

4.5.1 Chemická vazba a struktura

Binární a vícesložkové sloučeniny kovů s nekovy jsou v převážné většině krystalické látky. Výjimku tvoří některé těkavé molekulární halogenidy s atomem kovu v maximálním oxidačním stavu jako například SiCl_4 , TiCl_4 nebo UF_6 , které byly zmíněny v oddíle 4.2. Halogenidy, hydroxidy a některé oxidy silně elektropozitivních prvků, jako jsou alkalické kovy a kovy alkalických zemin, tvoří iontové krystaly (soli) popsané v oddíle 4.3.4. V této části budou diskutovány polárně-kovalentní krystalické sloučeniny kovů bloku d a bloku p s typickými nekovy.

Jelikož příspěvek kovalence nelze u těchto látek zanedbat, vychází **popis vazby** podobně jako u kovových látek z **pásové teorie** (oddíl 4.4). Hlavní rozdíl oproti kovům však spočívá v tom, že převážná většina těchto sloučenin jsou **izolátory** či **polovodiče**. Kompletně zaplněný valenční pás je tedy u nich oddělen od prázdného vodivostního pásu zakázaným pásem. **Valenční pás** je typicky tvořen **orbitaly np nekovu** s menším či větším přimíšením valenčních stavů kovového prvku. Na **vodivostním pásu** se podílejí převážně **orbitaly ns kovu** a stavy z intersticiálního prostoru mezi atomy. Polovodivý charakter některých binárních kovalentních sloučenin (AlN , GaAs , SiC) společně s vysokou tepelnou vodivostí se využívá v **aplikacích v mikroelektronice a optoelektronice**.

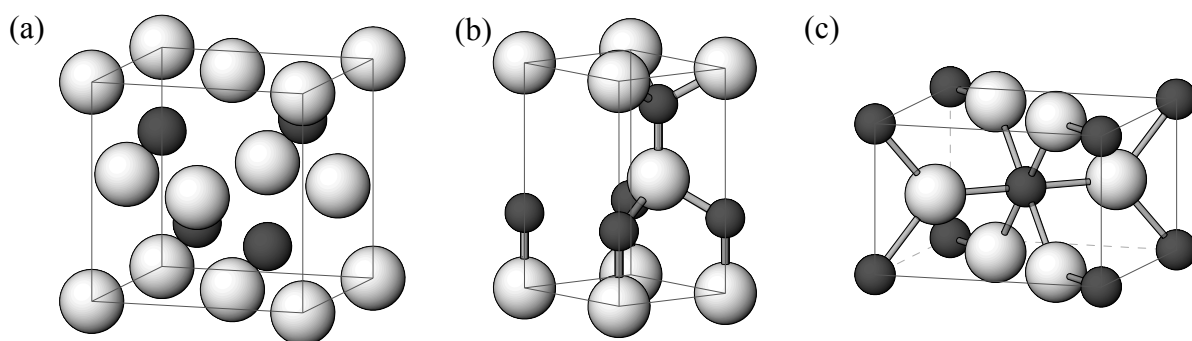
U sloučenin přechodných a vnitřně přechodných kovů jsou navíc v zakázaném pásu přítomny stavy **$(n-1)d$** resp. **$(n-2)f$** , které mohou mít buď povahu atomových orbitalů pouze rozštěpených v důsledku působení krystalového pole (viz koordinační sloučeniny, oddíl 4.3.6), nebo mohou být slabě hybridizovány s valenčními orbitaly np nekovů a vytvářet úzké částečně zaplněné pásy energií. Některé oxidy přechodných kovů mohou tedy vykazovat kovové chování, i když absolutní hodnoty jejich měrného elektrického odporu jsou vyšší než u klasických kovů.

Kombinace kovalentního příspěvku a elektrostatické interakce mezi atomy kovu a nekovu s parciálními kladnými a zápornými náboji (Madelungovský příspěvek, viz 4.3.4) je příčinou relativně velké tvrdosti, pevnosti a vysokých bodů tání těchto krystalických sloučenin, které tak nacházejí uplatnění mimo jiné jako **konstrukční keramické materiály** (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , BN , Si_3N_4 , SiC , B_4C). Jak je patrné z uvedených příkladů, je nejvyšších kohezních energií dosaženo u sloučenin kovů ve vysokém oxidačním stavu a nekovů z druhé periody (fluoridy, oxidy, nitridy, karbidy), jejichž valenční orbitaly $2p$ mají příhodnou velikost k vytvoření silné kovalentní vazby s valenčními orbitaly kationtů kovových prvků.

Kovalentní binární sloučeniny se stechiometrií AB krystalizují podobně jako iontové soli velmi často ve **strukturním typu NaCl** (obr. 4.9a), zatímco strukturní typ CsCl se u nich téměř (obr. 4.9b) nevyskytuje. Ve struktuře soli kamenné krystalizují mnohé oxidy, nitridy a karbidy přechodných a vnitřně přechodných kovů. Struktury dalších látek (CaC_2 , FeS_2) lze ze struktury NaCl odvodit tak, že do pozice monoatomárního aniontu umístíme molekulární anion (C_2^{2-} , S_2^{2-}). Jelikož kovalentní vazba je více směrová a je charakterizována nižšími koordinačními čísly, krystalizují sloučeniny typu $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}$ (SiC), $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (AlN , GaN , GaAs , InP) a $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (ZnO , CdS), kde římská číslice značí číslo hlavní skupiny (v případě A^{II} prvek

s konfigurací $ns^2(n-1)d^{10}$, ve strukturních typech kubického **sfaleritu** (obr. 4.15a) a hexagonálního **wurtzitu** (obr. 4.15b) s tetraedrickou koordinací kationtu i aniontu. Sfalerit i wurtzit jsou dvě polymorfni modifikace ZnS.

V případě sloučenin se stechiometrií AB_2 se vedle strukturního typu **fluoritu** (obr. 4.9c) s osmičetnou kubickou koordinací kationu (ZrO_2 , ThO_2 , UO_2) uvedeného v oddíle 4.3.4 vyskytuje velmi často tetragonální strukturní typ **rutilu** (TiO_2 , SnO_2 , MgF_2) znázorněný na obr. 4.15c, v němž podobně jako v NaCl kationty obsazují středy oktaedru tvořených aniony. Z krystalových struktur typu A_2B_3 je nejčtenější typ **korundu** (Al_2O_3), který lze odvodit od nejtěsnějšího hexagonálního uspořádání anionů (viz struktura kovů, oddíl 4.4), v němž jsou dvě třetiny oktaedrických dutin obsazeny kationty. Vedle jednoduchých binárních sloučenin existují i ternární sloučeniny obsahující dva kationty a jeden anion. Jako typické příklady uveďme směsné oxidy krystalizující v kubických strukturách **perovskitu** ($CaTiO_3$), **spinelu** ($MgAl_2O_4$) nebo **granátu** ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$). Jelikož v jejich strukturách nelze identifikovat žádné oxoanionty, vycházíme při tvorbě názvů z názvosloví podvojných solí, takže $CaTiO_3$ pojmenujeme jako oxid vápenato-titaničitý spíše než titaničitan vápenatý a $MgAl_2O_4$ je oxid hořečnato-dihlinitý. V případě křemičitanů existují ve struktuře buď izolované tetraedrické jednotky (oxoanionty) $[SiO_4]^{4-}$ nebo polymerní sítě vzájemně provázaných tetraedrů s můstkovými atomy kyslíku, takže pojmenování křemičitanu je oprávněné. $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ tedy bude tris(tetraoxokřemičitan) trihořečnato-dihlinitý.



Obr. 4.15 Elementární buňky strukturních typů kovalentních sloučenin (a) sfalerit – ZnS, (b) wurtzit – ZnS, (c) rutil – TiO_2 . Tmavě jsou označeny kationty.

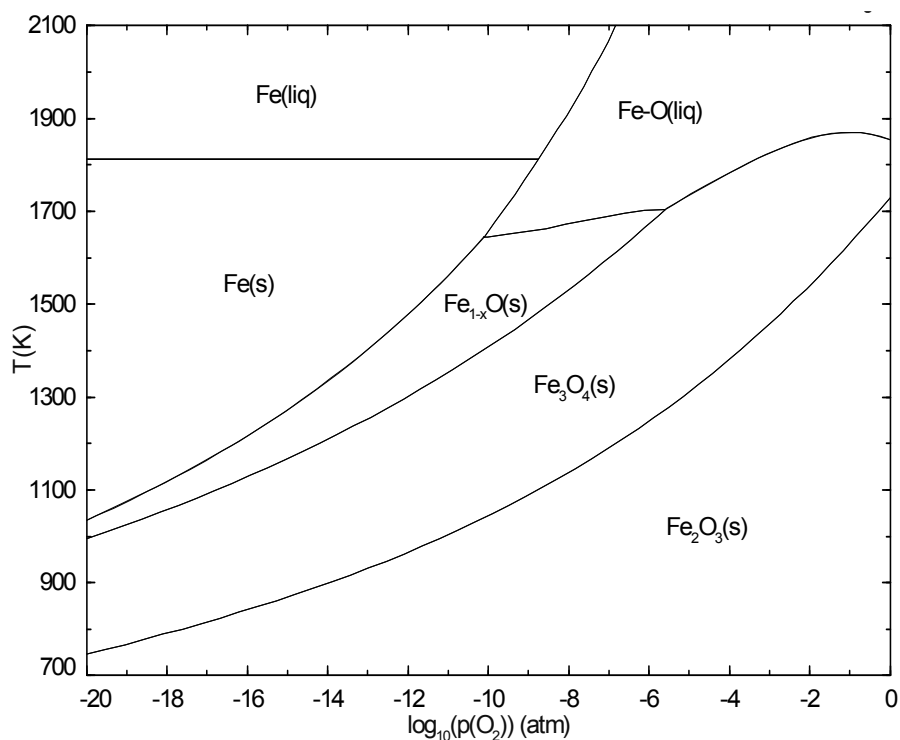
Některé oxidy a halogenidy vytvářejí **vrstevnaté struktury**. Například hexagonální CdI_2 a romboedrický $CdCl_2$ jsou tvořeny vrstvami oktaedrů pospojovaných hranami se silnou kovalentní vazbou, které jsou v kolmém směru vázány pouze slabými van der Waalovými silami. Podobný motiv se vyskytuje i v některých směsných oxidech jako $CuFeO_2$ (minerál delafosit), kde jsou však vrstvy $[FeO_2]^-$ propojeny lineárně vázanou jednomocnou mědí nebo v kyanamidu vápenatém $CaCN_2$ (vrstvy $[CaN_2]$ s můstkovým atomem uhlíku). Typickým příkladem jsou však vrstevnaté **hlinítokřemičitan**y, které jsou základem různých druhů jílu, z nichž se pak vysokoteplotním zpracováním vyrábí keramika. Jejich hlavním představitelem je minerál kaolinit se složením $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, který slouží jako surovina pro výrobu porcelánu. Jeho struktura je tvořena vrstvami $[Si_4O_{10}]^{4-}$ složenými z tetraedrů $[SiO_4]^{4-}$ pospojovaných třemi můstkovými atomy kyslíku a vrstvami $[Al_4(OH)_8]^{4+}$ složenými z oktaedrů uspořádaných obdobným způsobem jako ve struktuře Al_2O_3 nebo $Al(OH)_3$.

4.5.2 Oxidy

Binární a vícesložkové pevné oxidy kovů a polokovů jsou technicky velice důležitou skupinou látek. Jak už bylo řečeno, nacházejí využití jako konstrukční a žáruvzdorné keramické materiály, materiály pro mikroelektroniku a optoelektroniku (dielektrika, matrice

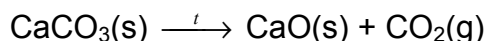
pro optické dopanty, feroelektrika, fero- a feromagnetika apod.), pro získávání a využití elektrické energie (elektrodové materiály a pevné elektrolyty pro palivové články a baterie, fotoelektrolýza) a jako katalyzátory.

Na konci předchozí kapitoly (4.4) bylo konstatováno, že převážná většina kovů je za normálních podmínek termodynamicky nestabilní a lze je tudíž oxidovat na příslušné oxidy. Kvůli nutnosti překonání kinetické bariéry nutné k dosažení rovnováhy **oxidace kovů** probíhá až za zvýšených teplot a v některých případech se úplně zastaví díky pasivaci povrchu kovu tenkou vrstvou oxidu nepropustnou pro kyslík. Mnohé kovy (především přechodné) tvoří několik oxidů s kovovým prvkem v různém oxidačním stavu. O tom, jaký oxid vznikne, rozhodují experimentální podmínky – **teplota** a koncentrace kyslíku v okolní atmosféře (obvykle vyjádřená jako **parciální tlak kyslíku**, p_{O_2}). Se vzrůstající teplotou a snižující se hodnotou p_{O_2} se stabilizují oxidy v nižších oxidačních stavech, až při dostatečně vysoké teplotě resp. nízkém p_{O_2} dojde k redukci na kov. Příkladem systému obsahujícího několik binárních oxidů s prvkem přechodného kovu v několika oxidačních stavech je soustava Fe–O, jejíž **fázový diagram** p_{O_2} – T je na obr. 4.16. Za nízkých teplot je na vzduchu a v atmosféře kyslíku stabilní oxid železitý (Fe_2O_3 , minerál hematit), který při ohřevu resp. přechodem do více redukčního prostředí (snižováním p_{O_2}) přechází postupně na **oxid železnato-diželezitý se směsnou valencí** (dvojím oxidačním stavem) a spinelovou strukturou ($Fe_3O_4 = Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$, minerál magnetit), oxid železnatý deficitní na železo ($Fe_{1-x}O$, minerál wüstit) a nakonec na elementární železo (podle teploty buď v modifikaci α , γ nebo jako kovová tavenina). V oxidační atmosféře taje Fe_3O_4 nebo $Fe_{1-x}O$ na oxidickou taveninu s proměnlivým obsahem kyslíku. Při všech těchto fázových přeměnách dochází ke skokovému uvolnění kyslíku do okolní atmosféry. Podobné fázové diagramy lze zkonstruovat například pro systémy Mn–O (Mn, MnO, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2) nebo Pb–O (Pb, PbO, $Pb_3O_4 = Pb^{II}_2Pb^{IV}O_4$, PbO_2). Parciální tlak kyslíku v okolní atmosféře lze nastavit mícháním kyslíku s nějakým inertním plynem (Ar) a nižší hodnoty buď elektrochemicky (čerpáním pomocí kyslíkové pumpy) nebo pomocí nějakého redoxního páru (CO/ CO_2).

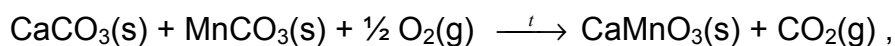


Obr. 4.16 Fázový diagram $\log(p_{O_2})$ – T binárního systému Fe–O. Fe(liq) a Fe-O(liq) značí kovovou a oxidovou taveninu.

Oxidace kovů však není běžným způsobem získávání jejich oxidů, neboť v přírodě se kovové prvky povětšinou vyskytují v kladných oxidačních stavech. Pokud není daný oxid přímo k dispozici jako minerál, získává se buď **pražením sulfidických rud** (viz níže) nebo **tepelným rozkladem** různých sloučenin obsahujících kyslík, například **uhličitanů, dusičnanů, štavelanů a hydroxidů** či hydratovaných oxidů. Velmi důležitou skupinou jsou uhličitaný, z nichž mnohé se těží jako nerostné suroviny, například CaCO_3 – vápenec (kalcit) a aragonit, MgCO_3 – magnezit, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – dolomit, PbCO_3 – cerusit. Na tepelném rozkladu vápence je založena výroba páleného vápna

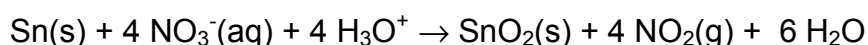
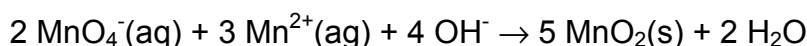


a také výroba cementu, při níž je rozklad doprovázen vysokoteplotní reakcí s jílovými minerály na křemičitany a hlinitany vápenaté (Ca_3SiO_5 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$). Při přípravě celé řady směsných oxidů lze místo výchozích binárních oxidů použít právě uhličitaný, pokud vysokoteplotní reakce v pevné fázi probíhá v dynamické atmosféře a vznikající CO_2 je tak odváděn z prostoru nad reakční směsí. Rozklad výchozích uhličitanů probíhá ještě snadněji, neboť vznikající směsný oxid je stabilnější než jednoduché oxidy jej tvořící. Například oxid vápenato-manganičitý s perovskitovou strukturou můžeme připravit reakcí



při níž dochází k oxidaci kyslíkem z okolní atmosféry a uvolnění CO_2 do atmosféry.

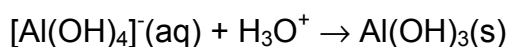
Další metodou přípravy oxidů kovů je tepelná **dehydratace** příslušných **hydroxidů** nebo **hydratovaných oxidů** vzniklých **srážením z vodných roztoků** jako produkty hydrolyzy hydratovaných kationtů nebo naopak oxo- či hydroxoaniontů. Jako příklady uveďme srážení hydroxidu hlinitého a hydratovaného oxidu titaničitého **z kyselých roztoků** kationtů, které byly diskutovány v části o kationech v roztocích (4.3.2). V případě TiO_2 se jedná o technologický proces výroby rutilu z illmenitu (FeTiO_3), při němž se využívá rozdílné acidity kationtů $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ a $\text{Ti}^{4+}(\text{aq})$ (resp. $\text{TiO}^{2+}(\text{aq})$). Ke zvýšení hodnoty pH do oblasti stability hydroxidu resp. oxidu je možné použít hydroxidy nebo uhličitaný alkalických kovů nebo vodný roztok amoniaku. Obdobným způsobem lze získat například hydratovaný ZrO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Ag_2O nebo $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ apod. Některé oxidy mají oblast stability v širokém rozmezí pH , takže při redoxních reakcích, jejichž produktem je příslušný oxidační stav, vypadáva z roztoku vždy hydratovaný oxid. To je případ MnO_2 , ale také třeba GeO_2 a SnO_2 :



U amfoterních oxidů lze využít srážení **z alkalického prostředí** snížením pH okyselením ($\text{HCl}(\text{aq})$, zaváděním $\text{CO}_2(\text{g})$). To je případ výroby Al_2O_3 z bauxitu. Surovina obsahuje vedle $\text{AlO}(\text{OH})$ také $\text{FeO}(\text{OH})$, které je třeba oddělit. Působením koncentrovaného roztoku hydroxidu se $\text{AlO}(\text{OH})$ rozpustí na tetrahydroxidohlinitan



zatímco $\text{FeO}(\text{OH})(\text{s})$ přejde pouze na $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ resp. hydratovaný $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, který se odfiltruje. Zpětným okyselením roztoku získáme čistý $\text{Al}(\text{OH})_3$ a



a jeho kalcinací (zahříváním) vzniká Al_2O_3 . Obdobně se v alkalických roztocích stabilizují hydroxoanionty jako $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$, apod. Z alkalického roztoku křemičitanu sodného (vodní sklo) můžeme okyselením vysrážet hydratovaný oxid křemičitý,

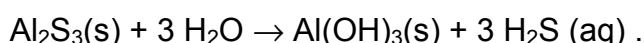
který sušením převedeme na gel (silikagel) a ten dále žiháním na křemen nebo vysokoteplotní polymorfní formy SiO₂ tridymit a cristobalit.

Vedle srážení z vodných roztoků kationtů lze oxidy získat i hydrolyzou některých molekulárních sloučenin, především bezvodých halogenidů (TiCl₄, SiCl₄ – viz část 4.2) a alkoxidů nebo některých pevných iontovějších karbidů, nitridů, fosfidů apod. (viz níže).

Kromě oxidů alkalických kovů je většina pevných oxidů kovů ve vodě nerozpustných. Přesto můžeme i v tomto případě mluvit o jejich **acidobazických vlastnostech**, neboť ve vodné suspenzi dochází na povrchu částic oxidu k interakci s molekulami vody a k částečné hydrolyze. To se projeví kyselou nebo zásaditou reakcí. K typickým **bazickým oxidům** s malou rozpustností patří oxidy kovů alkalických zemi a obecně oxidy kovů v nižších oxidačních stavech (MnO, FeO, PbO). Naopak oxidy s vysokým oxidačním stavem (+IV a vyšším) kovového prvku reagují **kysele** (CrO₃, V₂O₅, SiO₂). Acidobazické vlastnosti pevných oxidů se svým způsobem projevují i při vzniku směsných oxidů za zvýšených teplot, kdy bazické oxidy vykazují zvýšenou afinitu k oxidům kyselým, například CaO a SiO₂ při výrobě cementu (viz výše).

4.5.3 Sulfidy

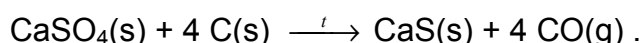
Sulfidy a další chalkogenidy mají tendenci tvořit kovové prvky s většími atomovými resp. kationtovými poloměry. Prvky jako Cd, Hg, Bi, Sb, As, Pb, ale i Cu, a Zn se proto nazývají **chalkofilní**. Tuto tendenci lze interpretovat na základě Pearsonovy teorie tvrdých a měkkých Lewisových kyselin a zásad. Podle ní mají velké kationty s malou polarizační tendencí tvořit sloučeniny s velkými silně polarizovatelnými anionty a naopak. Lze ji však zdůvodnit i jako důsledek efektivního překryvu velikostí srovnatelných valenčních orbitalů, který je podmínkou k vytvoření kovalentní vazby. Většina sulfidů těžkých kovů v nízkém oxidačním stavu je tudíž nerozpustná ve vodě, neboť tyto prvky preferují vazbu se sulfidickou sírou oproti kyslíku v molekule vody nebo hydroxidové skupině. Oproti tomu sulfidy alkalických kovů a hydrogensulfidy jsou ve vodě rozpustné. Sulfidy kationtů ve vyšším oxidačním stavu (Al₂S₃, Cr₂S₃, SiS₂) zase ve vodě hydrolyzují na hydroxidy nebo hydratované oxidy



Sulfidy se připravují několika postupy, z nichž nejjobecnější je **přímé slučování prvků**. Jelikož lze sulfidy (a hydrogensulfidy) považovat za soli sulfanu (kyseliny „sirovodíkové“), lze je rovněž získat **neutralizací**, a to buď zaváděním sulfanu nebo sirovodíkové vody do roztoků hydroxidů.



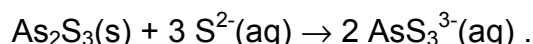
Tímto způsobem se získají roztoky rozpustných sulfidů alkalických kovů. Pevné sulfidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin se rovněž připravují z krystalických síranů **redukcí uhlíkem** za zvýšených teplot



Další důležitou metodou je **srážení nerozpustných sulfidů** kovů z roztoků jejich rozpustných solí. Vznikající sraženiny jsou obvykle sytě zabarveny charakteristickou barvou nebo jsou černé. Na této srážecí metodě je proto založen **sulfanový postup** kvalitativní analýzy kationtů. Přímou **sulfanem** se z kyselého roztoku srážejí

- (a) stříbro, rtuť, olovo, bizmut, měď, kadmium
- (b) arsen, antimon, bizmut.

Sulfidy skupiny (b) se navíc **rozpouštějí** v přebytku alkalického sulfidu amonného nebo ještě lépe v **polysulfidu amonném** za vzniku **thiosolí**, což jsou sulfidické substituční deriváty oxoaniontů (kyslíkový atom v oxoaniontu je nahrazen (substituován) atomem síry):

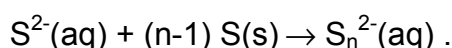


Další skupina kationtů se sráží **alkalickým sulfidem amonným**, což je ekvimolární poměr hydrogensulfidu amonného (NH_4HS) a rozpuštěného amoniaku ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$ není stabilní). Sem patří

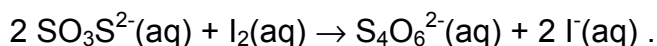
(c) zinek, mangan, kobalt, nikl, železo, chrom, hliník.

Jak již bylo uvedeno, poslední dva se srážejí nikoliv jako sulfidy, nýbrž jako hydroxidy..

Roztoky sulfidu amonného a sulfidů alkalických kovů mají schopnost rozpouštět značné množství síry za tvorby žlutě až červenohnědě zbarvených **polysulfidů**

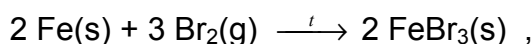


Schopnost vytvářet homonukleární řetězce s přímou vazbou S–S je pro síru typická a nazývá se **katenáční schopnost**. Poznamenejme, že tyto řetězce se nacházejí nejen v polysulfidech, ale též v **polysulfanech** (H_2S_n) a **polythionových kyselinách** ($\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$). Vznik tetrathionanů oxidací thiosíranů jodem je významná analytická reakce důkazu thiosíranů

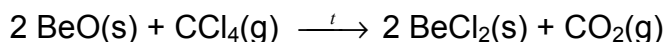
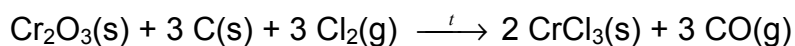


4.5.4 Kovalentní halogenidy

Kovalentní krystalické halogenidy se nacházejí na přechodu mezi kovalentními molekulárními halogenidy nekovů (oddíl 4.2) a iontovými solnými halogenidy silně elektropozitivních kovů (část 4.3.4). Oproti iontovým halogenidům mají nižší body tání a ochotně těkají. Například $\text{AlCl}_3(\text{s})$ s vrstevnatou strukturou tvořenou oktaedry sublimuje už při 183°C na páry obsahující dimerní molekuly $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$. Obvykle se jedná o binární sloučeniny halogenů s kovy ve vyšších oxidačních stavech, jejichž kationy mají silnou tendenci hydrolyzovat ve vodném prostředí. Vedle již zmíněného AlCl_3 uveďme jako příklady CrCl_3 , FeCl_3 , LnCl_3 , BeCl_2 , ZrF_4 apod. Tyto **bezvodé halogenidy** tedy nejde získat krystalizací z roztoků, protože buď přímo hydrolyzují na nerozpustný hydroxid nebo při krystalizaci vznikají hydráty s kationy obklopenými molekulami vody (viz. 4.3.4). Přípravují se buď **přímou halogenací**



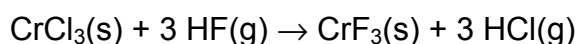
převáděním **chloru**, tetrachlormetanu nebo chloridu karbonylu (resp. směsi $\text{CO} + \text{Cl}_2$) přes zahřátou **směs oxidu s uhlím**



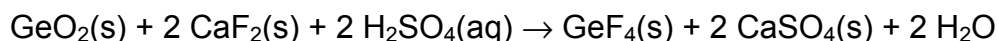
Tento proces se nazývá **reduktivní halogenace**. V případě hydrátů halogenidů Sc, Y a Ln (lantanoidů) je možné docílit odejmutí krystalové vody působením silně hygroskopického chloridu thionylu



Fluoridy se snadno připraví působením **HF** nebo dalších fluoračních činidel (SbF_3 , BF_3) na chloridy, např.



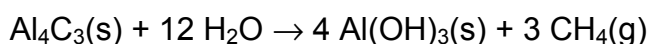
Alternativní způsob přípravy fluoridů spočívá v **zahřívání oxidů s CaF₂** nebo se směsí CaF₂ a H₂SO₄:



Druhou skupinou pevných kovalentních halogenidů jsou **halogenidy velkých kationtů** kovů v nízkém oxidačním stavu (AgX, CuX, AuX, TlX, X=Cl, Br, PtCl₂, Hg₂Cl₂, PdI₂, BiI₃), které jsou zpravidla málo rozpustné ve vodě a dají se připravit **srážením z roztoků** jiných rozpustných solí (dusičnanů). I některé fluoridy (MgF₂, CaF₂, PbF₂, CuF₂) lze vysrážet z roztoků příslušných chloridů jako málo rozpustné látky.

4.5.5 Sloučeniny kovů s dusíkem a uhlíkem

Karbidy a nitridy kovů jsou krystalické látky s vazbou kov-uhlík (dusík) pohybující se od silně polárního charakteru až ke kovalentnímu. Hydrolýzou **polárních** nitridů vzniká amoniak, v případě karbidů dochází buď k vývoji metanu



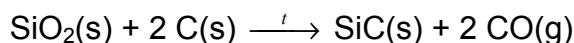
nebo, pokud obsahují ve struktuře acetylidové jednotky C₂²⁻, acetyleny (ethynu)



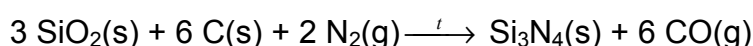
Výše uvedená reakce hydrolýzy acetylidu (dikarbidu) vápenatého se dříve využívala pro vývoj acetyleny v karbidových lampách (včetně pouličního osvětlení). Obdobným způsobem hydrolyzují i další binární sloučeniny jako fosfidy (na PH₃), arsenidy (na AsH₃) a silicidy (na SiH₄). Hydrolýza sulfidů na H₂S byla zmíněna v předchozí části.

Kovalentní karbidy a nitridy jsou buď významné polovodiče (viz část 4.5.1) nebo vykazují kovové chování. Kovové karbidy a nitridy se někdy označují jako intersticiální, neboť je lze odvodit umístěním atomů uhlíku resp. dusíku do intersticiálních poloh (obvykle oktaedrických) v původních strukturách kovů. V mnoha případech jejich složení neodpovídá klasickým představám o oxidačních stavech, vykazují odchylky od ideální stechiometrie a často tvoří tuhé roztoky.

Karbidy i nitridy se syntetizují **přímým slučováním z prvků** za vysokých teplot (v případě nitridů je disociace velmi pevné vazby v plynném N₂ usnadněna elektrickým výbojem). Místo uhlíku v podobě koksu resp. značně nereaktivního plynného dusíku je možné použít **methan** či jiné uhlovodíky resp. **amoniak**. Druhou možností je **redukce oxidu v přebytku uhlíku** za vzniku karbidu

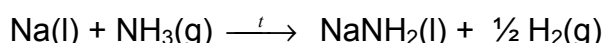


Pokud reakce probíhá v atmosféře dusíku, je vznikající karbid přímo transformován na nitrid:

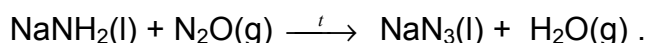


Alternativně lze při tomto typu **reduktivní nitridace** použít místo oxidů halogenidy a místo uhlíku coby redukčního činidla plynný vodík.

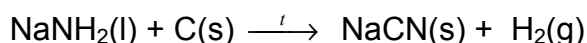
Z dalších binárních a ternárních sloučenin kovů s dusíkem a uhlíkem jsou důležité amidy (M^INH₂), azidy (M^IN₃), kyanidy (M^ICN). Amidový ion vzniká formálně odtržením protonu od amoniaku, azidový ion je izoelektronový (má stejný elektronový vzorec) s CO₂ a N₂O) a kyanid je izoelektronový s molekulou CO. **Amidy** vznikají reakcí roztavených alkalických kovů s plynným amoniakem nebo za nízkých teplot rozpouštěním kovů v kapalném amoniaku



Tepelným rozkladem amidů vznikají příslušné nitridy, jejich hydrolyzou vzniká NH_3 a NaOH , a zaváděním azoxidu do roztavených amidů lze připravit **azidy**:

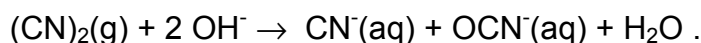


Azidy těžkých kovů ($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, AgN_3) při zahřívání a při iniciaci úderem velmi prudce detonují. Z amidů můžeme získat i **kyanidy**, a to jejich zahříváním s uhlím (koksem)

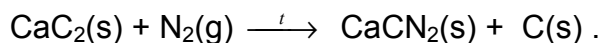


Jelikož jsou kyanidy soli kyseliny kyanovodíkové, vznikají i v roztocích neutralizací. Jedná se o velmi jedovaté sloučeniny, které podobně jako CO blokují centrum přenášení kyslíku (Fe^{II} v hemoglobinu, viz CO v části 4.2). Tento proces souvisí s tvorbou velmi silné vazby na centrální atomy přechodných kovů v komplexních sloučeninách (viz část 4.3.6), čehož se využívá i při rozpouštění vzácných kovů jako Au , Ag , Pt (viz oddíl 4.4).

Poznamenejme, že kyanidy, azidy, ale i kyanatany (OCN^-) a thiokyanatany (SCN^-) bývají někdy díky své chemické podobnosti s halogenidy označovány jako pseudohalogenidy. Charakteristická je reakce dikyanu $(\text{CN})_2$, který se získává oxidací HCN nebo rozkladem AgCN , s roztoky alkalických hydroxidů (analogie reakce Cl_2)



Technicky významný je rovněž kyanamid vápenatý (dusíkaté vápno) vyráběný průmyslově reakcí mletého dikarbidu vápenatého s dusíkem za vysoké teploty:



Využívá se jako průmyslové dusíkaté hnojivo, neboť se díky hydrolytické reakci a spolupůsobení půdních bakterií rozkládá na NH_3 a CaCO_3 . Kyanamidový anion je izostrukturální a izoelektronový s CO_2 .

5. Organická chemie

5.1 Alkany a cykloalkany

5.1.1 Úvod

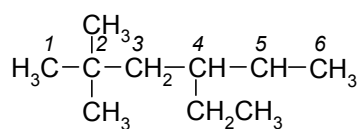
Alkany nebo nasycené uhlovodíky představují základní skupinu organických sloučenin a lze je dělit na alkany acyklické s otevřeným řetězcem a cyklické s řetězcem uzavřeným do kruhu. Vlastnosti těchto dvou skupin jsou však natolik podobné, že je budeme probírat společně. Sumární vzorec všech acyklických alkanů je C_nH_{2n+2} . Každá cyklická struktura v molekule alkanu znamená ztrátu dvou atomů vodíku, sumární vzorec cykloalkanů s jedním cyklem v molekule je tedy C_nH_{2n} . Protože kovalentní vazby C–C a C–H v alkanech a cykloalkanech jsou nepolární, je jejich reaktivita vůči běžným činidlům nízká. Odtud pramení i jejich další název parafíny (z lat. *parum affinis* = málo slučivý).

Systematické názvosloví uhlovodíků je základem i pro pojmenovávání sloučenin obsahujících kromě uhlíku a vodíku i další prvky – **derivátů uhlovodíků**. Názvy nerozvětvených uhlovodíků se skládají z latinské či řecké předpony a koncovky vyjadřující příslušnost k základní skupině uhlovodíků; všechny alkany mají koncovku –an. Cyklickou strukturu vyjadřujeme předponou cyklo– zařazenou před název základního uhlovodíku.

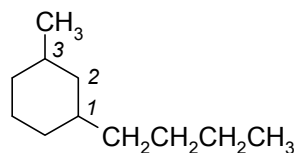
Tabulka 5.1 Názvy nerozvětvených alkanů

Počet atomů uhlíku	Název	Počet atomů uhlíku	Název
1	methan	6	hexan
2	ethan	7	heptan
3	propan	8	oktan
4	butan	9	nonan
5	pentan	10	dekan

Při tvorbě názvu rozvětvených alkanů postupujeme tak, že 1. Vyhledáme nejdelší souvislý uhlíkatý řetězec (= **hlavní řetězec**). Základ názvu (**kmen** názvu s koncovkou –an) pak tvoří název uhlovodíku se stejným počtem atomů uhlíku. 2. Polohu substituentů zjistíme očíslováním hlavního řetězce. Začínáme číslovat na straně nejbližší prvnímu větvení. Jsou-li větvení ve stejných vzdálenostech od obou konců hlavního řetězce, začneme číslovat od toho konce, který je blíže druhému bodu větvení. 3. Vyhledáme uhlovodíkové zbytky (**alkyly**), které jsou jako **substituenty** připojeny k hlavnímu řetězci a vyjádříme jejich názvy. 4. V případě, že je k hlavnímu řetězci připojeno více stejných alkylů, vyznačí se jejich počet příslušnou násobící předponou di-, tri-, tetra-, atd. 5. Konečný název sestavíme tak, že ke kmenu názvu předradíme v abecedním pořadí (bez ohledu na násobící předpony) názvy všech substituentů s příslušným číslem (**lokantem**). Jednotlivé substituenty a číslice se oddělují pomlčkami. Při tvorbě názvů cykloalkanů postupujeme obdobně, přičemž hlavním řetězcem je obvykle cyklus.

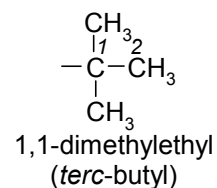
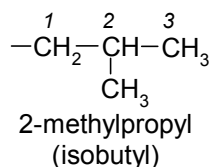
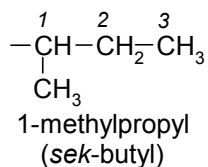
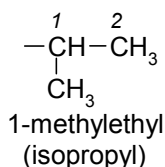


4-ethyl-2,2-dimethylhexan



1-butyl-3-methylcyklohexan

V názvech alkylových řetězců se zachovávají stejná pravidla. Pokud je alkyl rozvětvený, hlavní řetězec se čísluje od místa substituce. Název alkylu se zakončuje koncovkou –yl. Z historických důvodů se u řady jednoduchých alkylů doposud používá triviálních názvů, které jsou tolerovány.



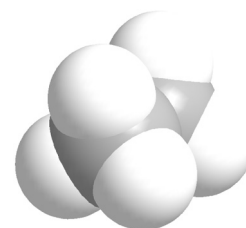
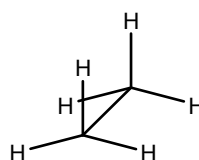
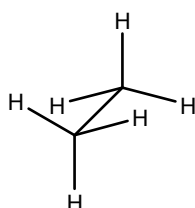
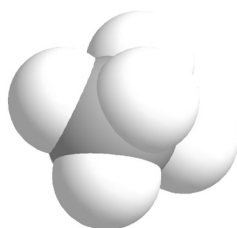
5.1.2 Prostorová stavba alkanů a cykloalkanů

Protože v alkanech existují pouze jednoduché vazby, může v acyklických sloučeninách kolem vazeb C–C a C–H docházet k volnému otáčení atomů a skupin atomů. Tím mohou vznikat různá prostorová uspořádání (tzv. **konformace**) s různým vzájemným natočením a polohou substituentů a skupin. Konformace molekul se neliší svou konstitucí, ale jen prostorovou orientací svých atomů a skupin. Přechodné struktury – **konformery** – volně přecházejí jeden v druhý. V molekule ethanu existují dvě mezní uspořádání – konformace zákrytová a střídavá. Energeticky nejvýhodnější je konformace střídavá, kdy jsou atomy vodíku od sebe maximálně vzdálené a nejméně si překáží.

Konformace ethanu

střídavá

zákrytová



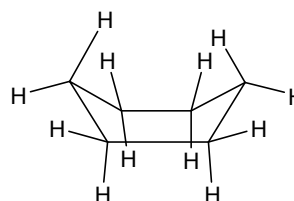
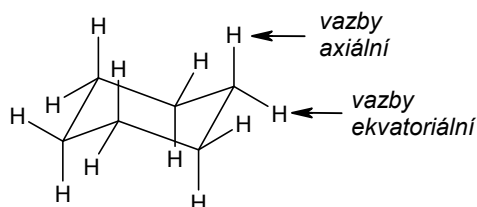
Podobné úvahy platí i pro další alkany. Zavedení objemnějších alkylových skupin místo atomů vodíku může vést k omezení rotace kolem některých vazeb a v důsledku jejich objemnosti k vzájemnému odpuzování.

U cykloalkanů je však situace složitější, neboť uzavřením kruhu dochází k omezení či úplnému zamezení volné rotace kolem vazeb C–C. Zatímco cyklopropan a cyklobutan jsou prakticky rovinné útvary, u cyklopentanu se může jeden atom uhlíku vychylovat z roviny cyklu. Cyklohexan může vytvářet dvě mezní konformace: židličkovou a vaničkovou.

Konformace cyklohexanu

židličková

vaničková

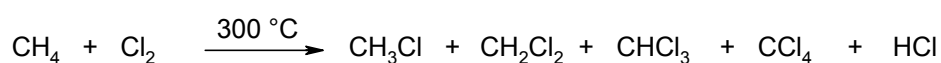


Obě konformace mohou přecházet jedna v druhou rotací kolem vazeb C–C, přičemž mezi těmito mezními konformacemi leží mnoho dalších. Židličková konformace je energeticky chudší a tedy výhodnější. Ve vaničkové konformaci se totiž mohou atomy v polohách 1 a 4 dostat do těsné blízkosti a překážet si. V židličkové konformaci lze rozpoznat dva druhy vazeb vycházejících z atomů uhlíku kruhu: kolmé na rovinu kruhu se nazývají axiální a vazby směřující po obvodu kruhu směrem ven jsou vazby ekvatoriální.

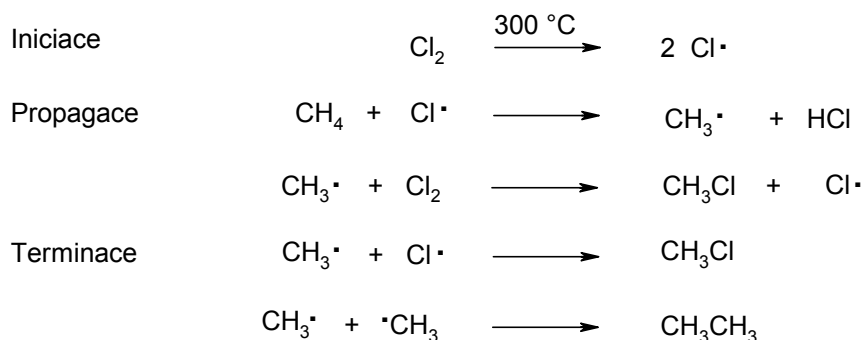
5.1.3 Reakce alkanů a cykloalkanů

Jak již bylo uvedeno, jednoduché vazby C–C a C–H jsou kovalentní a protože elektronegativita vodíku a uhlíku je velmi podobná, jsou elektrony vazby C–H rozděleny souměrně. Proto se vazba C–H štěpí **homolyticky** na **radikály**, kde každá vzniklá částice si ponechává jeden valenční elektron. Při homolytickém štěpení je nutno překonat vazebnou energii dané jednoduché vazby, čehož se dá dosáhnout energetickým ultrafialovým zářením, teplem nebo vhodnými iniciátory. Radikály jsou částice nestálé a mají tendenci se rychle znovu spojovat za vytvoření kovalentních vazeb.

Charakteristickou reakcí alkanů a cykloalkanů jsou **radikálové substituční reakce**. Při radikálové **halogenaci** vzniká halogenalkan, resp. halogenocykloalkan, kdy formálně atom halogenu substituuje atom vodíku v uhlovodíku. Tak např. reakcí chloru s methanem za ozařování ultrafialovým zářením nebo při teplotě 300 °C vzniká postupně směs chlorovaných methanů. Dalším produktem je chlorovodík.



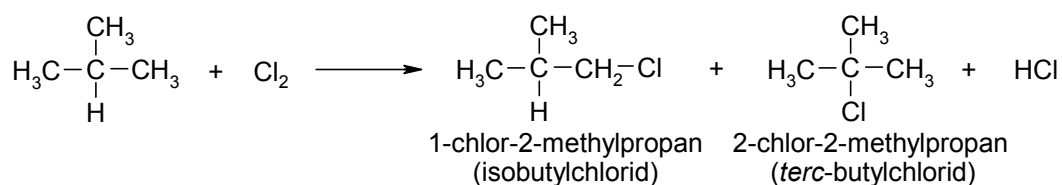
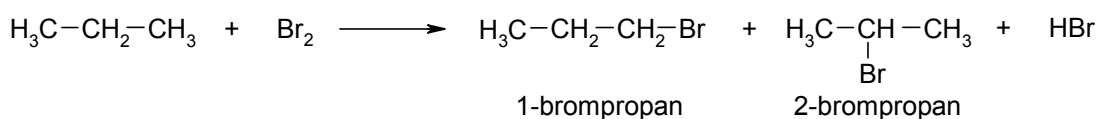
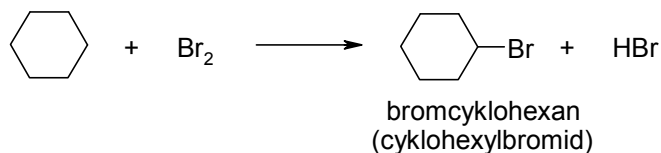
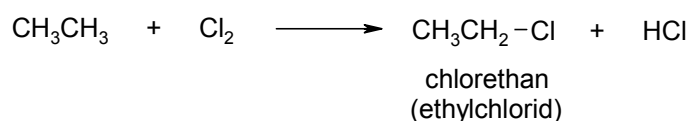
Budeme-li sledovat tuto reakci krok za krokem, zjistíme, že probíhá řetězovým mechanismem, který má tři fáze: iniciaci, propagaci a terminaci. Při zahájení reakce (**iniciace**) vznikají působením záření nebo teplem radikály chloru, které nainiciují vlastní substituční reakci. Propagace probíhá ve dvou krocích. Nejprve radikál chloru odtrhne z vazby C–H atom vodíku za vzniku chlorovodíku a methylového radikálu. Ten následně z molekuly chloru odtrhne jeden atom chloru, vznikne chlormethan a nový chlorový radikál, který vstupuje do dalšího cyklu. Reakce se opakuje tak dlouho, dokud chlorový radikál nezanikne jinou reakcí. Zánik radikálu se nazývá terminace. Zánikem radikálů však halogenace nekončí, neboť v iniciačním stupni se stále tvoří nové radikály.



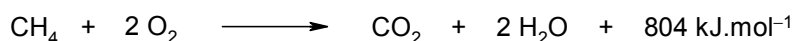
Radikálovou halogenací lze do molekuly uhlovodíku zavést atom chloru a bromu. Fluorace je velmi **exotermní**¹ a je jen obtížně technicky zvládnutelná. Naopak, radikálová jodace je energeticky nevýhodná a neprobíhá. Obecně mají radikálové halogenace význam tam, kde vznikající halogenalkan je jediným produktem, nebo je produktem hlavním a dá se od ostatních produktů snadno oddělit destilací nebo krystalizací. Například v molekule

¹ V průběhu chemických reakcí může docházet k uvolňování či spotřebovávání tepla. Teplo, které si reakční systém vyměňuje s okolím, se označuje jako **reakční teplo**. Podle toho, zda se teplo při reakci uvolňuje, či spotřebovává, rozlišujeme reakce **exotermní** či **endotermní**. Při exotermních reakcích se teplo uvolňuje (hodnota reakčního tepla je záporná), zatímco při endotermních reakcích se teplo spotřebovává (hodnota reakčního tepla je kladná). Hodnota reakčního tepla se uvádí v jednotkách energie vztahených na 1 mol přeměněné látky, nejčastěji v kJ/mol. Například hodnota reakčního tepla ΔH silně exotermní radikálové fluorace methanu je $\Delta H = -426$ kJ/mol, pro chloraci je pak $\Delta H = -103$ kJ/mol. Endotermní jodace methanu má hodnotu reakčního tepla $\Delta H = +54$ kJ/mol.

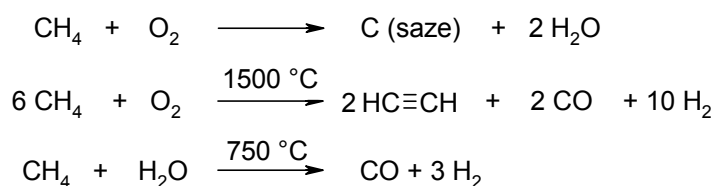
ethanu a cyklohexanu se vyskytuje jediný typ vazeb C–H a radikálová substituce tedy vede k jedinému produktu. Ale již v propanu, butanu či isobutanu najdeme dva typy vazeb C–H a proto při radikálové substituci do prvního stupně vznikají směsi dvou konstitučních isomerů.



Alkany a cykloalkany se podobně jako ostatní uhlovodíky a většina dalších organických sloučenin v nadbytku vzdušného kyslíku nevratně oxidují (spalují) na oxid uhličitý a vodu za uvolnění velkého množství energie, která se využívá v elektrárnách, teplárnách, automobilech aj.



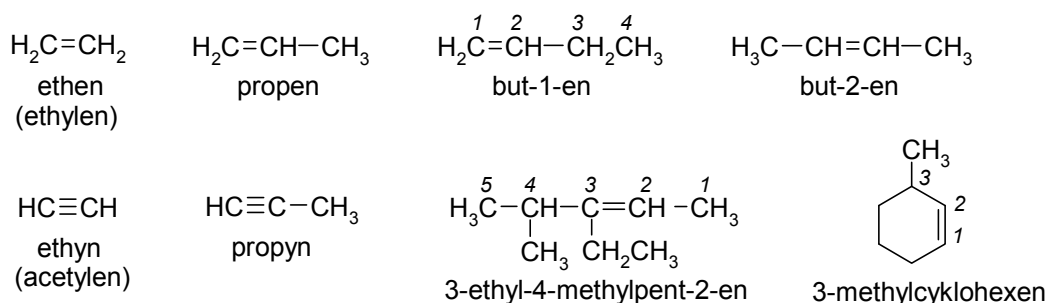
Technicky významné jsou parciální oxidace uhlovodíků na meziproducty, které slouží pro přípravu široké škály složitějších organických sloučenin. Např. parciální oxidací methanu se vyrábějí saze, pyrolýzou methanu v elektrickém oblouku se vyrábí ethyn (acetylen) a konverzí methanu vodní párou se vyrábí tzv. syntézní plyn.



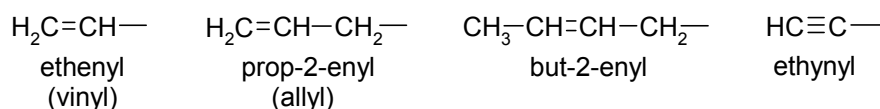
5.2 Alkeny a alkyny

5.2.1 Úvod

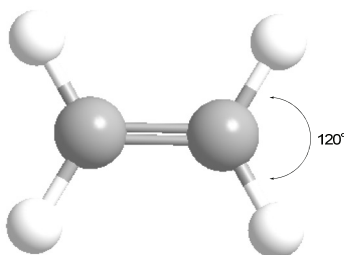
Alkeny obsahují ve své molekule **dvojnou vazbu**, alkyny **trojnou vazbu**. Sloučeniny obsahující **násobnou vazbu** (dvojnou nebo trojnou) společně řadíme mezi **nenасыčené uhlovodíky**. Systematické názvosloví alkenů a alkynů vychází ze zásad pojmenovávání alkanů. Základem názvu je název uhlovodíku s nejdelším uhlíkatým řetězcem obsahujícím násobnou vazbu. Ten se očíslovuje tak, aby atom uhlíku, ze kterého násobná vazba vychází, měl co nejnižší číslo. Poloha dvojně vazby se v názvu vyjádří vložení tohoto čísla mezi kmen názvu a koncovku –en, alkyny mají koncovku –yn. Substituenty se stejně jako u alkanů řadí v abecedním pořadí před základ názvu. Analogicky se vytvářejí názvy cykloalkenů a cykloalkynů, název začíná předponou cyklo–. Protože jednoduché vazby vycházející z atomů uhlíku trojně vazby leží s trojnou vazbou v přímce, je nejmenším stálým cykloalkynem cyklooktyn. U nejjednodušších nenасыčených uhlovodíků se používají triviální názvy. Ethen se nazývá ethylen a ethyn acetylen.



Podobně jako u alkanů se myšleným odtržením atomu vodíku z nenасыčených uhlovodíků vytvářejí jednovazné zbytky. Názvy zbytků se odvozují od názvu alkenů a alkynů přidáním koncovky –yl. Také u zbytků obsahujících násobnou vazbu se řetězec čísluje od místa substituce. V některých případech byly zachovány triviální názvy.

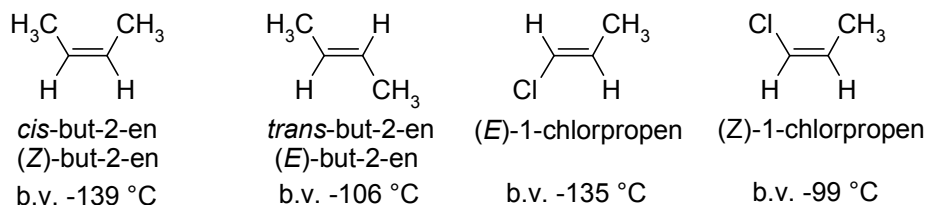


Přítomnost dvojně vazby zabraňuje volné rotaci atomů a skupin atomů kolem této vazby, proto všechny vazby vycházející z atomů uhlíku dvojně vazby leží v rovině a svírají úhel přibližně 120°. Z rovinného uspořádání dvojně vazby vyplývá, že substituenty připojené k dvojně vazbě trvale zachovávají svoji vzájemnou polohu.



Můžeme pak odvodit isomery, které mají stejnou **konstituci**, ale liší se uspořádáním atomů a skupin v prostoru, mají rozdílnou **konfiguraci**. Takové isomery označujeme jako **konfigurační isomery**, které patří do množiny **stereoisomerů**. Jsou-li dva stejné substituenty

nebo skupiny na stejné straně roviny, kterou myšlenkově proložíme dvojnou vazbou, označujeme tuto konfiguraci předponou *cis*-, v opačném případě předponou *trans*-. Obecnější přiřazení konfigurace se provádí pomocí písmenných symbolů² (*E*)/(*Z*). Konfigurační isomery lišící se vzájemnou polohou substituentů vůči rovině dvojně vazby jsou rozdílná chemická individua, liší se svými fyzikálními i chemickými vlastnostmi.

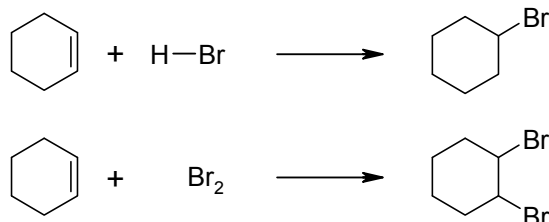


5.2.2 Reakce alkenů

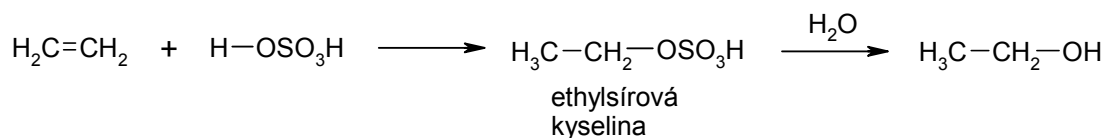
Kromě vazeb C–C a C–H mají alkeny na rozdíl od alkanů ve svých molekulách alespoň jednu dvojnou vazbu C=C. Ta je tvořená jednou vazbou σ a jednou vazbou π . Přítomnost dvojně vazby v molekule zásadním způsobem mění chemické vlastnosti této skupiny uhlovodíků. Protože π -vazba vzniká bočním překryvem dvou p-orbitalů, je slabší než σ -vazba a snáze vstupuje do reakcí, ve kterých své elektrony může poskytnout elektrofilnímu činidlu nebo radikálu. Většina reakcí alkenů má charakter **adičních reakcí**. Dalšími důležitými reakcemi alkenů jsou **oxidace** a **polymerace**.

Elektrofilní adice

Vodíkové kyseliny na cyklohexen vznikne bromcyklohexan. Reakcí alkenů s halogeny vznikají dihalogenalkany, kde je ke každému atomu uhlíku původní dvojně vazby připojen jeden halogen.



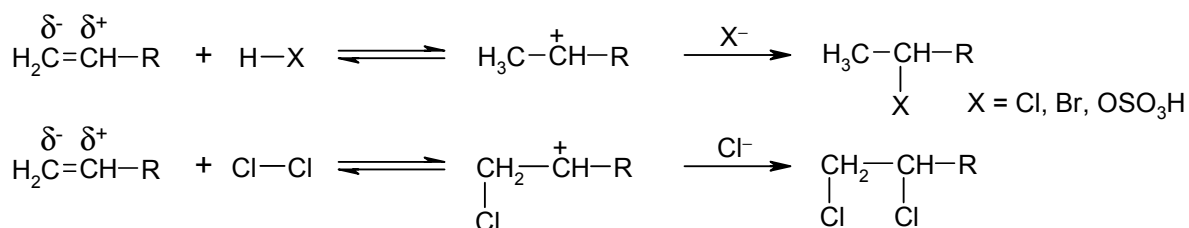
Velký význam má adice vody na ethen. Provádí se nepřímo adicí kyseliny sírové a následnou hydrolýzou ethylsírové kyseliny.



Elektrofilní adiční reakce je zahájena připojením kladně nabitě částí činidla (**elektrofilu**) k dvojně vazbě za vzniku meziprojektu – **karbokationtu**. V druhém kroku reakce se ke karbokationtu připojí záporně nabitý zbytek použitého činidla (**nukleofil**) a

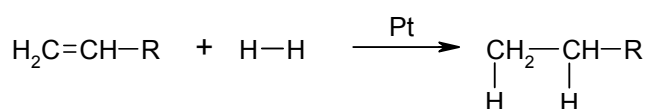
² Označení konfigurace pomocí symbolů (*E*)/(*Z*) je založené na porovnání vzájemné polohy referenčních substituentů na atomech uhlíku dvojně vazby. Jako referenční substituent se na každém z uhlíkových atomů dvojně vazby vybere ten, který má na uhlík navázaný atom s vyšším protonovým číslem. Pokud jsou referenční substituenty ve vzájemné poloze „*trans*“, konfigurace je označena písmenem (*E*), pokud jsou referenční substituenty na stejné straně dvojně vazby, konfigurace se označuje písmenem (*Z*).

vzniká produkt. Často jsou používána činidla, která mají kyselý charakter, například halogenvodíkové kyseliny nebo kyselina sírová. V těchto případech zde jako elektrofil vystupuje kladně nabitý atom vodíku (H^+), tzv. proton, a nukleofilní část představuje anion kyseliny. V dalších činidlech roli elektrofilu přebírá např. kladně nabitý atom halogenu (Cl^+ , Br^+). Při adici nesymetrických činidel se těžší část adující se molekuly připojuje na atom uhlíku dvojné vazby, který nese menší počet atomů vodíku (tzv. *Markovnikovovo pravidlo*). V podstatě se připojení elektrofilního činidla na nesymetricky substituovanou dvojnou vazbu řídí její polarizací. Elektrofil vstupuje na místo s parciálním záporným nábojem.



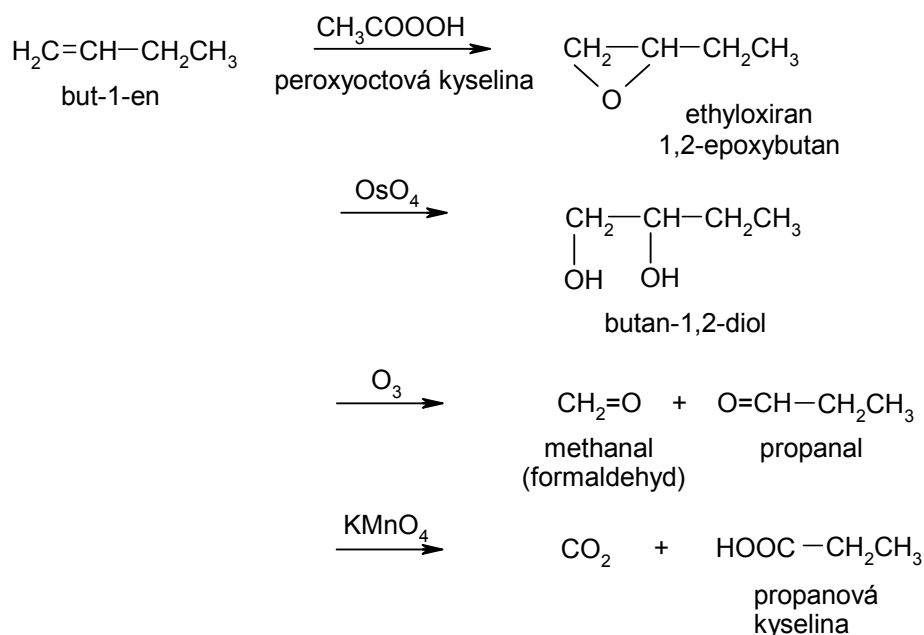
Radikálové adice

Katalytická hydrogenace alkenů je radikálová adice vodíku na dvojnou vazbu, ke které dochází na povrchu kovového katalyzátoru. Katalyzátor napomáhá štěpení molekuly vodíku na atomy. Nejčastěji se používá platina, palladium nebo nikl.



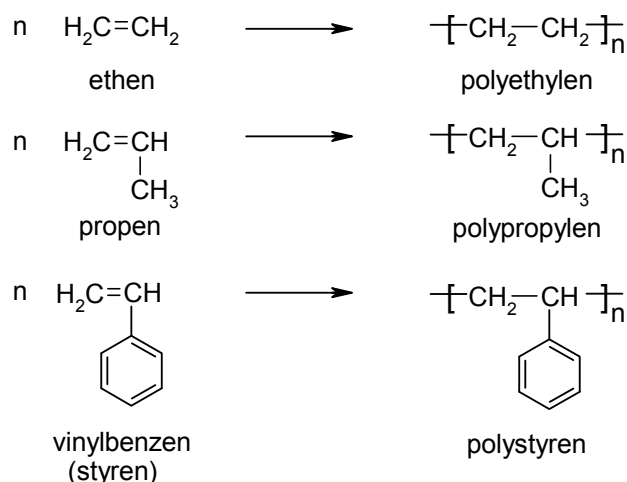
Oxidace alkenů

Mezi významné reakce alkenů patří jejich oxidace, kterou lze uskutečnit za různých podmínek a různými oxidačními činidly (peroxykyseliny, $KMnO_4$, O_3 , OsO_4 , aj.). Výsledkem jsou kyslíkaté deriváty uhlovodíků, jako oxirany (cyklické ethery), alkoholy, karboxylové sloučeniny i karboxylové kyseliny.



Polymerace alkenů

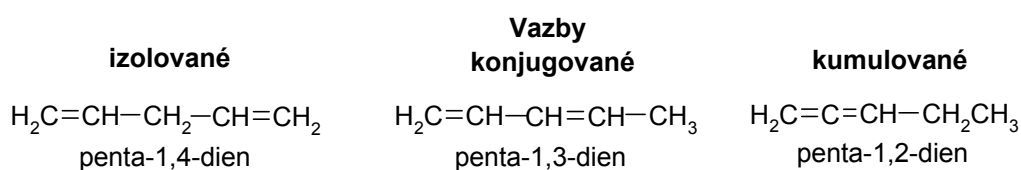
Významné podíly vyráběných jednoduchých alkenů – ethenu, propenu a vinylbenzenu (styrenu) se zpracovávají na plasty. Při procesu **polymerace** dochází k mnohokrát opakované adici (polyadici), při níž z molekul monomeru (alkenu) vzniká polymer. Přitom zanikají dvojně vazby v alkenu.



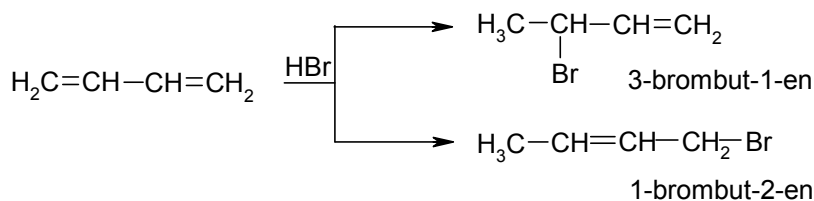
Polymery se pro svou velkou relativní molekulovou hmotnost označují též jako makromolekuly. Konce těchto makromolekul jsou ukončeny atomem vodíku nebo jednoduchými skupinami, např. OH. Číslo **n** se označuje jako stupeň polymerace a může dosahovat hodnot až desítek tisíc.

5.2.3 Dieny

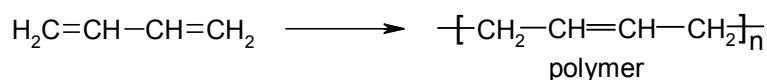
Dieny jsou nenasycené uhlovodíky, které ve své molekule obsahují dvě dvojně vazby. Vzhledem k relativní poloze těchto násobných vazeb rozlišujeme dieny s vazbami izolovanými, konjugovanými a kumulovanými. V konjugovaných dienech jsou násobné vazby spojeny jednou jednoduchou vazbou.



Dieny s izolovanými dvojnými vazbami reagují stejně jako alkeny a každá násobná vazba se chová nezávisle. V kumulovaných systémech to platí rovněž, nicméně jejich reaktivita je komplikovanější. Největší význam mají dieny s konjugovanými dvojnými vazbami, které tvoří propojený systém π -vazeb a v řadě reakcí se chovají jako celek. To se projeví při adicích halogenů a halogenovodíků. Bude-li se například adovat bromovodík na buta-1,3-dien vznikne směs dvou konstitučních isomerů: 3-brombut-1-en a 1-brombut-2-en. Jejich poměr závisí na podmínkách reakce. Zatímco při nízké teplotě (0 °C) vzniká jako hlavní produkt 3-brombut-1-en, při vyšší teplotě (40 °C) je hlavním produktem 1-brombut-2-en.

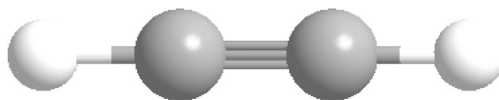


Z průmyslového hlediska má největší význam polymerace dienu pro výrobu syntetických kaučuků.

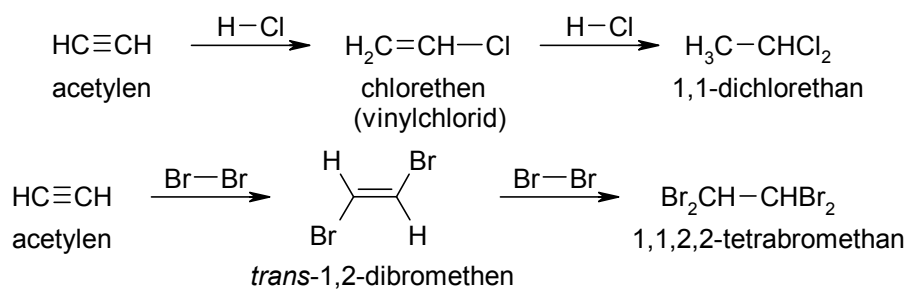


5.2.4 Reakce alkynů

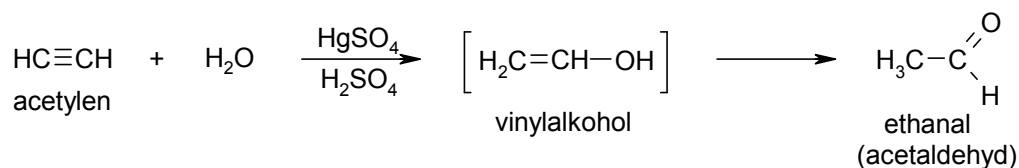
Stejně jako u alkenů je centrem reaktivity alkynů trojná vazba mezi atomy uhlíku. Trojná vazba se skládá z jedné vazby σ a dvou vazeb π , které tvoří jeden celek. Proto je ze všech vazeb C–C nejkratší a nejpevnější. Atomy uhlíku trojné vazby mají sp -hybridizaci a tento orbital vytváří jednoduchou vazbu s atomem vodíku v seskupení $\equiv\text{C}-\text{H}$. Vysoký podíl s -orbitalu ve vazbě má za následek zvýšenou aciditu atomu vodíku v porovnání s alkeny.



Elektrofilní adice na alkyny může probíhat za vzniku sloučenin s dvojnou vazbou nebo sloučenin nasycených v závislosti na tom, kolik molekul činidla se na násobnou vazbu aduje. Průběh adice se stejně jako u alkenů řídí Markovnikovovým pravidlem.

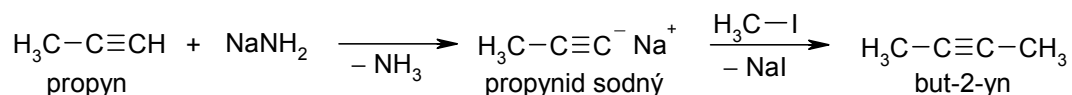


Adice vody na trojnou vazbu acetyleny se provádí v přítomnosti kyseliny sírové a katalyzuje se rtuťnatými solemi. Jako meziprodukt vzniká vinylalkohol, který je nestálý a v kyselém prostředí se okamžitě přeměňuje na ethanal.



Vinylalkohol a ethanal jsou konstituční isomery, které se liší polohou atomu vodíku a dvojně vazby na sousedících vazbách. Označují se jako **tautomery**. Tautomer obsahující karbonylovou skupinu C=O je **ketoforma** a tautomer s dvojnou vazbou a hydroxylovou skupinou je **enolforma** (enol = alken + alkohol).

Slabě kyselé atom vodíku v alkynech s koncovou trojnou vazbou se dá neutralizovat reakcí se silnými bázemi (Na, NaH, NaNH₂, aj.). Vzniklé soli snadno reagují s halogenalkany a substituční reakcí tak vznikají homologické alkyne.



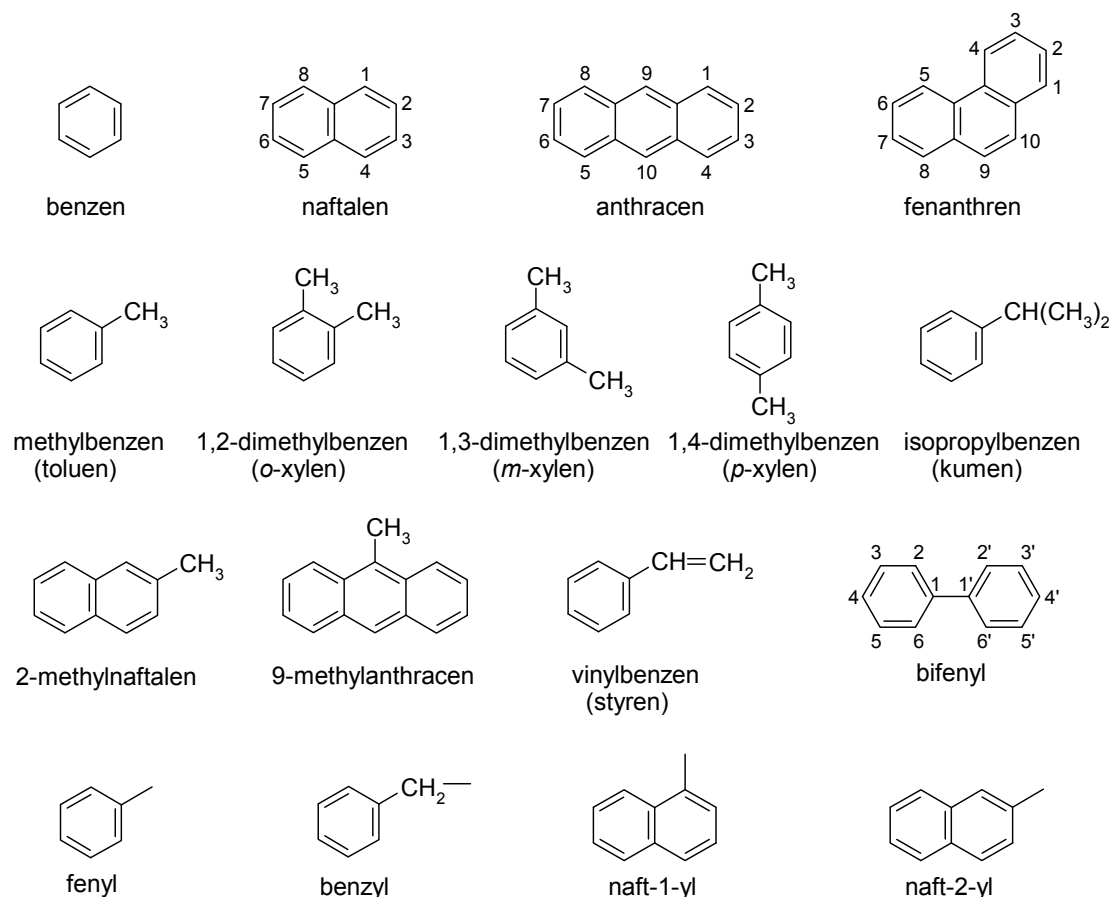
Příkladem solí acetyleny jsou acetylid stříbrný a acetylid měďný, které jsou v suchém stavu výbušné, a acetylid vápenatý (karbid vápníku), který dříve sloužil k výrobě acetyleny rozkladem vodou.



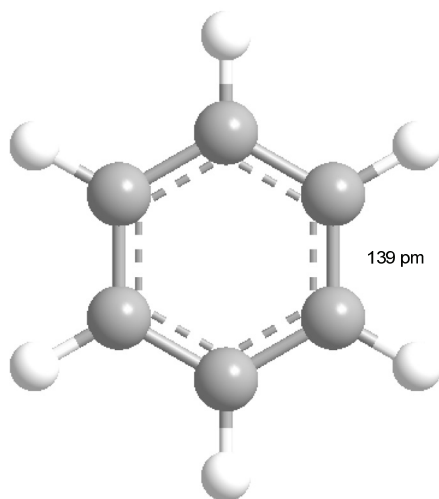
5.3 Aromatické uhlovodíky

5.3.1 Úvod

Názvosloví aromatických uhlovodíků (**arenů**) vychází z triválních názvů základních uhlovodíků, které vznikaly v průběhu vývoje organické chemie v 19. století. Od základních názvů arenů jsou odvozeny i názvy jednovazných zbytků souhrně označovaných jako **aryly**. Kromě benzenu, u něhož je označení prvního atomu uhlíku libovolné a volíme ho tak, aby substituenty měly co nejnižší lokant, číslovají se ostatní areny dle dohodnuté konvence. Mezi důležité aromatické uhlovodíky patří benzen a dále areny, v nichž jsou dva atomy uhlíku společné dvěma benzenovým kruhům (např. naftalen, anthracen, fenantren). Takové uhlovodíky se nazývají **kondenzované**.



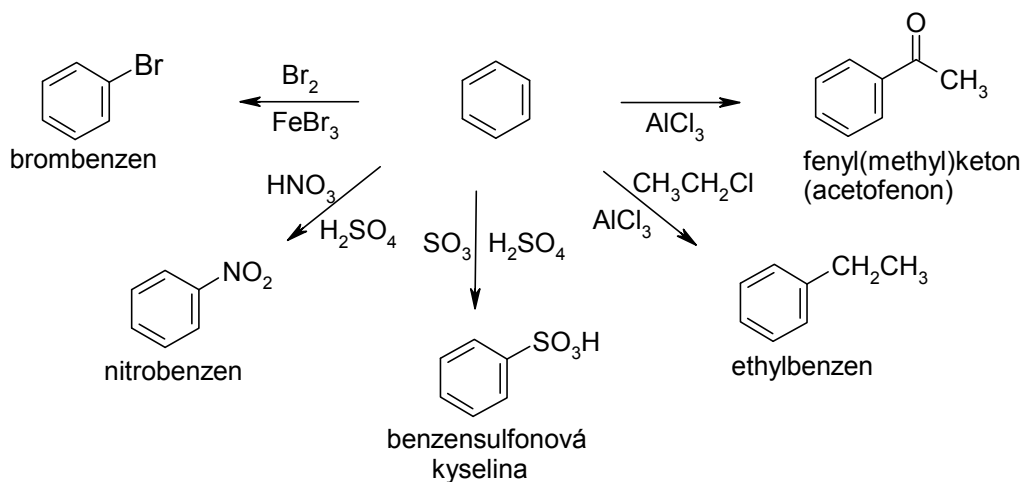
Strukturu arenů obvykle vyjadřujeme grafickými vzorci. π -Elektronový systém v kruhu je znázorněn konjugovanými dvojnými vazbami s tím, že to neodpovídá skutečné konstituci. Např. v benzenu jsou délky vazeb C–C všechny stejné (139 pm) a leží mezi délkou jednoduché (154 pm) a dvojně vazby (133 pm). Molekuly arenů jsou rovinné, mají $4n+2$ π -elektronů (n je celé číslo). Tyto π -elektrony jsou rovnoměrně rozděleny okolo celého aromatického kruhu, jsou **delokalizované**. V důsledku delokalizace dochází ke značné stabilizaci elektronového systému a uvolnění tzv. delokalizační (mezomerní) energie. Čím vyšší je delokalizační energie, tím je sloučenina stářejší. Hodnota delokalizační energie u benzenu je 151 kJ/mol. Přestože mají aromatické uhlovodíky nenasycený charakter, liší se svou reaktivitou od alkenů a například nepodléhají za srovnatelných podmínek adičním reakcím.



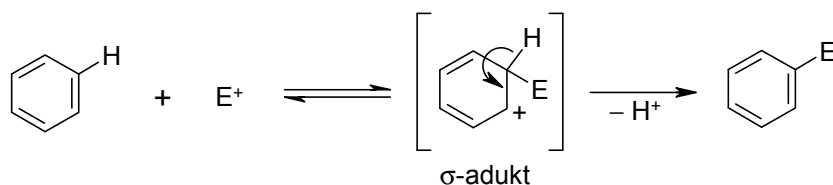
5.3.2 Reakce aromátů

Elektrofilní aromatická substituce

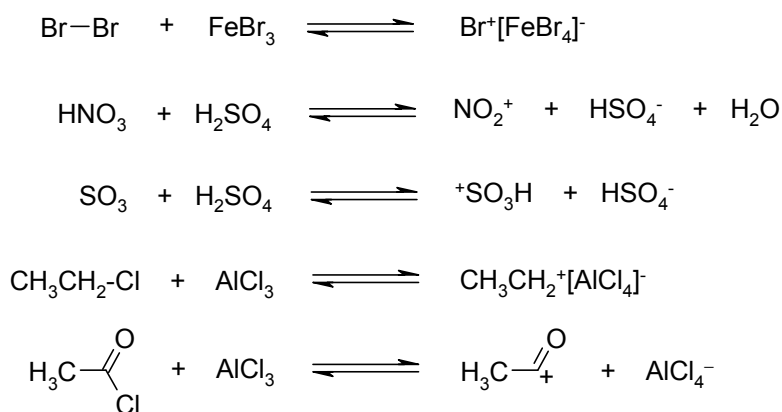
Jak už bylo uvedeno, aromatické uhlovodíky nevykazují reaktivitu alkenů a nepodléhají adičním reakcím. Základní reakcí aromatických uhlovodíků je heterolytická náhrada atomu vodíku za atom či jinou skupinu, tzv. **elektrofilní aromatická substituce**. Mezi nejvýznamnější elektrofilní substituce patří halogenace (s výjimkou fluorace), nitrace, sulfonace, alkylace a acylace.



Při aromatické elektrofilní substituci zůstává zachován aromatický charakter reagujících uhlovodíků. Přitom elektrofilní částice (E^+) nahrazuje atom vodíku, který odstupuje jako proton (H^+). Aromatický systém poskytne dva elektrony pro vytvoření vazby s elektronově deficitním elektrofilem, elektrofil se připojí jednoduchou vazbou k atomu uhlíku a vznikne nearomatický meziprodukt označovaný jako **σ -adukt**. V druhém reakčním kroku se odštěpí proton a obnoví se aromatický charakter produktu.



V případě všech reakcí probíhajících mechanismem elektrofilní aromatické substituce je nutné vhodným způsobem vytvořit elektrofilní částici, která pak atakuje aromatické jádro. Při halogenaci se molekula halogenu aktivuje Lewisovou kyselinou, například bromidem železitým. Nitrace se provádí nitrační směsí, kdy se vzájemnou reakcí kyseliny dusičné a kyseliny sírové generuje nitroniový kation, NO_2^+ . Sulfonace využívá protonovanou formu oxidu sírového, HSO_3^+ , vznikajícího reakcí oxidu sírového s kyselinou sírovou (oleum). Při alkylačních reakcích se karbokation vytváří z halogenalkanů účinkem Lewisových kyselin, popřípadě z alkenů účinkem kyseliny. Při acylacích je reagující částicí acyliový kation, $\text{RC}^+=\text{O}$, vznikající z chloridu karboxylové kyseliny působením Lewisovy kyseliny, například chloridu hlinitého.

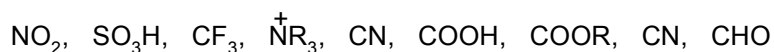


Protože všechny atomy vodíku v benzenu jsou ekvivalentní, je při reakci do prvního stupně lhostejné, který z atomů vodíku se bude substituovat. Pokud se provádí substituční reakce do druhého stupně, může druhý substituent vstupovat vůči prvnímu do tří různých poloh. Zjistilo se, že poloha, do které druhý substituent vstupuje, není náhodná, ale je dána charakterem prvního substituentu. Tak skupiny jako alkyly, halogeny, OH a NH₂ řídí vstup druhého substituentu do poloh 2 (*ortho*) a 4 (*para*), zatímco skupiny NO₂, SO₃H, COOH, CN, CHO řídí vstup druhého substituentu do polohy 3 (*meta*). Obecně substituenty *o*-,*p*-dirigující jsou donory elektronů do aromatického π-elektronového systému, zatímco substituenty *m*-dirigující elektrony z aromatického jádra odčerpávají.

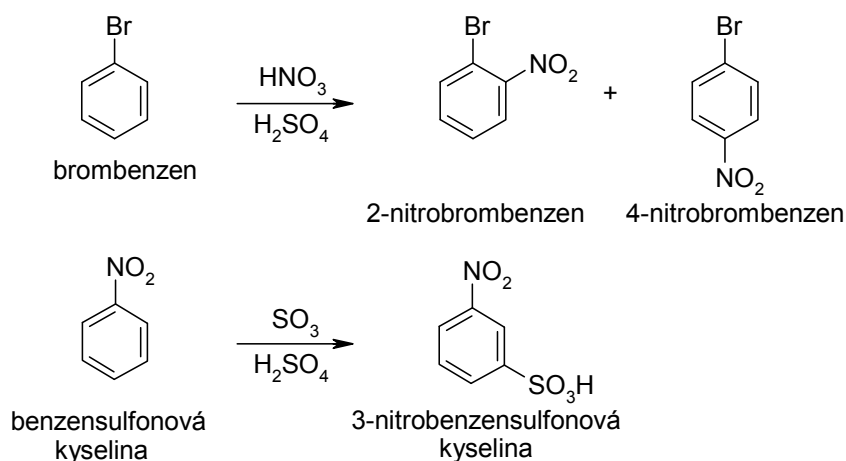
Substituenty *o*-,*p*-dirigující:



Substituenty *m*-dirigující:

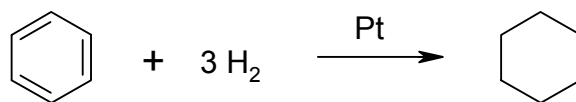


Například nitrací brombenzenu získáme směs 2- a 4-nitrobrombenzenu, sulfonací nitrobenzenu vznikne 3-nitrobenzensulfonová kyselina.

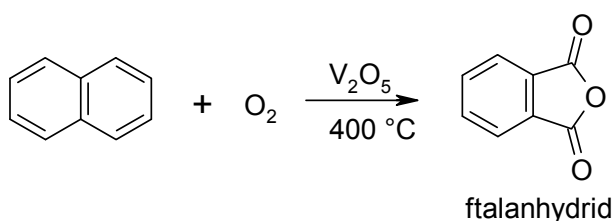
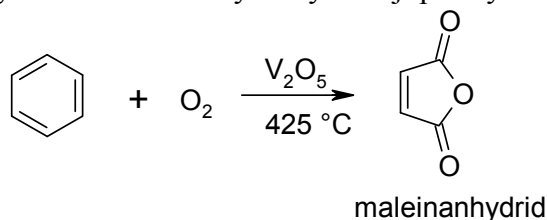


Radikálové reakce

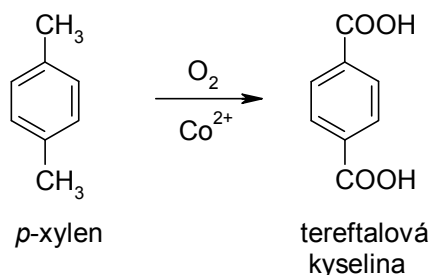
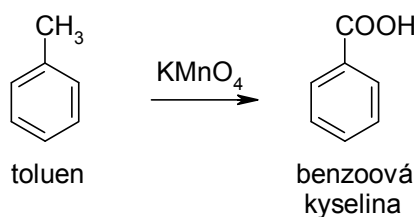
Aromatické uhlovodíky se dají katalytickou hydrogenací převést na odpovídající cykloalkany. V porovnání s alkeny se hydrogenace provádějí za energičtějších podmínek, neboť při připojování prvního molu vodíku je nutno porušit stabilizovaný aromatický systém.



Významné jsou i oxidace aromatických uhlovodíků. Benzen se průmyslově oxiduje za vyšší teploty za katalýzy V_2O_5 za vzniku anhydridu kyseliny maleinové, analogicky se naftalen oxiduje na anhydrid kyseliny ftalové. Obě látky se využívají pro výrobu plastů.



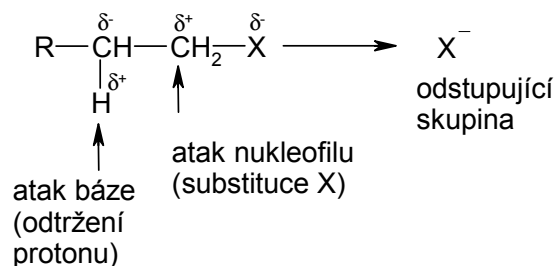
Snáze probíhají oxidace alkylových řetězců připojených k aromatickému kruhu, s výhodou se oxidují methylové skupiny např. kyslíkem nebo manganistanem draselným.



5.4 Deriváty uhlovodíků

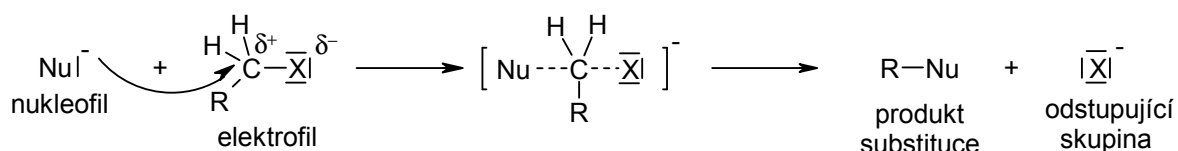
Organické sloučeniny, jejichž molekuly obsahují kromě atomů vodíku a uhlíku i jiné prvky, například dusík, kyslík, síru, či halogeny (tzv. **heteroatomy**), se označují společným názvem **deriváty uhlovodíků**. Deriváty uhlovodíků odvodíme z uhlovodíků náhradou jednoho či více atomů vodíku tzv. **charakteristickou skupinou**, která může být buď jedním heteroatomem nebo skupinou atomů obsahujících heteroatom.

polarizovatelnost vazby, která souvisí se vzdáleností valenčních elektronů halogenů od jádra. Polarizovatelnost vazby C–X stoupá od fluoridů k jodidům, tedy v opačném směru než polarita. Protože v reakcích hraje polarizovatelnost vyšší úlohu, jsou jodderiváty ze všech halogenderivátů nejreaktivnější. Halogeny svým indukčním efektem působí i na sousední atom uhlíku a slabě polarizuje vazby C–H, které z něj vycházejí. Tím se atom vodíku stává kyselějším a je možno jej jako proton odtrhnout působením silné báze. Takto zahajují **eliminální reakce**.

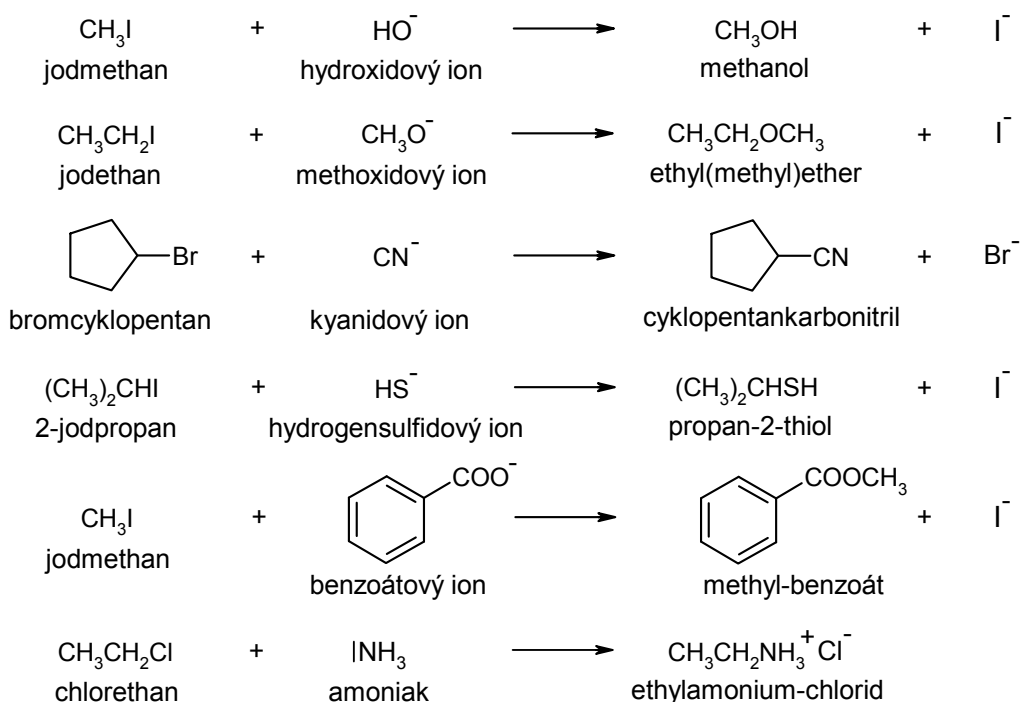


Nukleofilní substituce

Nukleofilní substituce probíhá u halogenalkanů a halogenocykloalkanů, halogenaromáty jsou za srovnatelných podmínek nereaktivní. Vazba C–X je polarizovaná tak, že atom uhlíku nese parciální kladný náboj. Při reakci se nukleofilní činidlo jako donor elektronů připojuje k tomuto atomu uhlíku a v průběhu reakce nastává stav, kdy je k němu částečnou vazbou vázán jak nukleofil, tak odstupující halogen. Tento stav se označuje jako přechodový. Po odstoupení halogenu v podobě halogenidového iontu vzniká produkt substituční reakce, kde je původní halogen nahrazen nukleofilem (Nu). V substitučních reakcích reagují nejnázve primární halogenalkany.



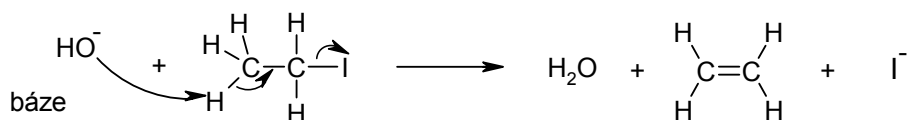
Nukleofilem mohou být různé částice s nábojem i bez náboje. Příkladem nabitého nukleofilu je hydroxidový ion HO^- , alkoksidový ion RO^- a jejich sírná analoga HS^- a RS^- . Dále pak kyanidový ion CN^- , ve kterém je nukleofilním nejčastěji atom uhlíku. Jako nukleofily se rovněž chovají anionty solí karboxylových kyselin RCOO^- . Mezi nenabitě nukleofily patří amoniak NH_3 a aminy RNH_2 , R_2NH či R_3N s volným elektronovým párem na dusíku, nebo alkoholy ROH či voda H_2O s volnými elektronovými páry na kyslíku. Nukleofilními substitučními reakcemi je možno připravovat celou řadu derivátů uhlovodíků, jako alkoholy, ethery, thioly, sulfidy nitrily, nitrosloučeniny, aminy, atd.



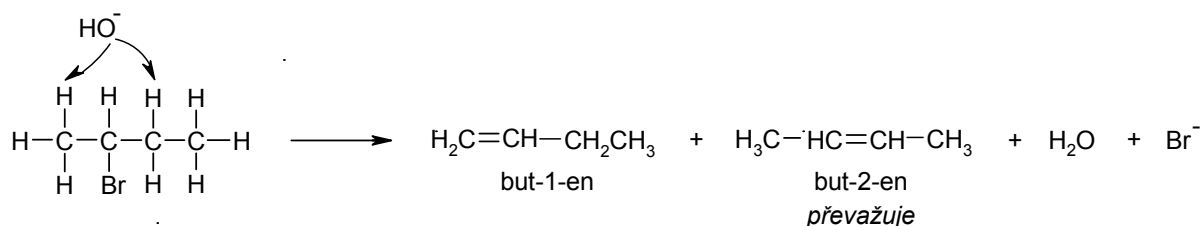
V poslední reakci neutrálního nukleofilu (NH_3) atom dusíku poskytuje svůj volný elektronový pár a v produktu tak získává kladný náboj.

Eliminační reakce

Jak už bylo uvedeno výše, atomy vodíku na uhlíku sousedícím s vazbou C–X jsou slabě kyselé. V přítomnosti silné báze, jako KOH, může hydroxidový ion tento slabě kyselý atom vodíku odštěpit a zároveň ze sousedního atomu uhlíku odstupuje halogen jako halogenid. Výsledkem této eliminační reakce je alken, voda a halogenidový anion. Eliminace vyžaduje obvykle vyšší energii než substituce a proto se eliminační reakce provádějí za vyšší teploty.



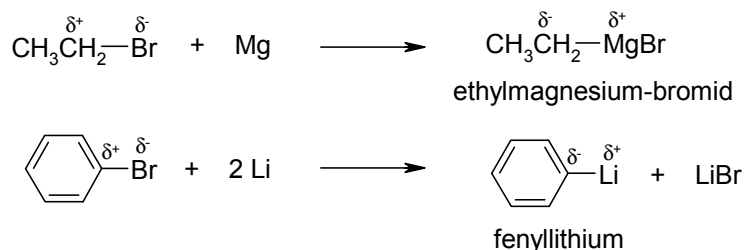
Pokud se bude eliminace provádět u halogenalkanu, který má na obou sousedících atomech uhlíku atomy vodíku, vzniká obvykle směs alkenů. Ve směsi převažuje ten alken, který má k dvojné vazbě vázán větší počet alkylových skupin (tzv. **Zajcevovo pravidlo**³). Eliminace 2-brombutanu tak poskytuje jako hlavní produkt but-2-en.



³ Zajcevovo pravidlo se uplatňuje také při eliminacích vody z alkoholů a dalších reakcích.

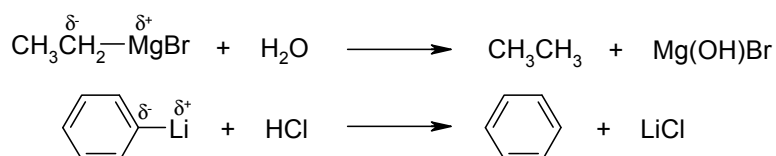
5.4.2 Organokovové sloučeniny

Alifatické i aromatické halogenderiváty mají schopnost reagovat s celou řadou kovů za vzniku **organokovových sloučenin**. Běžné jsou organické sloučeniny lithia, hořčíku, mědi a zinku. Organokovová činidla se pro svoji vysokou reaktivitu používají jako meziprodukty v syntéze složitějších sloučenin. Jednou z cest jejich vzniku je přímá reakce halogenderivátu s kovem.

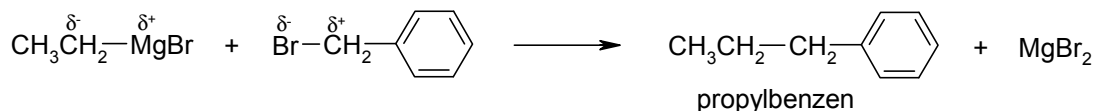


Nová vazba C–kov vzniká přesunem elektronů z kovu k halogenu a vsunutím kovu do vazby C–halogen. Tím dojde ke změně polarizace původní vazby. Elektrofilní charakter atomu uhlíku v halogenderivátu se změní na nukleofilní v organokovové sloučenině, ve které nese atom uhlíku parciální záporný náboj a elektro pozitivnější kov má parciální kladný náboj. Dochází k tzv. **přepólování** atomu uhlíku. Ionty se záporným nábojem na uhlíku se označují jako **karbanionty**.

V analogii se solemi anorganických kyselin lze z formálního hlediska na organokovy rovněž nahlížet jako na soli protonových kyselin (tzv. C-kyselin⁴). Uhlovodíky v tomto kontextu patří mezi nejslabší kyseliny, proto karbanionty patří mezi nejsilnější nukleofily a báze. Ze solí jsou proto vytěšňovány všemi silnějšími kyselinami.



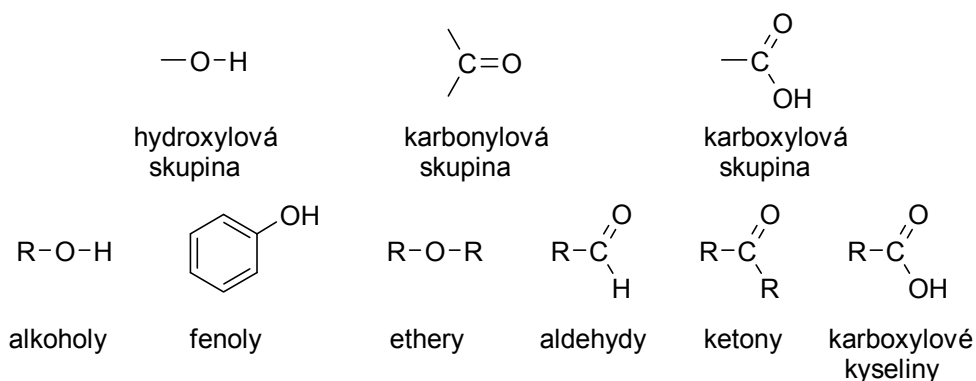
Nukleofilního charakteru organokovových sloučenin se využívá v substitučních reakcích s halogenalkany, kdy dochází k prodlužování uhlíkatého řetězce.



5.4.3 Kyslíkaté deriváty uhlovodíků

Ve všech kyslíkatých derivátech uhlovodíků je atom kyslíku dvojnásobný. **Hydroxysloučeniny** jsou obecně takové deriváty, ve kterých je atom uhlíku alkylové nebo arylové skupiny připojen jednoduchou vazbou k charakteristické **hydroxylové skupině**, –OH. V případě, že je hydroxylová skupina vázána na alifatický řetězec, hovoříme o **alkoholech**. Látky s hydroxyskupinou na aromatickém jádře jsou **fenoly**. Formálně lze alkoholy a fenoly považovat za deriváty vody, kde je jeden atom vodíku nahrazen uhlíkatým zbytkem. Podobně ethery představují deriváty uhlovodíků, kde jsou k atomu kyslíku připojeny dva uhlíkaté řetězce. V případě etherů jsou tedy v molekule vody formálně nahrazeny oba atomy vodíku za uhlovodíkové zbytky.

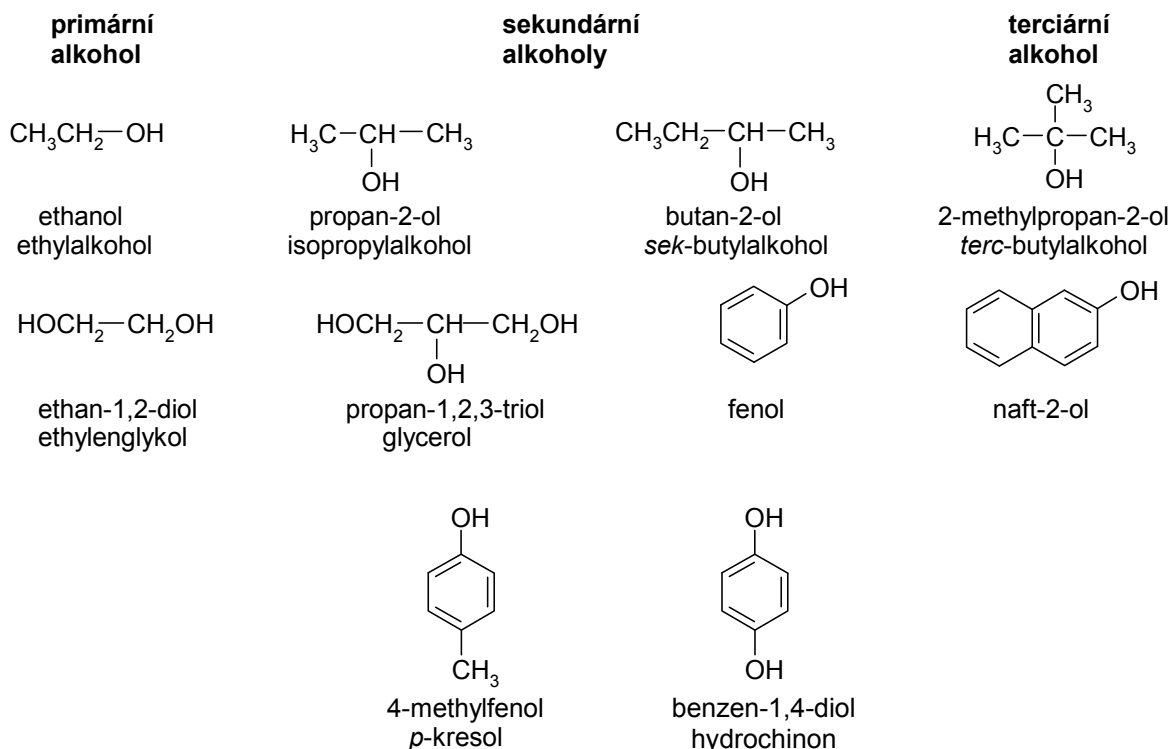
⁴ Sloučeniny, které při svém kyselém chování odštěpují proton navázaný na atom uhlíku, se nazývají C-kyseliny.



Další velkou skupinu kyslíkatých derivátů představují sloučeniny obsahující **karbonylovou skupinu**, ve které je atom kyslíku vázán dvojnou vazbou k atomu uhlíku. V molekulách **aldehydů** jsou k atomu uhlíku karbonylové skupiny připojeny dva atomy vodíku, resp. jeden atom vodíku a jeden uhlovodíkový řetězec; v molekulách **ketonů** jsou ke karbonylovému atomu uhlíku vázány dva alkylové, resp. arylové zbytky. Jestliže je ke karbonylové skupině připojen atom vodíku, resp. uhlíkatý řetězec na jedné straně a hydroxylová skupina na druhé straně, odvodí se další charakteristická **karboxylová skupina**.

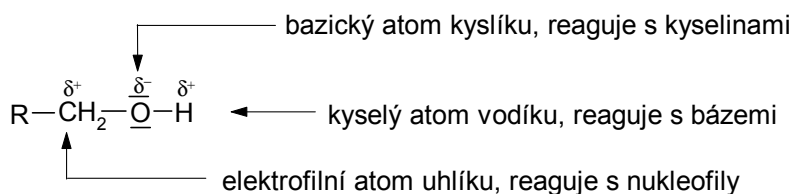
5.4.3.1 Alkoholy a fenoly

Názvy alkoholů jsou odvozeny od názvů uhlovodíků (alkanů, cykloalkanů, alkenů, arenů), ke kterým se přidá společně s lokanty a násobícími předponami zakončení —ol . Základ názvu tvoří nejdelší řetězec obsahující největší počet hydroxylových skupin. Podle staršího aditivního principu je základem název příslušného alkylového řetězce, ke kterému se připojí zakončení —alkohol . V závislosti na typu atomu uhlíku (primární, sekundární, terciární), ke kterému je hydroxylová skupina vázaná, pak rozlišujeme alkoholy primární, sekundární a terciární. Pokud je hydroxyskupina vázaná na aromatické jádro, je obecný název této skupiny sloučenin fenol. Řada názvů různých alkoholů je triviálních.



Přehled reaktivity alkoholů a fenolů

Alkoholy i fenoly obsahují v hydroxylové skupině elektronegativní atom kyslíku, čímž podobně jako u vazby C–X v halogenderivátech dochází k polarizaci vazby C–O. V alkoholech je díky vysoké elektronegativitě kyslíku polarizovaná i vazba O–H. Podobně jako molekula vody má hydroxylová skupina amfoterní charakter. Atom vodíku v alkoholech je kyselý (přibližně stejně kyselý jako ve vodě), naproti tomu atom kyslíku má bazický charakter a díky volnému elektronovému páru může reagovat s protonem.



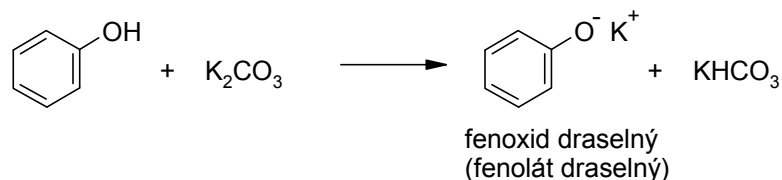
Elektronový tah atomu kyslíku v alkoholech dále vede ke vzniku parciálního kladného náboje na atomu uhlíku. Jestliže budeme atom kyslíku protonovat, tento elektronový tah se ještě zvýší a tím se zvýší parciální kladný náboj na atomu uhlíku. Ten pak může reagovat s nukleofilními činidly ve smyslu substituce hydroxylové skupiny.

Acidobazické vlastnosti alkoholů a fenolů

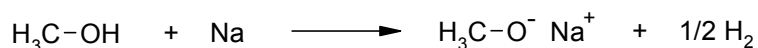
Protože alkoholy jsou přibližně stejně kyselé jako voda, není možné vytvářet soli alkoholů – alkokidy (alkoholáty) – reakcemi s alkalickými hydroxidy. Z toho důvodu běží reakce opačně: voda jako nepatrně silnější kyselina uvolní alkohol z jeho soli, alkokidu. Naopak, silnější báze, jako hydrid sodný, amid sodný a organokovová činidla reagují s alkoholy za vzniku solí.



Fenoly jsou v porovnání s alkoholy mnohem silnější kyseliny a dají se neutralizovat na fenoxidy (fenoláty) již reakcemi s alkalickými hydroxidy a uhličitany. Vyšší kyselost fenolů je způsobena stabilizací soli, fenolátu, delokalizací záporného náboje na aromatickém jádře.

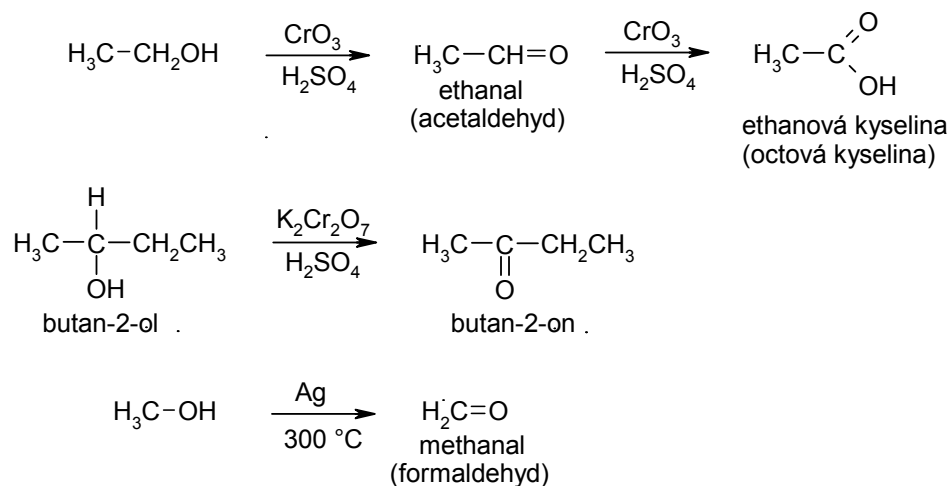


Rozpuštěním sodíku v alkoholech vzniká podobně jako v případě vody sůl a vodík.



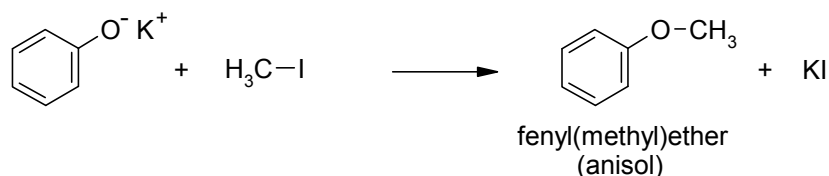
Oxidace alkoholů

Oxidací primárních alkoholů vznikají aldehydy, prodloužením reakční doby se aldehydy dále oxidují až na karboxylové kyseliny. Oxidací sekundárních alkoholů se tvoří ketony, terciární alkoholy jsou vůči oxidaci poměrně odolné. Proces oxidace se dá uskutečnit anorganickými oxidačními činidly (CrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) obvykle v kyselém prostředí, u jednoduchých alkoholů lze rovněž použít katalytické dehydrogenace. Dehydrogenace se provádí na kovových katalyzátorech (Ag, Cu) za vysokých teplot.

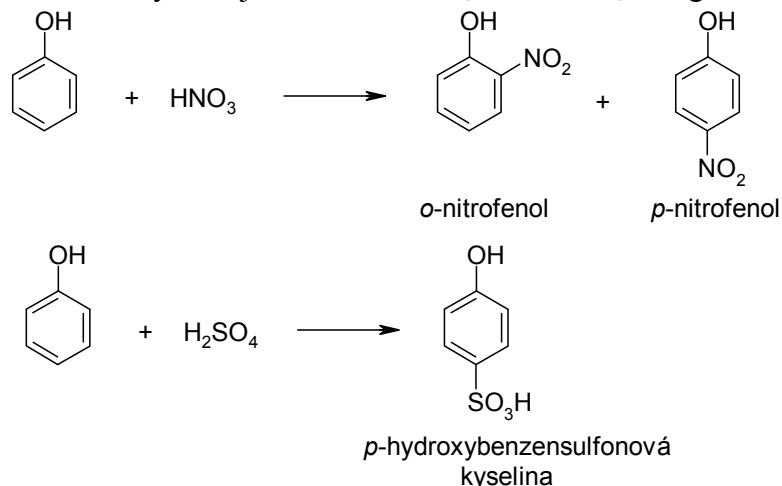


Reakce fenolů

Fenoly se podobně jako alkoholy chovají jako slabé kyseliny a reakcí s bázemi vytvářejí soli. Hydroxylová skupina se však nedá nahradit v substitučních reakcích, fenoly rovněž nepodléhají dehydratační reakci. Fenoxidový ion se využívá jako nukleofil v reakcích s halogenalkany, vznikají tak alkyl(fenyl)ethery.

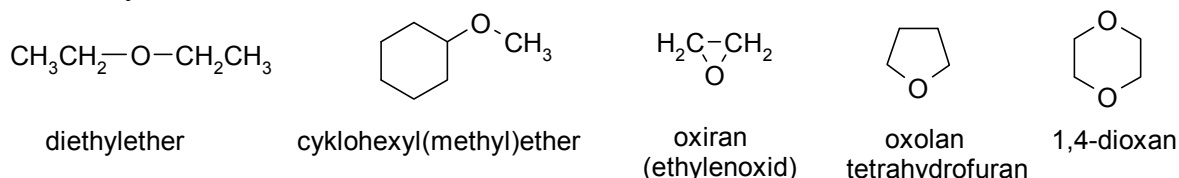


Fenoly jako aromatické sloučeniny jsou velmi reaktivní v elektrofilních substitučních reakcích. Hydroxyskupina patří mezi silně aktivující substituenty a řídí vstup elektrofilu do polohy *ortho*- a *para*-. Fenoly se dají snadno nitrovat, sulfonovat, halogenovat, atd.



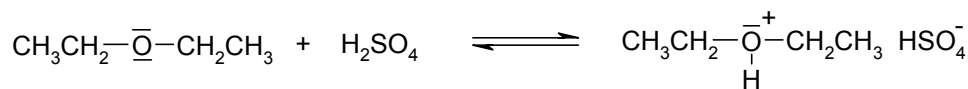
5.4.3.2 Ethers

Ethers jsou sloučeniny, v jejichž molekulách jsou k atomu kyslíku připojeny dva uhlíkaté zbytky. Obsahují tedy charakteristické spojení vazeb C–O–C. Názvy etherů obvykle tvoříme spojením názvů uhlovodíkových zbytků v abecedním pořadí a připojením zakončení –ether. Název druhého substituentu, nebo případného složeného substituentu, dáváme do závorky. Cyklické ethery se pojmenovávají systematickými názvy pro heterocyklické sloučeniny.



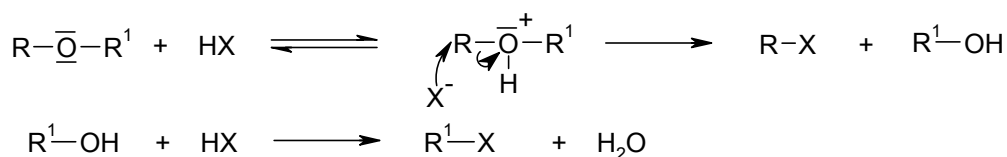
Reaktivita etherů

Podobně jako v alkoholech atom kyslíku v etherech slabě polarizuje vazby C–O. Elektronový pár na atomu kyslíku je centrem bazicity a jeho protonací silnými kyselinami vznikají oxoniové soli. Proto se jednoduché ethery v silných kyselinách rozpouštějí. Zředěním roztoku se oxoniová sůl rozloží (srv. s reakcemi alkoholů, odst. 5.4.3.1).

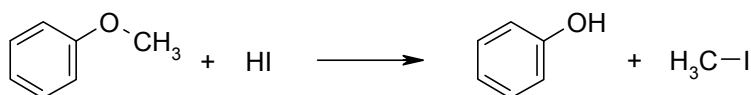
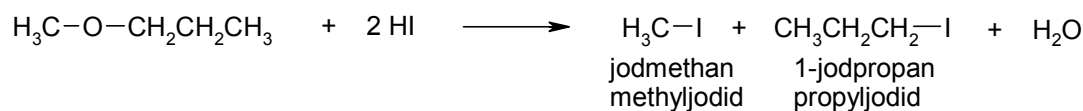
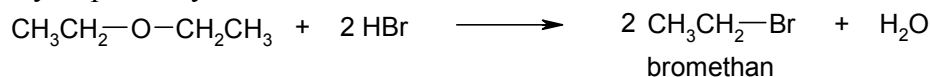


diethyloxonium-hydrogensulfát

K reakci s nukleofily dochází podobně jako u alkoholů právě až po prvotní protonaci atomu kyslíku. Anionty silných anorganických kyselin (HBr, HI) pak substituují protonovanou alkoxykupinu (RO) za vzniku molekuly halogenalkanu a alkoholu (tzv. štěpení etherů). Protože se obvykle pracuje v přebytku kyseliny, vzniklý alkohol reaguje dále na další molekulu halogenalkanu.

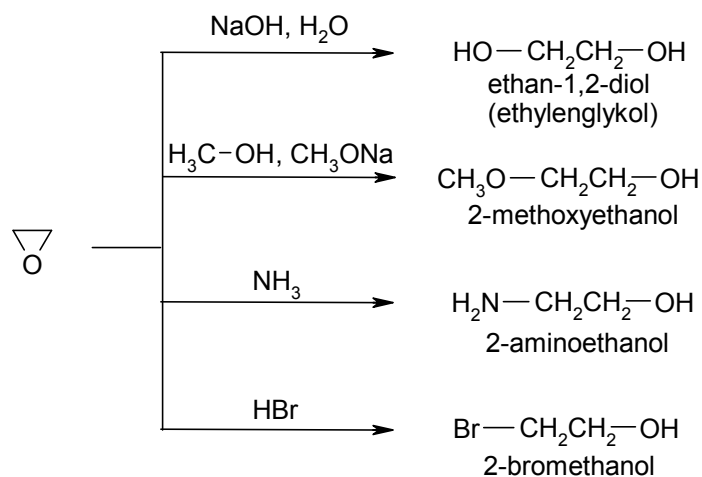


Při štěpení symetrických etherů tedy vznikají dvě molekuly téhož halogenalkanu, při štěpení nesymetrických etherů jsou oba halogenalkany rozdílné. Protože hydroxyskupina ve fenolech nepodléhá nukleofilním substitučním reakcím, jsou fenoly při štěpení alkyl(aryl)etherů koncovými produkty.



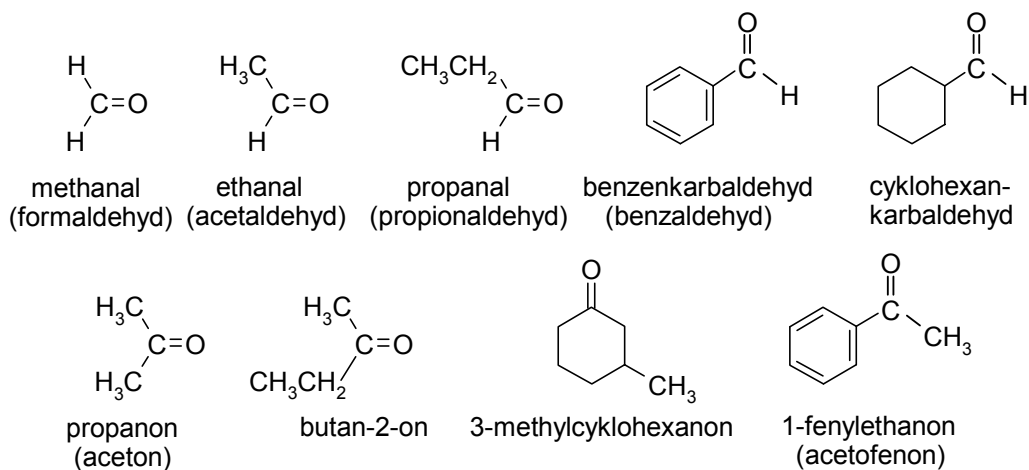
Oxirany

Ethery s tříčlenným kruhem (**oxirany**) jsou v důsledku pnutí kruhu, způsobeném deformací valenčních úhlů, mnohem reaktivnější a snadno se působením nukleofilů otevírají. Reakce probíhá i se slabými nukleofily, musí se však kyselě katalyzovat.

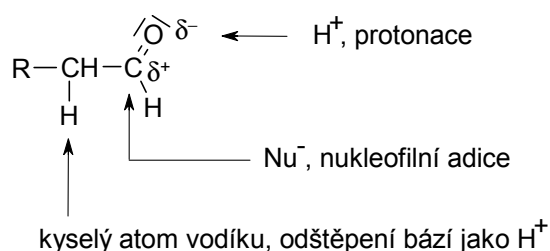


5.4.3.3 Aldehydy a ketony

Aldehydy a ketony patří do skupiny **karbonylových sloučenin** obsahujících charakteristickou skupinu $\text{C}=\text{O}$, označovanou rovněž jako **oxoskupina**. Jak již bylo uvedeno dříve, v molekulách aldehydů jsou k atomu uhlíku karbonylové skupiny připojeny dva atomy vodíku, nebo jeden atom vodíku a jeden uhlovodíkový řetězec. V molekulách ketonů jsou ke karbonylovému atomu uhlíku vázány dva alkylové, resp. arylové zbytky. Přítomnost karbonylové skupiny se u aldehydů a ketonů vyjadřuje rozdílně. Systematický název aldehydů se tvoří spojením názvu příslušného uhlovodíku tvořícího základ názvu a zakončení $-\text{al}$. V případě ketonů se k názvu uhlovodíku připojí zakončení $-\text{on}$. Atom uhlíku karbonylové skupiny v aldehydech a ketonech je zahrnut do základního uhlíkatého řetězce. Pokud v aldehydu není možno atom uhlíku zapojit do hlavního řetězce (například u aromatických aldehydů), připojuje se ke kmenu názvu zakončení $-\text{karbaldehyd}$. Řada názvů aldehydů je triviálních, jsou odvozeny od latinského názvu karboxylové kyseliny o stejném počtu atomů uhlíku, ke kterému se připojuje zakončení $-\text{aldehyd}$ (např. acetaldehyd).

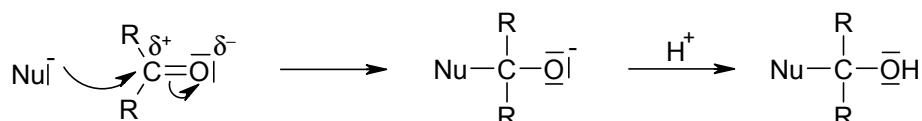


Základní chemické vlastnosti aldehydů a ketonů jsou dány přítomností karbonylové skupiny, ve které je dvojná vazba mezi atomem uhlíku a atomem kyslíku tvořena (stejně jako u alkenů) jednou σ -vazbou a jednou π -vazbou. Protože je však kyslík mnohem elektronegativnější než uhlík, jsou elektrony dvojné vazby C=O posunuty trvale směrem k atomu kyslíku; vazba C=O se stává polární. Na atomu kyslíku je parciální záporný náboj a na atomu uhlíku parciální kladný náboj. Tím je dána reaktivita karbonylové skupiny. Atom kyslíku se díky volným elektronovým párom může koordinovat s částicemi, které mají nedostatek elektronů, např. s protonem, atom uhlíku je naopak elektronově chudý a může interagovat s částicemi s přebytkem elektronů (nukleofily) ve smyslu adiční reakce na elektronově chudou násobnou vazbu. Silná polarizace vazby C=O se navíc projevuje i v jejím nejbližším okolí polarizací vazby C–H na sousedním atomu uhlíku. To znamená, že atom vodíku na uhlíku sousedícím s karbonylovou skupinou se stává slabě kyselým a působením silné báze jej lze odštěpit jako proton, H^+ .

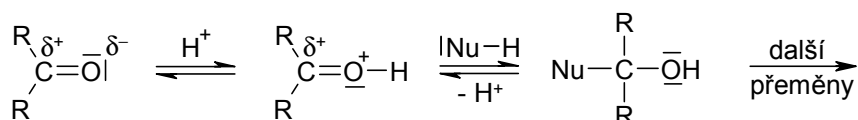


Nukleofilní adice

Aldehydy a ketony podléhají adičním reakcím s celou řadou nukleofilů. Průběh adiční reakce závisí na řadě faktorů: typu a síle nukleofilního činidla, struktuře výchozí karbonylové sloučeniny a reakčních podmínkách. Silná nukleofilní činidla (hydridové ionty, organokovová činidla, uhlíkaté nukleofily) reagují s aldehydy a ketony ve smyslu přímé reakce a vznikají alkoholy.

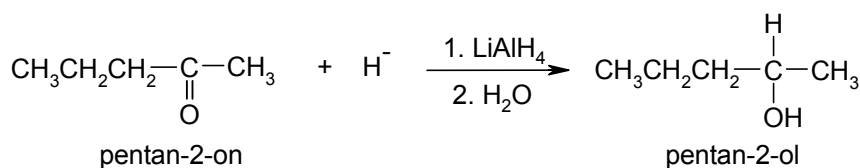
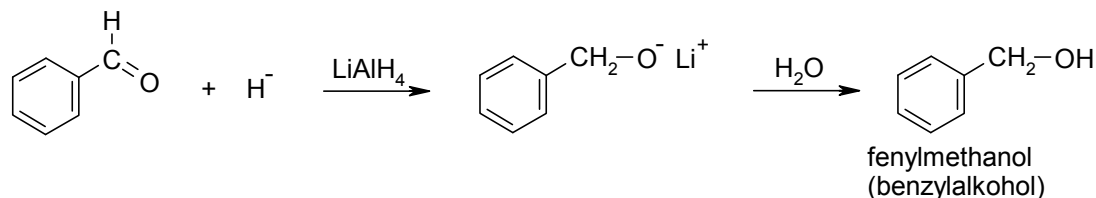


Reakce se slabšími nukleofily – obvykle neutrálními sloučeninami, které mají na atomu kyslíku nebo dusíku volný elektronový pár – probíhají pouze za kyselé katalýzy. Proton v prvním kroku reakce vytváří s atomem kyslíku oxoniovou sůl. Tím se ještě zvýší parciální kladný náboj na atomu uhlíku karbonylové skupiny, na který se v dalším kroku připojí v adiční reakci i slabý nukleofil. Reakce je obvykle vratná a vznikající alkohol představuje meziprodukt, který se dále přeměňuje na různé produkty.

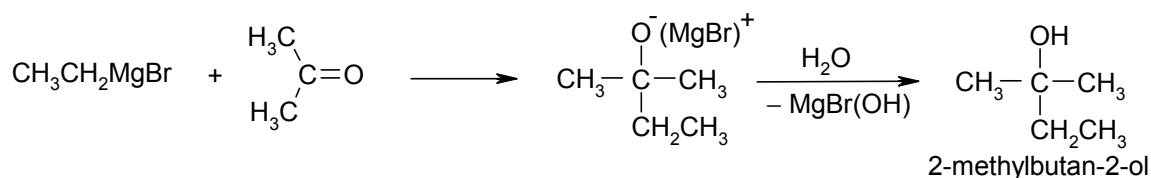
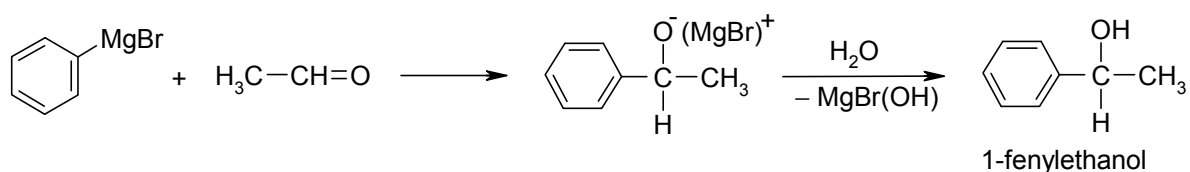


Průběh reakce také závisí na typu karbonylové sloučeniny. Obecně lze konstatovat, že reaktivita karbonylových sloučenin klesá v pořadí formaldehyd > aldehydy > ketony. Příčinou je klesající polarita karbonylové skupiny a rostoucí počet substituentů, které pak zhoršují přístup nukleofilního činidla k reagujícímu atomu uhlíku karbonylové skupiny.

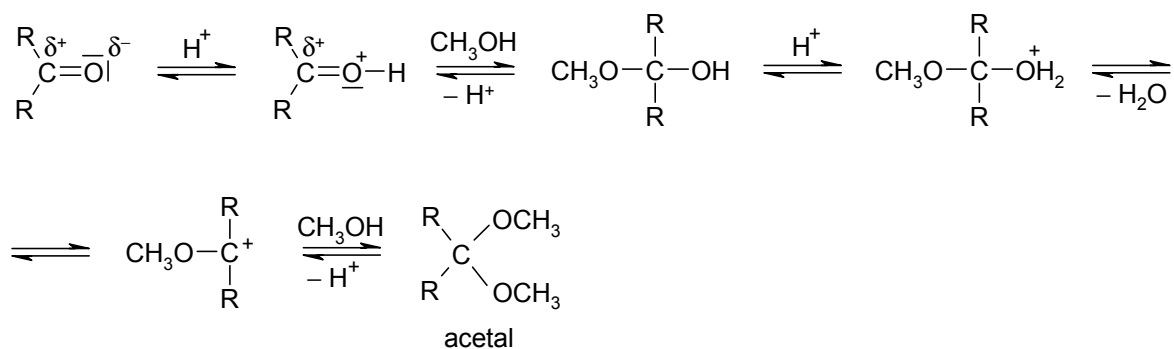
Pro redukci karbonylové skupiny se používají komplexní hydridová činidla: tetrahydroboritan sodný (NaBH_4) a tetrahydridohlinitan lithný (LiAlH_4), ve kterých má atom vodíku charakter hydridového iontu, H^- . Nukleofilní adicí hydridového iontu a následným zpracováním vznikají alkoholy. Redukcí aldehydů se získávají alkoholy primární, redukci ketonů alkoholy sekundární.



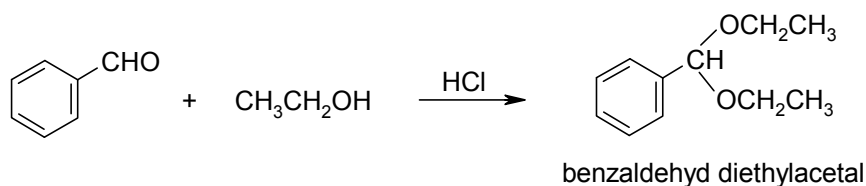
Podobným způsobem se na karbonylovou skupinu adují organohorečnaté a organolithné sloučeniny (odst. 5.4.2). Jejich reakcí s aldehydy vznikají sekundární alkoholy, reakcí s ketony se získávají alkoholy terciární.



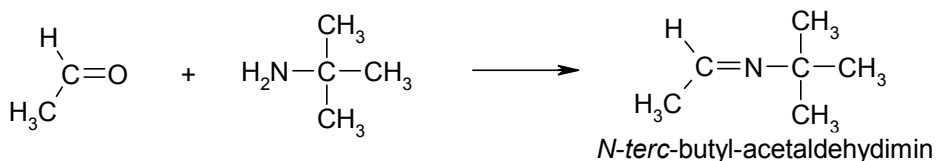
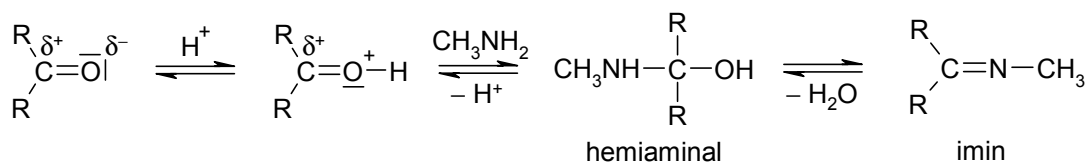
S jednoduchými alkoholy reagují aldehydy a ketony za tvorby acetalů. Reakce je kyselě katalyzovaná a v přítomnosti anorganické kyseliny vzniká produkt adice – **poloacetal** (hemiacetal). Ten se v kyselém prostředí dále transformuje na stálý **acetal**. Protože celá přeměna je sérií vratných reakcí, je možné acetal v přítomnosti vody a kyseliny hydrolyzovat zpět na své výchozí složky, karbonylovou skupinu a alkohol.



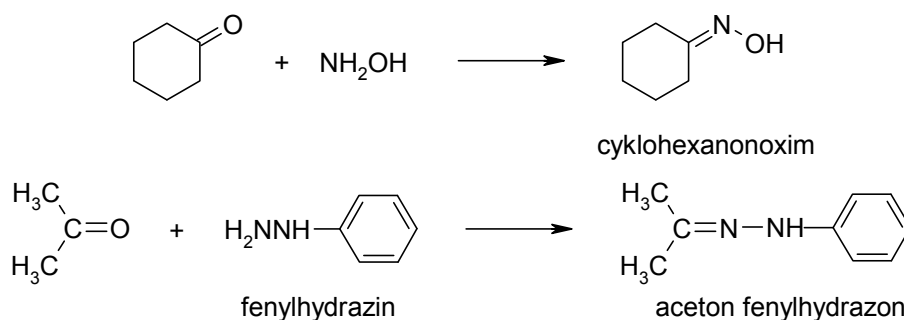
Konkrétním příkladem tvorby acetalu je převedení benzaldehydu na diethylacetal reakcí s ethanolem v kyselém prostředí. Acetaly jsou sloučeniny stálé v bazickém prostředí a nereagují ani s hydridovými redukčními činidly ani s organokovovými sloučeninami.



Primární aminy (R-NH_2), hydroxylamin (NH_2OH) a hydrazin (NH_2NH_2) obsahují atom dusíku nesoucí volný elektronový pár. Tyto dusíkaté nukleofily se adují na karbonylovou skupinu podobným způsobem, jakým probíhá adice alkoholů. Karbonylová skupina se nejprve aktivuje protonací v slabě kyselém prostředí (pH 3-5) a v dalším kroku dochází k adici nukleofilu, například primárního aminu. Vzniklý adukt, hemiaminal, se stabilizuje odštěpením molekuly vody za vzniku iminu. Tato kondenzační reakce vede k dusíkatým analogům karbonylových sloučenin obsahujícím násobnou vazbu $\text{C}=\text{N}$.

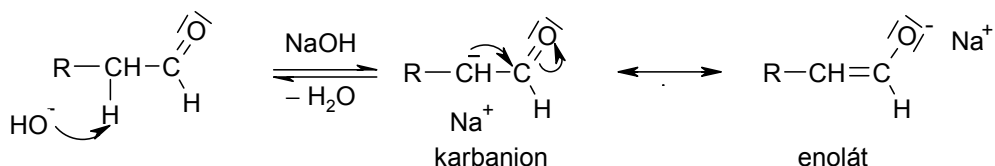


Podobně reaguje i hydroxylamin, který poskytuje oximy. Reakcí s hydrazinem vznikají hydrazony.

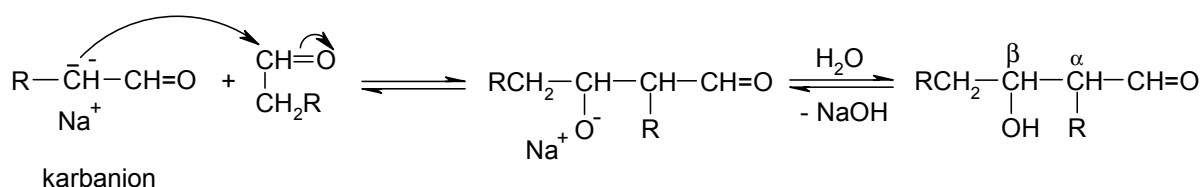


Aldolizace a aldolová kondenzace

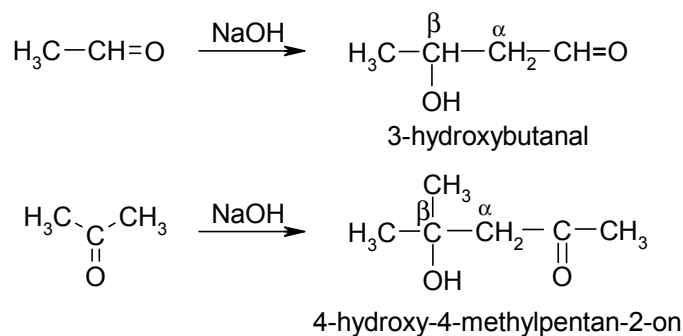
Jak již bylo uvedeno výše, karbonylová skupina zvyšuje kyselost atomů vodíku na sousedícím atomu uhlíku (tzv. α -uhlík). Působením silné báze (hydroxidy a alkoxydy alkalických kovů) lze tento slabě kyselý atom vodíku odštěpit jako proton a vytvořit tak **karbanion**. Ačkoliv jsou obecně karbanionty částice velmi nestálé, v tomto případě jsou stabilizovány konjugací s karbonylovou skupinou. Tím se těžiště náboje přesune na elektronegativnější atom kyslíku. Protože se formálně jedná o sůl alkenolu (enolu), nazýváme tyto nestálé anionty **enoláty**.



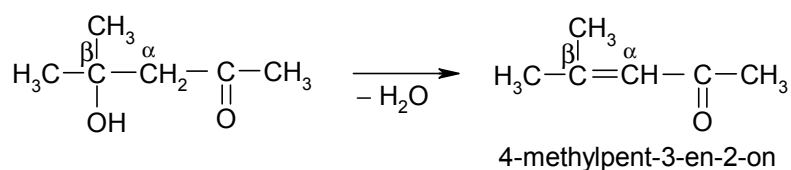
Enolát patří mezi silné nukleofily a aduje se na druhou molekulu karbonylové sloučeniny za vzniku alkoxidu. Ten pak reaguje s vodou, vytváří výslednou β -hydroxykarbonylovou sloučeninu (aldol) a regeneruje bázi.



Aldolizaci podléhají jak aldehydy, tak ketony:

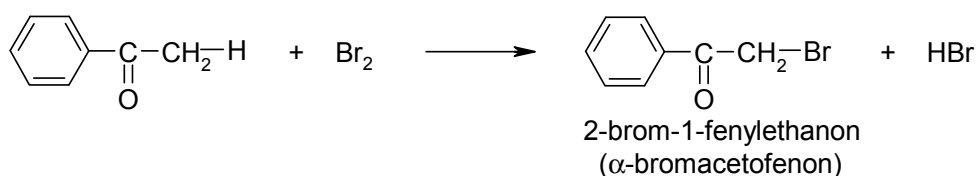


Produkty aldolizace za podmínek reakce snadno podléhají odštěpení molekuly vody. Vznikají karbonylové sloučeniny s dvojnou vazbou, která je v konjugaci s karbonylovou skupinou. V tomto případě pak mluvíme o aldolové kondenzaci.

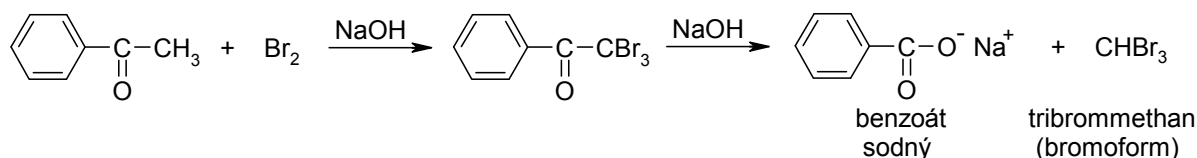


Elektrofilní halogenace

Kyselý atom vodíku v α -poloze karbonylové skupiny lze snadno substituovat kationtem halogenu. Reakce probíhá přes stadium enolu.

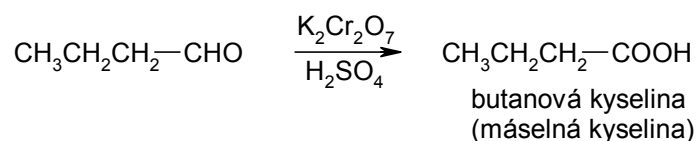


V alkalickém prostředí probíhá halogenace velmi rychle do vyšších stupňů až do stadia trihalogenmethylketonu. Ten se přítomnou bází štěpí za vzniku trihalogenmethanu (haloformu) a soli karboxylové kyseliny (tzv. **haloformová reakce**). Reakce se využívá pro přípravu karboxylových kyselin



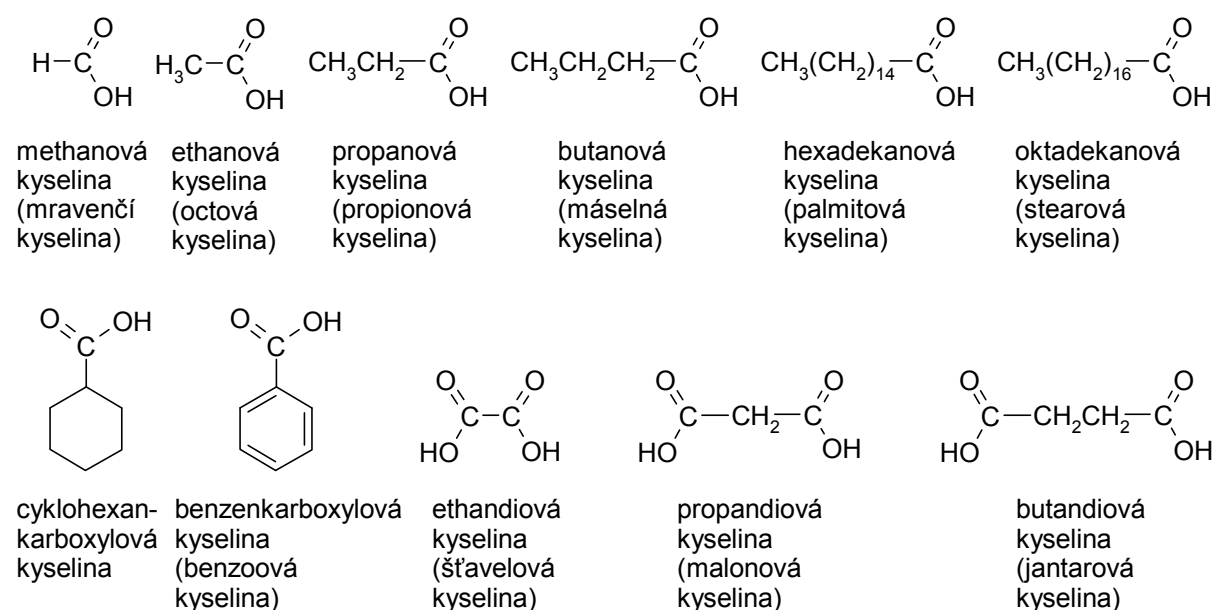
Oxidace aldehydů a ketonů

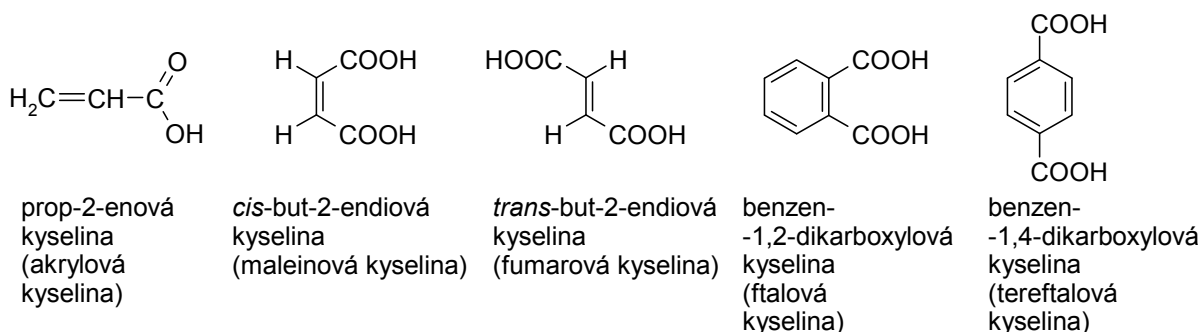
Působením běžných oxidačních činidel ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 , Ag_2O , O_2) se aldehydy oxidují na karboxylové kyseliny. Ketony jsou vůči uvedeným oxidačním činidlům stále a oxidaci nepodléhají.



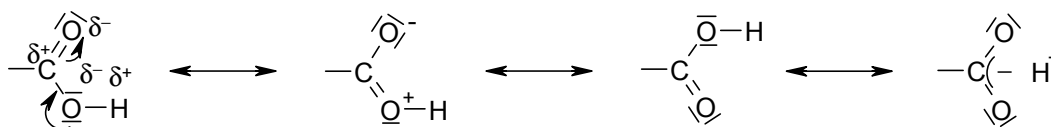
5.4.3.4 Karboxylové kyseliny

Karboxylové kyseliny obsahují v molekule charakteristickou skupinu $-\text{COOH}$. Podle počtu karboxylových skupin můžeme rozlišovat kyseliny jednosytné (monokarboxylové), dvousytné (dikarboxylové), atd. Systematický název karboxylových kyselin je odvozen od základního názvu uhlovodíku, ke kterému je připojí zakončení $-\text{ová}$ kyselina. Atom uhlíku karboxylové skupiny je přítom součástí hlavního řetězce. Pokud ze strukturních důvodů není možné karboxylovou skupinu zahrnout do hlavního řetězce, připojuje se ke kmenu názvu zakončení $-\text{karboxylová}$ kyselina. Nasycené dikarboxylové kyseliny se nazývají alkandiové kyseliny. Tradiční názvy mnoha karboxylových kyselin jsou odvozeny z latinských triviálních názvů.





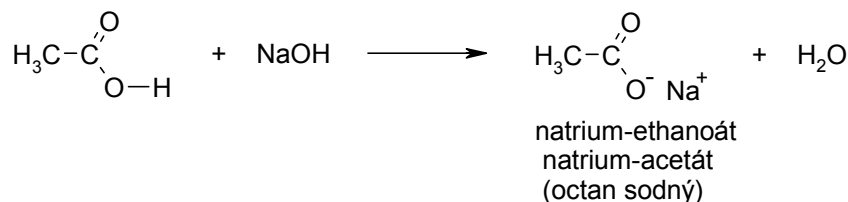
Karboxylová skupina formálně představuje spojení hydroxylové skupiny alkoholů a karboxylové skupiny ketonů. I když v určitých případech karboxylové kyseliny vykazují vlastnosti analogické oběma skupinám kyslíkatých derivátů, ve většině případů se obě funkční skupiny nechovají nezávisle. Jejich reaktivita je spřažená a karboxylová skupina vystupuje jako celek. Vyplývá to z následujících rezonančních struktur.



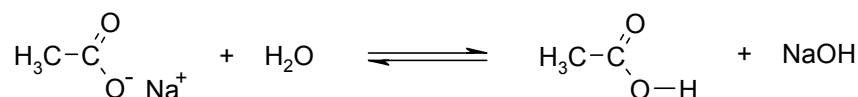
Atomy kyslíku jak v hydroxylové, tak v karboxylové skupině polarizují vazby stejným způsobem jako v alkoholech a karboxylových sloučeninách. Atom uhlíku karboxylové funkce tedy nese parciální kladný náboj a atom vodíku v hydroxylové skupině je kyselý. Zapojení volného elektronového páru atomu kyslíku skupiny –OH do konjugace s karboxylovou skupinou však vede ke snížení parciálního kladného náboje atomu uhlíku v porovnání s aldehydy a ketony, což způsobuje, že karboxylová skupina bude adovat nukleofilní činidla méně snadno. Naznačeným přesunem docházíme opět ke karboxylové skupině, ovšem kyselý atom vodíku je nyní vázán na atom kyslíku, který byl původně ve vazbě C=O. Tyto dvě rezonanční struktury jsou totožné a vyplývá z nich, že skutečná struktura karboxylové skupiny leží mezi těmito dvěma znázorněnými strukturami, atomy kyslíku nejsou vázány ani jednoduchou, ani dvojnou vazbou a délky obou vazeb C–O jsou totožné.

Kyselost karboxylových kyselin

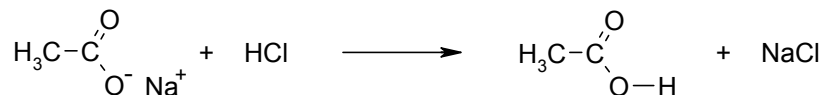
Atom vodíku ve vazbě O–H je mnohem kyslejší než v alkoholech nebo fenolech. V porovnání s anorganickými jsou však karboxylové kyseliny slabší kyseliny. Neutralizací karboxylových kyselin vodnými roztoky alkalických hydroxidů a uhličitánů vznikají soli.



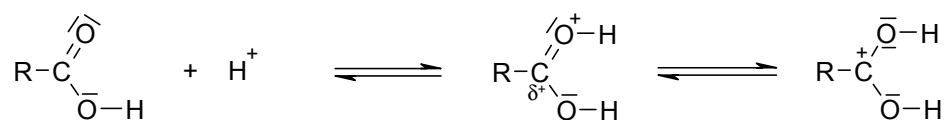
Vodné roztoky alkalických solí karboxylových kyselin reagují slabě zásaditě. Je to způsobeno tím, že tato sůl silné zásady a slabé kyseliny ve vodě částečně hydrolyzuje, a proto obsahuje malý přebytek hydroxidových iontů.



Silné anorganické kyseliny (HCl, H₂SO₄, atd.) vytěsňují karboxylové kyseliny ze svých solí.



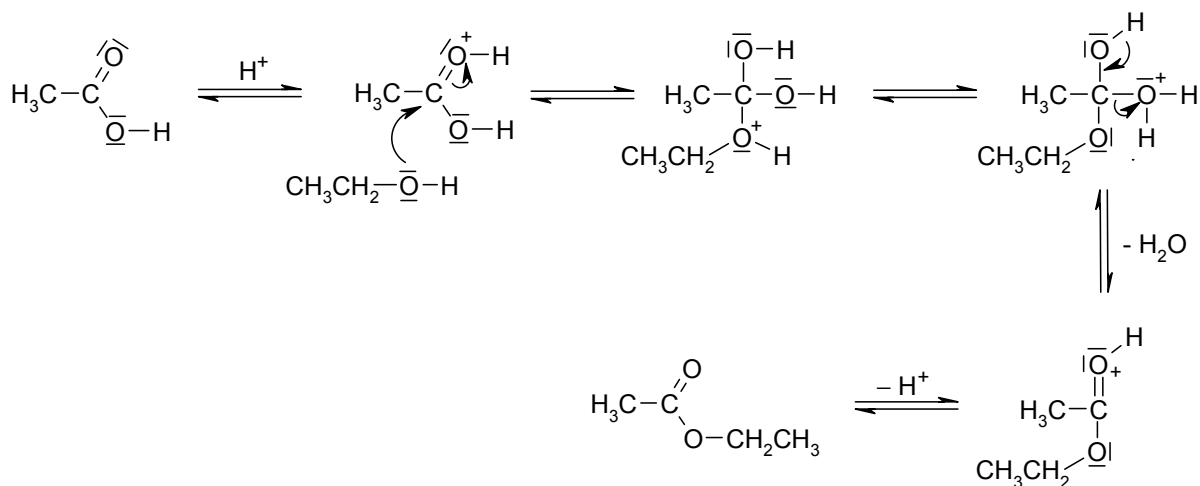
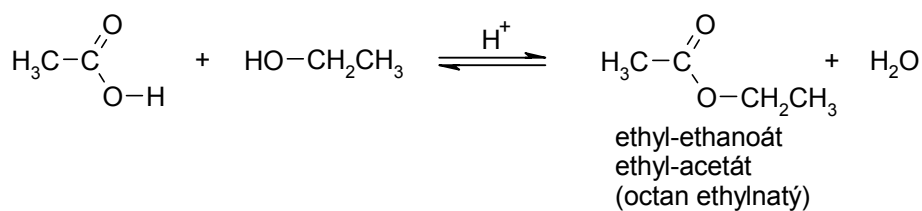
Na druhé straně se v řadě přeměn karboxylové kyseliny chovají jako báze a mohou být protonovány. Protonace probíhá na atomu kyslíku karboxylové skupiny, čímž dochází ke zvýšení parciálního kladného náboje na atomu uhlíku této skupiny. Vzniklé oxoniové soli jsou pak mnohem reaktivnější a snadno adují i slabé nukleofily (srv. s aldehydy a ketony, odst. 5.4.3.3).



Reaktivita karboxylových kyselin

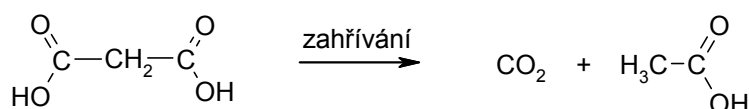
Mezi nejdůležitější reakce karboxylových kyselin patří substituce hydroxylové skupiny za jiný nukleofil, tzv. **nukleofilní acylová substituce**. Atom uhlíku v karboxylové funkci je méně polarizovaný a tím pádem méně reaktivní vůči nukleofilům než uhlík karboxylové skupiny v aldehydech a ketonech. Proto se často acylové substituce katalyzují minerální kyselinou (viz výše).

Typickým příkladem takové reakce je esterifikace, při níž z karboxylové kyseliny a alkoholu za katalýzy silnou anorganickou kyselinou (H₂SO₄, HCl, aj.) vzniká ester a voda. Po protonaci karboxylové kyseliny dojde k nukleofilní adici slabého neutrálního nukleofilu, alkoholu.



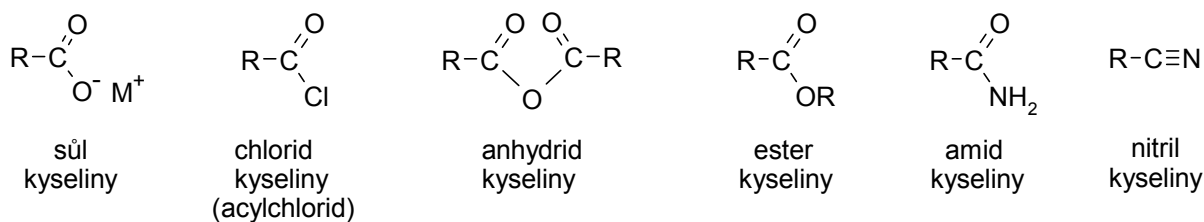
Esterifikace je rovnovážná a odstraňováním vznikající vody se rovnováha posunuje doprava ve prospěch produktů. Průběh reakce je poměrně složitý a kromě adice alkoholu a odstoupení vody zahrnuje i sérii protolytických rovnováh. Při reakci dochází formálně k náhradě hydroxyskupiny za alkoxykupinu. Na rozdíl od substitučních reakcí halogen-derivátů nebo alkoholů přeměna neprobíhá přímo, ale ve dvou krocích. Proto se tento typ reakce označuje jako adičně-eliminační.

Obecně jsou karboxylové kyseliny při zahřívání stálé. Výjimkou je malonová kyselina, která podléhá tzv. dekarboxylaci. Přitom odštěpuje oxid uhličitý a vzniká octová kyselina.

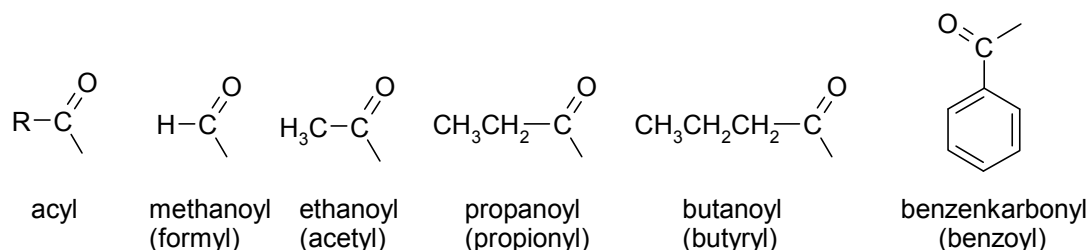


5.4.3.5 Funkční deriváty kyselin

Jako funkční deriváty karboxylových kyselin se označují sloučeniny, ve kterých došlo ke změnám v karboxylové skupině. Náhradou atomu vodíku v hydroxylové skupině kovem se odvozuje soli. Náhradou celé hydroxylové skupiny za atom halogenu se odvozuje halogenidy kyselin (RCOCl), zavedením seskupení –OCOR vznikají anhydridy kyselin (RCOOCOR), výměnou skupiny OH za alkoxykupinu se odvozuje estery kyselin (RCOOR), a substitucí aminoskupinou se odvodí amidy kyselin (RCONH₂). Pokud všechny tři vazby vycházející z atomu uhlíku nahradíme trojvazným atomem dusíku, hovoříme o nitrilech kyselin (RC≡N).

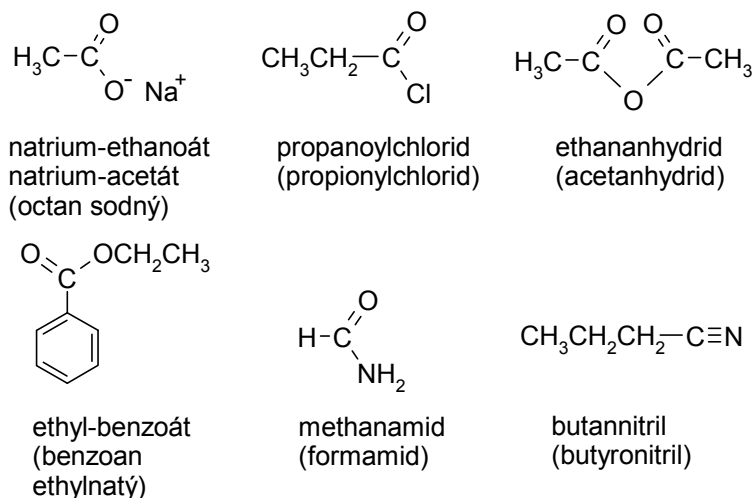


Jednovazný zbytek, který vznikne formálním odtržením hydroxylové skupiny ze skupiny karboxylové, se obecně nazývá **acyl**. Systematické názvosloví acylových skupin se odvozuje od názvu karboxylové kyseliny, popř. jejího triviálního názvu, připojením zakončení –oyl.



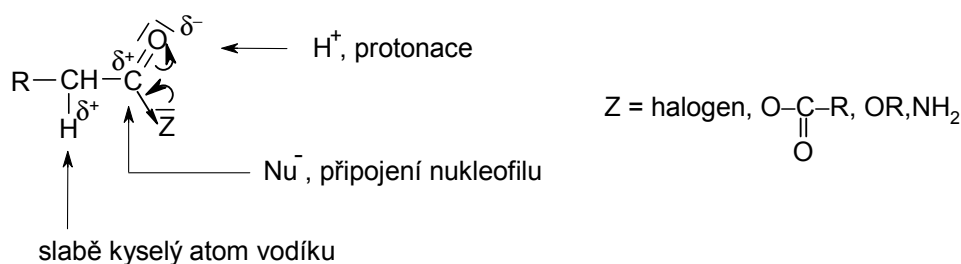
Názvy halogenidů kyselin se tvoří spojením systematického, resp. triviálního, názvu acylu a příslušného halogenidu (např. propanoyl + chlorid = propanoylchlorid). Anhydridy se pojmenovávají spojením názvu uhlovodíku tvořícího hlavní řetězec, ke kterému se připojí zakončení –anhydrid (ethan + anhydrid = athanhydrid). Při tvorbě systematického názvu esterů předradíme s pomlčkou název alkylu (arylu) názvu zbytku karboxylové kyseliny. Názvy amidů a nitrilů vznikají připojením zakončení –amid, resp. –nitril k názvu uhlovodíku.

Starší způsob pojmenování vychází z triviálního názvu acylu, ke kterému se připojí příslušné zakončení.

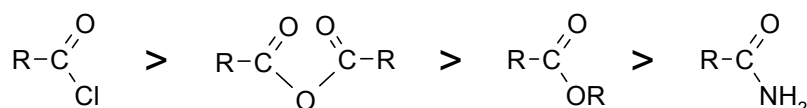


Struktura a reaktivita funkčních derivátů

Struktura a polarizace vazeb ve funkčních derivátech kyselin připomíná situaci v aldehydech a ketonech. Atom kyslíku karbonylové skupiny je místem pro připojení protonu, kyselost atomů vodíku na atomu uhlíku sousedícím s karboxylovou skupinou je zvýšena. Reaktivita karboxylové skupiny vůči nukleofilům je však silně ovlivněna charakterem substituentu Z.

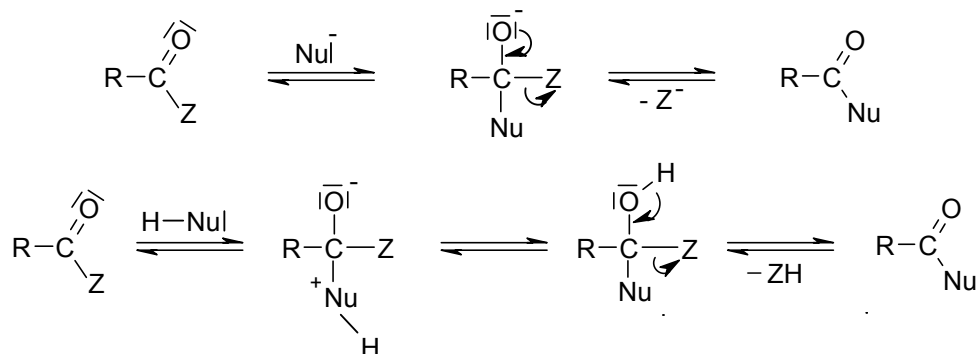


Jak atom halogenu, tak kyslíku nebo dusíku ve skupině Z je elektronegativnější než atom uhlíku, vazba C–Z je proto polarizovaná směrem k substituentu Z. Důsledkem toho je zvýšení parciální kladného náboje na atomu uhlíku. Na druhé straně, každý z těchto heteroatomů má alespoň jeden volný elektronový pár, který se může zapojit do konjugace s karbonylovou skupinou, čímž se naopak snižuje parciální kladný náboj atomu uhlíku. Tyto dva protichůdné vlivy vedou k tomu, že reaktivita funkčních derivátů karboxylových kyselin přibližně sleduje následující pořadí:

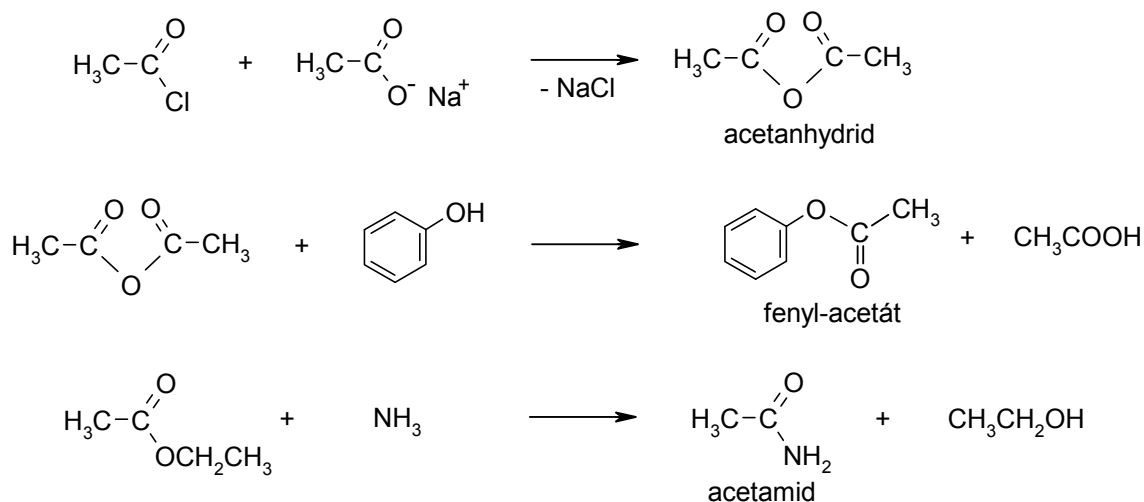


Reaktivita funkčních derivátů je analogická kyselinám. Hlavní reakcí je substituce skupiny Z nukleofilními činidly, která probíhá adičně-eliminacním mechanismem. V prvním kroku reakce dochází k adici nukleofilu na karbonylovou skupinu a v druhém kroku posunem elektronů dojde k obnovení karbonylové skupiny a odstoupení částice Z. Pokud nukleofil nese náboj, odstupuje skupina Z rovněž s nábojem. Je-li atakující částice neutrální molekula,

odštěpí se z funkčního derivátu rovněž neutrální molekula H-Z, přičemž se v průběhu reakce přenesou proton z původního činidla na skupinu Z.

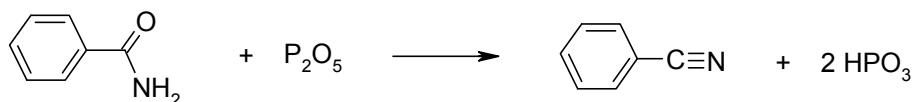


Z výše uvedeného pořadí reaktivity funkčních derivátů vyplývá, že z nejreaktivnějších acylhalogenidů je možno nukleofilní substitucí připravovat anhydridy, estery a amidy, z anhydridů se získají estery a amidy a z esterů pouze amidy. Uvedené přeměny jsou ilustrovány na následujících příkladech.



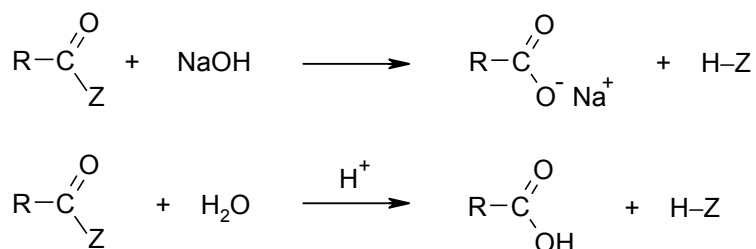
Při vzniku anhydridu z acetylchloridu je atakujícím nukleofilem acetátový anion, který nahrazuje chloridový ion. Ten se spojí se sodným kationtem za vzniku chloridu sodného. Při reakci anhydridu s alkoholem (fenolem) je nukleofilem příslušný alkohol (fenol). Z reakce odstupuje karboxylová kyselina. Amoniak jako nukleofil reaguje s esterem, vzniká amid a odstupuje alkohol.

Nitrily kyselin jsou přístupné z amidů. Jejich reakcí se silně kyselým dehydratačním činidlem se z molekuly amidů odštěpí voda za vzniku nitrilu.



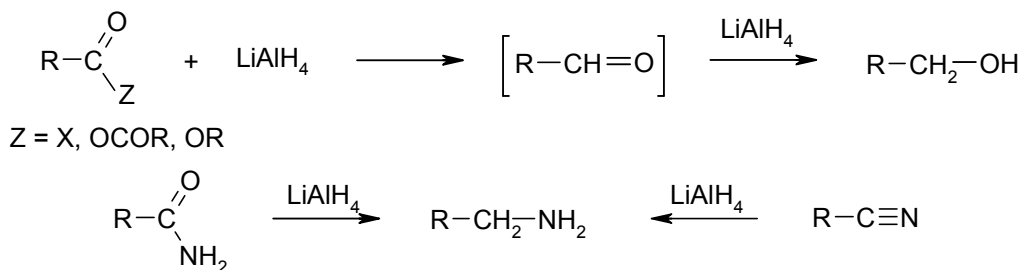
Obecnou vlastností všech funkčních derivátů kyselin je jejich hydrolyza, která může probíhat jako bazicky katalyzovaná reakce působením alkalických hydroxidů ($\text{Nu}^- = \text{HO}^-$)

nebo jako kyselě katalyzovaná reakce v přítomnosti silné anorganické kyseliny (HCl), v tom případě $H-Nu = H_2O$. Hydrolýzou se vždy uvolní původní karboxylová skupina.



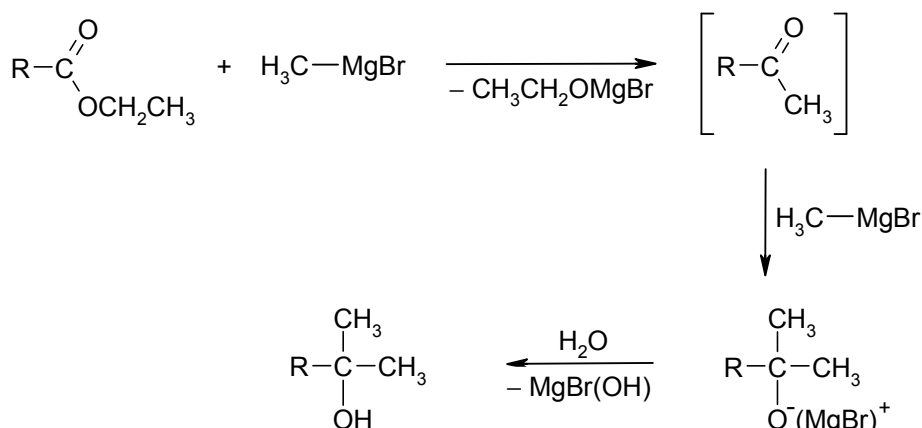
Redukce funkčních derivátů

Chloridy, anhydridy i estery kyselin se analogicky jako aldehydy a ketony působením silných redukčních činidel, jako $LiAlH_4$, redukují na primární alkoholy. Při redukci vzniká jako meziprodukt aldehyd, který je za podmínek reakce nestálý a ihned po svém vzniku se redukuje až na alkohol. Naproti tomu dusíkaté funkční deriváty – amidy a nitrily – se působením $LiAlH_4$ redukují na primární aminy.



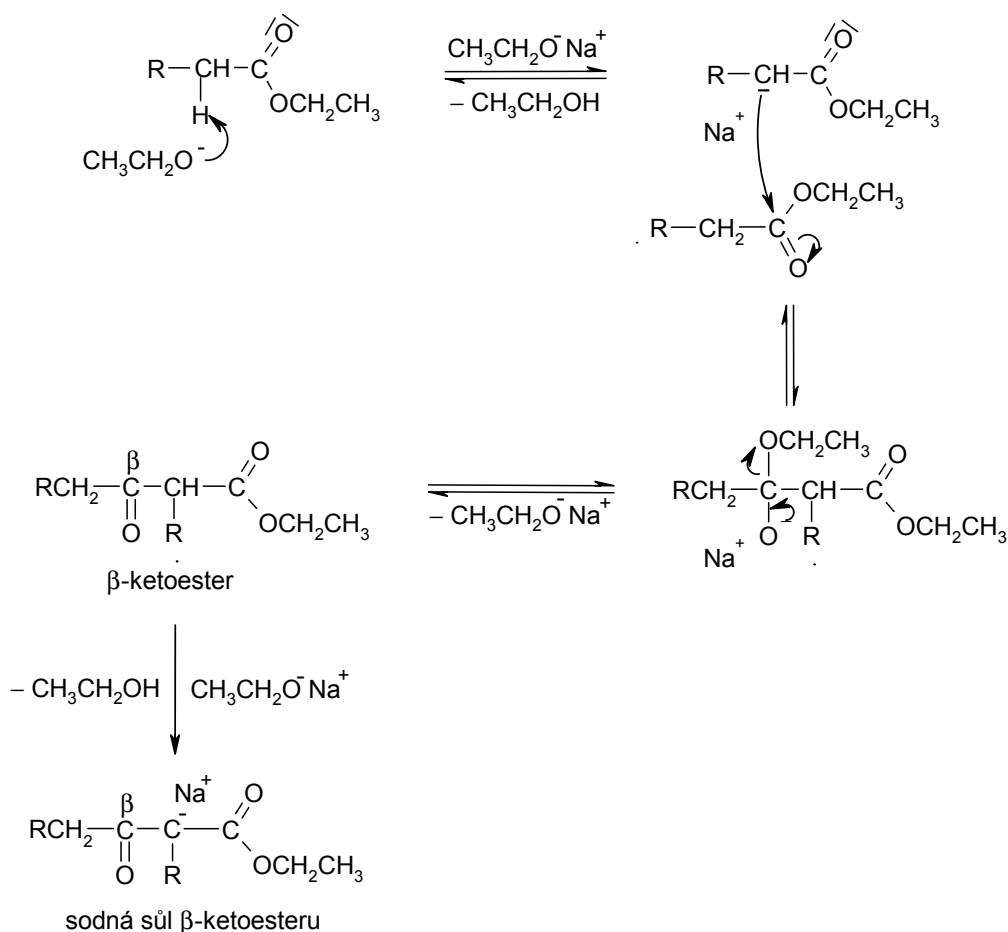
Reakce s organokovovými činidly

V odst. 5.4.3.3 bylo ukázáno, jak reagují organokovové sloučeniny s aldehydy a ketony. Chloridy a estery analogicky reagují s organolithnými a organohořečnatými činidly za vzniku terciárních alkoholů. V prvním kroku reakce se připojením prvního ekvivalentu činidla vytvoří keton, který ihned reaguje s dalším ekvivalentem činidla za vzniku alkoholu. Reakce tedy probíhá jako acylová substituce následovaná nukleofilní adicí.

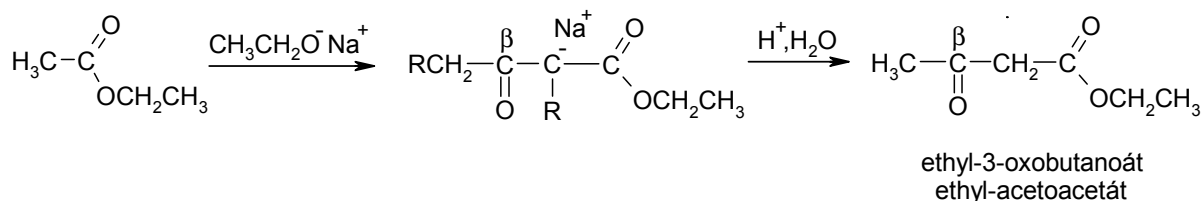


Claisenova kondenzace esterů

V úvodu kapitoly bylo ukázáno, že atom vodíku na α -uhlíku je ve funkčních derivátech slabě kyselý. V případě aldehydů a ketonů bylo tohoto jevu využito v alkylovalizační reakci (odst. 5.4.3.3) katalyzované, např. alkalickými hydroxidy. Protože by se estery kyselin působením vodných roztoků hydroxidů hydrolyzovaly, používají se jako báze k uskutečnění analogické kondenzace esterů alkokidy alkalických kovů (CH_3ONa , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$, aj.). V případě esterů se tato reakce označuje jako Claisenova kondenzace. Působením báze dochází k deprotonaci na α -uhlíku, vzniklý karbanion se aduje na karbonylovou skupinu druhé molekuly esteru za vzniku alkoxy, který pak posunem elektronů vytvoří zpět karbonylovou skupinu a odštěpí alkoxydový ion. Vzniká tak ester β -ketokyseliny (3-oxokyseliny), který nakonec odštěpuje proton účinkem vznikajícího alkoxyd sodného za vzniku soli β -ketoesteru. Tato sůl je konečným produktem reakce. Díky této závěrečné přeměně na sůl se rovnováha celého procesu posunuje směrem k produktům.

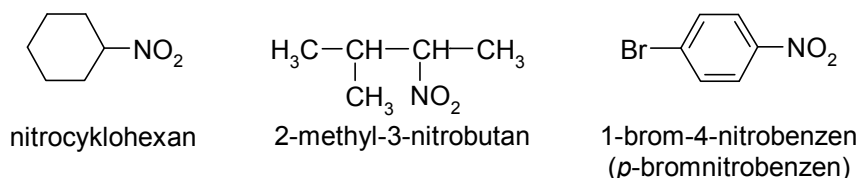


Volný ester β -ketokyseliny se uvolňuje účinkem minerální kyseliny, která se přidává po provedení Claisenovy kondenzace.

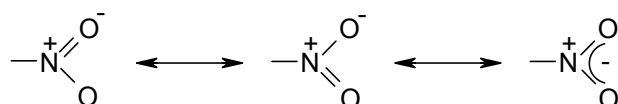


5.4.4.1 Nitrosloučeniny

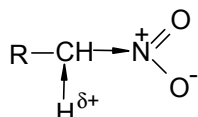
Organické nitrosloučeniny obsahují ve své molekule charakteristickou jednovaznou skupinu $-\text{NO}_2$. Názvy nitrosloučenin jsou odvozeny od názvu příslušného uhlovodíku (alkanu, cykloalkanu, alkenů, arenu), kterému se předradí předpona nitro- s příslušným lokantem a eventuálně násobící předponou a dalšími substituenty v abecedním pořadí.



Strukturu nitroskupiny můžeme vyjádřit dvěma způsoby, kde jeden z atomů kyslíku je vázán jednoduchou a druhý dvojnou polární vazbou $\text{N}-\text{O}$. Ve skutečnosti jsou však obě vazby rovnocenné, což lze vyjádřit třetím způsobem, kde je záporný náboj delokalizován a rovnoměrně rozmístěn na obou atomech kyslíku:

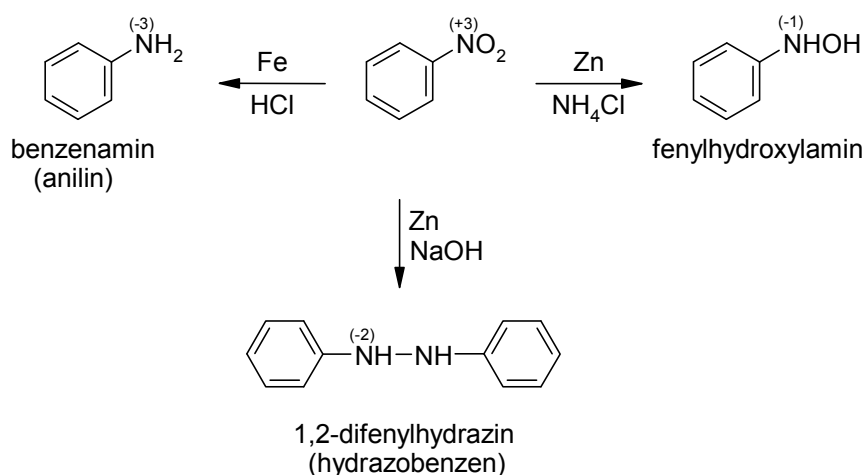


Jde o analogickou situaci s aromatickými uhlovodíky, v jejichž molekulách nejsou ani jednoduché ani dvojně vazby. Elektronegativní atomy kyslíku a přítomnost elektrického dipólu způsobují, že skupina NO_2 je silně elektronakceptorní a polarizuje sousedící vazby. Díky tomu je kyselost atomů vodíku ve vazbě $\text{C}-\text{H}$ sousedící s nitroskupinou podstatně zvýšena (srv. s karbonylovými sloučeninami, odst. 5.4.3.3).



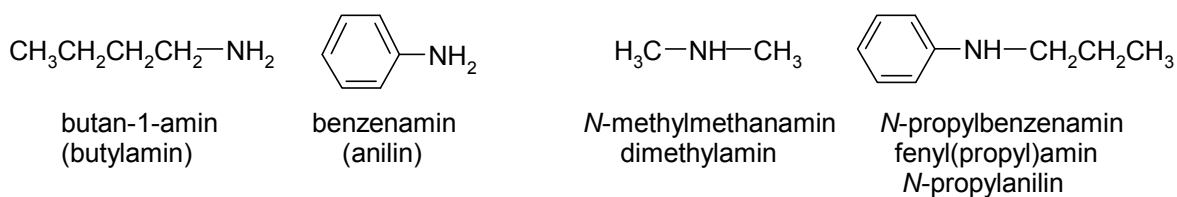
V aromatických nitrosloučeninách působí nitroskupina svým silným elektronovým tahem a znesnadňuje elektrofilní substituci. Pokud substituce probíhá, nitroskupina diriguje vstup elektrofilu do polohy *meta*-.

Aromatické nitrosloučeniny jsou mnohem významnější než alifatické. Obvykle se připravují nitrací aromátů nitrační směsí (viz odst. 5.3.2). V nitroskupině má atom dusíku ze všech dusíkatých derivátů nejvyšší oxidační stav (+3), dá se redukovat až na aminy obsahující aminoskupinu NH_2 , ve které je atom dusíku v nejnižším oxidačním stupni (-3). Tato reakce se dá uskutečnit účinkem kovu (například železa či cínu) v přítomnosti minerální kyseliny, popř. katalytickou hydrogenací. Katalyzátory mohou být například palladium či nikl. Volbou reakčních podmínek (především pH) je však možné uskutečnit i parciální redukci a získávat tak i další dusíkaté sloučeniny. Ve slabě kyselém prostředí v roztoku chloridu amonného vznikají redukcí zinkem hydroxylaminy, naopak při redukci v silně alkalickém prostředí dochází ke zdvojení molekuly a redukce se zastavuje ve stadiu derivátu hydrazinu.



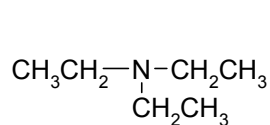
5.4.4.2 Aminy

Aminy jsou sloučeniny, které můžeme formálně odvozovat náhradou atomů vodíku v amoniaku za alkylové nebo arylové zbytky. Podle počtu nahrazených atomů vodíku v amoniaku odvozujeme aminy primární (vznikají formální náhradou jednoho atomu vodíku), aminy sekundární (vznikají formální náhradou dvou atomů vodíku) a aminy terciární (vznikají formální náhradou tří atomů vodíku). Náhradou čtyř atomů vodíku v amoniakovém iontu, NH_4^+ , se odvozují organické amoniové soli.



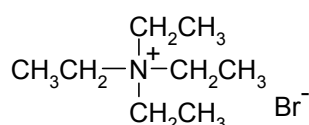
primární aminy

sekundární aminy



N,N-diethylethanamin
triethylamin

terciární amin



tetraethylamonium-bromid

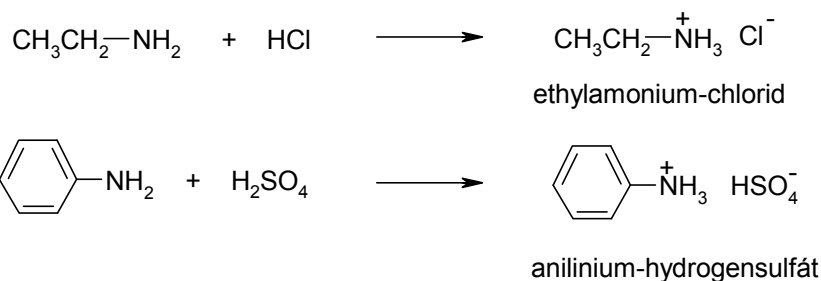
amoniová sůl

Základem názvu aminů je název příslušného uhlovodíku, ke kterému se připojuje označení charakteristické skupiny -amin s příslušným lokantem a násobící předponou. U sekundárních a terciárních aminů se za základní strukturu volí uhlovodík s největším počtem atomů uhlíku nebo se volí sloučenina sloužící jako funkční základ, například anilin. Podle staršího aditivního principu se nejdříve uvádějí názvy alkylů v abecedním pořadí před název -amin, druhý z alkylů se dává do závorky. Substituované alkyly a ty, které začínají lokantem se dávají do závorky vždy. Názvy amoniových solí se skládají z názvu kationtu a z názvu aniontu, přičemž oba názvy jsou odděleny spojovníkem.

Bazicitá aminů

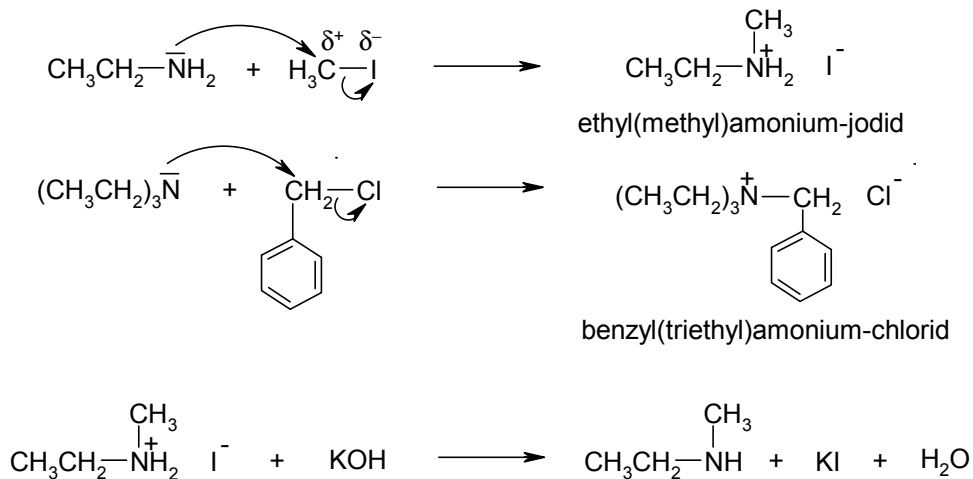
Základní vlastnosti aminů jsou určeny především přítomností elektronového páru na atomu dusíku. Dvojice elektronů je pohyblivá (volná) a proto se aminy chovají jako

nukleofily a jako zásady podobně jako anorganická sloučenina amoniak. Bazicitu atomu dusíku v aminech je ovlivněna přítomnými substituenty. Alkylové skupiny svým indukčním efektem bazicitu zvyšují, naopak arylové zbytky bazicitu snižují v důsledku konjugčního efektu aromatického jádra, které do konjugace zapojuje i elektronový pár na dusíku. Bazický charakter aminů lze snadno doložit jejich reakcí s anorganickými i organickými kyselinami, ze kterých odtrhují proton za tvorby amoniových solí.



Aminy jako nukleofily

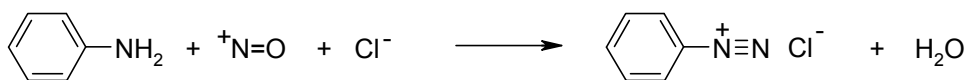
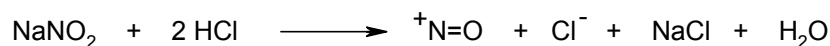
Přítomnost volného elektronového páru na atomu dusíku a schopnost poskytnout jej vytvořením vazby způsobuje, že aminy snadno reagují s celou řadou elektrofilních činidel ve smyslu nukleofilní substituce (odst. 5.4.1). Příkladem je reakce aminů s halogenalkany, ve kterých amin jako nukleofil nahrazuje atom halogenu. Při reakci primárních a sekundárních aminů s alkylačními činidly vznikají kvartérní amoniové soli obsahující kyselý atom vodíku. Ten lze odštěpit účinkem silné báze, například hydroxidu, čímž se uvolňují volné aminy.



Z uvedených příkladů vyplývá, že alkyací aminů vznikají různé typy výše alkylovaných aminů až konečně i kvartérní amoniové soli.

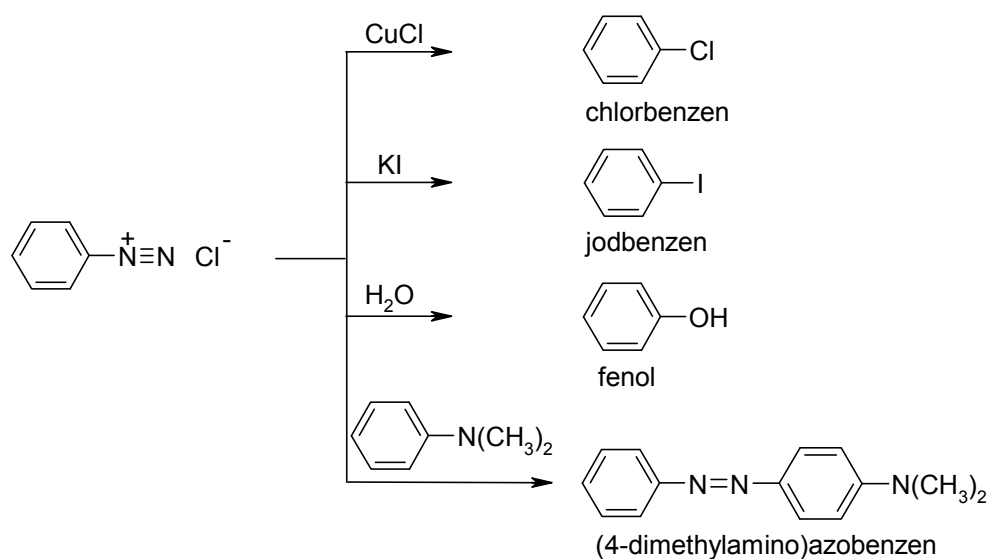
Diazotace aromatických aminů

Aromatické primární aminy se působením alkalického dusitanu v přítomnosti minerální kyseliny (HCl, HBr, H₂SO₄, aj.) přeměňují na tzv. **diazoniové soli**. Přitom reaguje nukleofilní atom dusíku s nitrosoniovým iontem, ⁺N=O, za spojení dvou atomů dusíku. Posléze se v několika reakčních krocích z atomů dusíku odštěpí molekula vody a vznikne kladně nabitá diazoniová skupina.

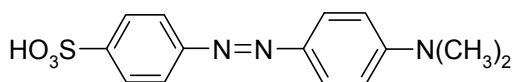


benzendiazonium-chlorid

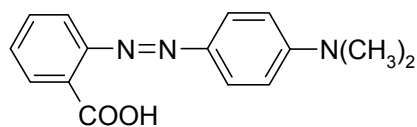
Diazoniové soli jsou nestálé a reaktivní. Využívají se pro zavedení halogenu na aromatické jádro, varem s vodou vznikají fenoly. Diazoniové soli mají vlastnosti slabých elektrofilních činidel, které reagují ve smyslu elektrofilní aromatické substituce s elektronově bohatými aromatickými sloučeninami za vzniku azosloučenin obsahujících charakteristickou azoskupinu $-\text{N}=\text{N}-$.



Azosloučeniny se používají jako barviva, některé z nich jsou acidobazické indikátory, například methyloranž a methylčerveň.



methyloranž

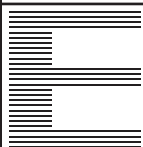
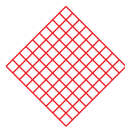


methylčerveň

**Prof. Dr. Ing. David Sedmidubský, doc. Ing. Vratislav Flemr, CSc.,
prof. Ing. Jiří Svoboda, CSc., doc. Ing. Radek Cibulka, Ph.D.**

ZÁKLADY CHEMIE PRO BAKALÁŘE

Vydala	Vysoká škola chemicko-technologická v Praze Vydavatelství VŠCHT Praha Technická 5, 166 28 Praha 6
Tisk	KANAG - TISK, s.r.o., Technická 5, 166 28 Praha 6
Počet stran	125
Počet obrázků	20
Vydání:	první
Náklad	500 výtisků



<http://www.vscht.cz/eso>

Portál **ESO** (Elektronické Studijní Opory)

Neustále doplňovaný přehled
všech elektronických učebních pomůcek
pro studenty VŠCHT Praha



<http://vydavatelstvi.vscht.cz>

ISBN 978-80-7080-790-3



9 788070 807903