

CHEMIE I

Přehled základních chemických pojmů a veličin

1. Hmota, látka.
2. Základní elementární částice, elementární elektrický náboj, hmotnosti a náboje základních elementárních částic.
3. Protonové (atomové), neutronové a nukleonové číslo.
4. Atomová hmotnostní jednotka.
5. Prvek, sloučenina, atom, molekula.
6. Relativní atomová a molekulová hmotnost.
7. Elektropozitivita a ionizační potenciál, elektronegativita a elektronová afinita.
8. Jednotka látkového množství, Avogadrova konstanta, molární hmotnost, molární objem.
9. Skutečná hmotnost atomů a molekul.
10. Oxidační číslo a vaznost prvku.
11. Normální a standardní podmínky.
12. Teorie hybridizace.
13. Periodická soustava prvků.

1. Hmota a látka

Hmota (dříve označovaná názvem *materie*) – je filozofická kategorie, definována jako objektivní realita, která existuje mimo naše vědomí, nezávisle na nás. Hmota ani nevzniká ani nezaniká, může se pouze přeměňovat. Její neoddelitelnou vlastností je pohyb. Existují dvě formy hmoty – *korpuskulární* a *polní*.

Korpuskulární (částicová, látková) – je charakterizována nenulovou klidovou hmotností částic ($m_{klid} > 0$), šíří se v prostoru přímočaře, nejeví vlastnosti vlnění. Tato forma charakterizuje částice makrokosmu.

Polní (vlnová) – je charakterizována nulovou klidovou hmotností částic ($m_{klid} = 0$), vyznačuje se vlnovou povahou, jejíž charakteristickým znakem je ohyb a interference. Touto formou se vyznačují různá pole (elektromagnetické, elektrické, magnetické, gravitační apod.). Nejčastěji zmiňovaným příkladem této formy je světlo, tj. elektromagnetické záření o vlnové délce $\lambda = 390$ až 790 nm (viditelná oblast). „Polní“ částice se pohybují neustále rychlostí blízkou rychlosti světla.

Některé částice se charakterizují tím, že jeví vlastnosti obou forem současně, tj. mají nenulovou klidovou hmotnost a zároveň při pohybu se chovají jako vlnění (lze jim připsat určitou vlnovou délku), anebo mají klidovou hmotnost nulovou (světelné částice - fotony) a současně mají povahu částic (korpuskulí) (např. mají určitou hmotnost). Tato vlastnost se nazývá *dualismus částic*. *Dualistický* neboli *dvojitý charakter* se projevuje u elementárních částic, ale rovněž u hypotetických „částic“ pole jako jsou fotony (částice světla, odtud dualismus světla), magnetony (částice magnetického pole), gravitony (částice gravitačního pole) apod.

Látková forma hmoty nebo-li **látka** – je formou hmoty složenou z částic z nenulovou klidovou hmotností; zjednodušeně - jedná se o hmotu určitých vlastností. Látky se dělí podle skupenství na látky *pevné, kapalné nebo plynné*. Podle složení může být:

- *látka chemicky čistá (chemické individuum)* – látka (hmota), jejíž složení je stálé a jejíž vlastnosti se dalším čistěním už nemění (prvky, sloučeniny).

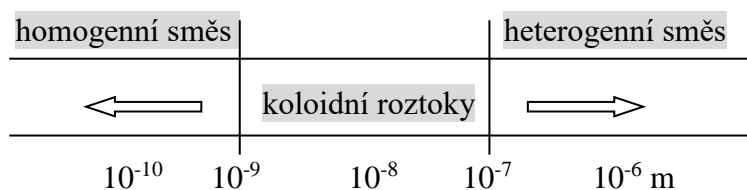
- *směs* – soustava dvou nebo více látek chemicky čistých, které lze od sebe rozdělit na jednotlivé látky (složky směsi). Směsi mohou být:

- *homogenní (stejnorodé)* čili tzv. *pravé roztoky (směsi)* – ve všech svých částech mají stejné vlastnosti, velikost jejich částic je menší než 10^{-9} m, jednotlivé složky nelze zjistit pouhým pohledem ani mikroskopem (např. vzduch, vodné roztoky kyselin, hydroxidů nebo solí, přírodní voda apod.), a

- *heterogenní (nestejnorodé)* – skládají se ze dvou nebo více homogenních oblastí /fází/, ve všech svých částech nemají stejné vlastnosti, velikost jejich částic je větší než 10^{-7} m, jednotlivé složky lze zjistit pouhým pohledem nebo pod drobnohledem (např. směs písku a vody, olej a voda, cukr a mouka apod.), a dále

- *jemné disperzní soustavy, často označované jako koloidní čili nepravé roztoky* – tvoří rozhraní homogenních a nehomogenních směsí s velikostmi částic od 10^{-9} do 10^{-7} m (jemné disperzní soustavy). Částice se v koloidním roztoku neusazují. Dají rozeznat od roztoků pravých pouhým okem nebo přesněji tzv. Tyndallovým jevem. Příkladem koloidního roztoku je roztok vaječného bílku ve vodě nebo škrobový maz. Jinou kategorií směsí tvoří ještě

- *hrubé disperzní soustavy* – průměr rozptýlených částic v disperzním prostředí je asi $5 \cdot 10^{-7}$ m nebo větší. Do této skupiny patří např. aerosoly (kouř, mlha, dým), emulze (olej nebo tuk rozmíchaný ve vodě), suspenze (kalná voda, vápenné mléko), pěna (šlehačka).



2. Základní elementární částice. Elementární elektrický náboj. Hmotnosti a náboje základních elementárních částic.

Elementární částice jsou nejmenší částice hmoty (obou jejich forem), jejichž klidová hmotnost m_{klid} je nulová až asi 2600krát větší než hmotnost elektronu, a jejich náboj Q má hodnotu 0 (nula) nebo ± 1 násobek náboje elektronu. Rozdělujeme je podle oblasti do čtyř skupin:

- *elektromagnetické záření* – zde patří *fotony* f a *částice* γ (klidová hmotnost a náboj jsou nulové),
- *lehké částice* (leptony) – zde patří *elektrony* e^- a *pozitrony* e^+ , dále neutrino ν a mion μ (s výjimkou neutrina mají uvedené leptony nenulový náboj a nenulovou klidovou hmotnost). Elektron a pozitron jsou příkladem tzv. antičástic, tj. částic o stejné klidové hmotnosti a lišících se např. znaménkem elektrického náboje.
- *střední částice* (mezony) – zde patří tzv. piony π a kaony K ($m_\pi \approx 273 m_e$, $m_K \approx 970 m_e$),
- *těžké částice* (baryony) – zde řadíme *proton* p a *neutron* n , dále různé typy tzv. hyperonů (Λ , Σ a Ξ).
 $m_p = m_n \approx 1000 m_e$

Mezi *základní* elementární částice patří zejména částice, které tvoří atomové jádro tzv. nukleony, tj. protony a neutrony, dále pak elektrony a pozitrony. Dnes je známo mnoho dalších částic, které se liší od sebe stálostí, nábojem a hmotností. Další charakteristika se bude týkat některých výše uvedených částic.

Foton – „částice“ elektromagnetického pole (např. světla), které pojmenoval A. Einstein, jsou nositelem nejmenšího množství energie tzv. elementárního energetického kvanta $\varepsilon = h \cdot f$

$$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \text{ (Planckova konstanta), } f, \dots \text{ frekvence záření}$$

Foton označujeme malým f , jeho klidová hmotnost $m_f = 0$, foton nemá elektrický náboj.

Proton – tuto částici pojmenoval Rutherford (1920), je totožná s ionizovaným atomem vodíku H^+ (jádro atomu vodíku, vodíkový kation). Proton označujeme malým 1_1p , klidová hmotnost protonu $m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, vyjádřeno pomocí a.h.j. u je $m_p = 1,0073 \cdot u$, klidová hmotnost protonu $m_p = 1836 \cdot m_e$.

Proton má kladný elektrický náboj, jehož velikost je číselně rovná náboji elektronu $Q_p = +1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Neutron – částice podobná protonu, bez náboje, objevena J. Chadwickem (1932). Neutron označujeme malým 0_1n , klidová hmotnost neutronu $m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \approx m_p$. Neutron nemá žádný náboj.

Elektron – záporně nabitá částice, je součástí elektronového obalu. Pro chemické vlastnosti mají význam elektrony umístěné nejdál od jádra a mající nejvyšší energii, tzv. *elektrony valenční*. Elektron byl objeven už v r. 1897 J. J. Thomsonem při sledování průchodu katodového záření elektrickým a magnetickým polem. Elektron označujeme malým ${}^{-1}_0e$, zkr. e^- , klidová hmotnost elektronu $m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$, náboj elektronu je $Q_e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Positron – je částice podobná elektronu, avšak kladně nabitá a je velmi nestabilní. Byl objeven C. D. Andersonem (1932). Pozitron označujeme malým ${}^{+1}_0e$, zkr. e^+ , klidová hmotnost pozitronu $m_{e^+} = m_e$, náboj pozitronu $Q_{e^+} = Q_e$ s kladným znaménkem, tj. $Q_{e^+} = +1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} = Q_p$.

Elementární elektrický náboj – nejmenší známé množství elektrického náboje. Jeho nositelem (ze záporným znaménkem) je elektron, značí se Q_e . Velikost náboje určil experimentálně R. A. Millikan (1909) a jeho hodnota je $Q_e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} / \text{C} \dots \text{Coulomb, čti kulomb/}$.

3. Protonové (atomové), neutronové a nukleonové číslo

Protonové (atomové) číslo – udává počet protonů v jádře atomu, u neutrálního atomu zároveň počet elektronů v elektronovém obalu. Značí se velkým písmenem Z a uvádí se u značky prvku vlevo dole; obecně ${}_Z X$, např. 1_1H , 6_6C , ${}^{17}_{17}Cl$, ${}^{26}_{26}Fe$, ${}^{92}_{92}U$ apod. Protonové číslo je současně pořadovým číslem prvku v periodické soustavě prvků.

Neutronové číslo – udává počet neutronů v atomovém jádře, značí se písmenem N .

Nukleonové číslo (dříve *hmotnostní číslo*) – udává počet nukleonů (protonů a neutronů) v atomovém jádře, značí se písmenem A . U značky prvku se uvádí vlevo nahoře; obecně ${}^A X$, např. 1_1H , ${}^{12}_6C$, ${}^{35}_{17}Cl$, ${}^{56}_{26}Fe$, ${}^{238}_{92}U$ apod.

Jednotlivá čísla souvisí mezi sebou vztahem $A = Z + N$

Atom libovolného prvku X pak lze přesněji popsat pomocí čísel A a Z jako ${}^A_Z\text{X}$ a rozlišit tak jeho izotopy, např. ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$, ${}^3_1\text{H}$ (izotopy vodíku), ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{13}_6\text{C}$, ${}^{14}_6\text{C}$ (izotopy uhlíku), ${}^{35}_{17}\text{Cl}$, ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ (izotopy chloru) atd.

4. Atomová hmotnostní jednotka

Skutečné hmotnosti elementárních částic (protonů, neutronů, elektronů), atomů, molekul a jiných mikročástic jsou velmi malé (řádově asi 10^{-30} až 10^{-20} kg). Matematické operace s hodnotami těchto veličin jsou velmi nepraktické, proto byla zavedena fiktivní veličina zvaná *atomová hmotnostní jednotka*, zkráceně **a.h.j.** Násobkem a.h.j. vyjadřujeme hmotnosti všech ostatních malých částic. A.h.j. je definována jako hmotnost $1/12$ skutečné hmotnosti atomu uhlíku izotopu ${}^{12}_6\text{C}$. Označuje se malým písmenem **u**.

$$u = 1/12 m ({}^{12}_6\text{C}) = 1,660\,565 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Pomocí a.h.j. definujeme především hmotnosti atomů a molekul jako tzv. relativní hmotnosti (viz dále).

5. Prvek, sloučenina, atom, molekula

Prvek – chemicky čistá látka, složená z atomů o stejném protonovém čísle. Názvy jednotlivých prvků se odvozují od latinských slov, souvisejících nejčastěji s jejich vlastnostmi, nebo od jmen jejich objevitelů. Symbol (označení) prvku tvoří velká (někdy ještě malá) písmena, např. uhlík C – karboneum, kyslík O – oxygenium, olovo Pb – plumbum, měď Cu – cuprum atd. Prvek může obsahovat a zpravidla v přírodě obsahuje atomy lišící se počtem neutronů, tzv. *izotopy*. Prvek (látku), obsahující pouze atomy se stejným protonovým číslem a určitým (stejným) neutronovým číslem se označuje názvem *nuklid*. Např. přírodní čistý kyslík obsahuje pouze atomy s protonovým číslem $Z = 8$ ale s neutronovými čísly $N = 8, 9$ nebo 10 , tedy izotopy kyslíku ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{17}_8\text{O}$ a ${}^{18}_8\text{O}$. Nuklid kyslíku je látka, obsahující pouze jeden z uvedených izotopů. Vzhledem k tomu, že počet elektronů v izotopech daného prvku je stejný, jsou stejné i chemické vlastnosti nuklidů daného prvku.

Sloučenina – je chemicky čistá látka, složená ze dvou nebo více prvků, vzájemně vázaných chemickou vazbou. Složení, tj. kvalitativní i kvantitativní zastoupení jednotlivých prvků, udává *sumární (molekulový) vzorec*, vazby mezi jednotlivými prvky (strukturu) udává *vzorec strukturní*. Známe ještě další typy vzorců – empirický, racionální (funkční), elektronový, projekční apod., používané hlavně v organické chemii.

Atom – je nejmenší částice hmoty, kterou nelze už chemicky dále dělit. Dá se štěpit fyzikálně na protony, neutrony a elektrony. Vnitřek atomu tvoří kladně nabitě *atomové jádro*, složené z protonů a neutronů, společně označovaných názvem nukleony. Prostor okolo atomového jádra se nazývá *elektronový obal*, v němž se pohybují záporně nabitě elektrony. Poloměr atomového jádra je řádově 10^{-14} až 10^{-15} m, tj. řádově 10 000 až 100 000krát menší než poloměr atomu. Je-li počet kladně nabitých protonů shodný s počtem záporných elektronů, jedná se o elektroneutrální atom. Převažuje-li počet některých z výše uvedených elektricky nabitých částic, má atom kladný nebo záporný náboj a jedná se o *ion – kation* (kladný) nebo *anion* (záporný). Volné ionty mohou vznikat přijímáním nebo odštěpováním elektronů při chemických reakcích nebo ionizací, např. v elektrickém poli, při zahřívání, ozářování nebo při elektrolytické disociaci.

Co se týče hmotnosti atomu lze říci, že vzhledem k zanedbatelné hmotnosti elektronů v porovnání s hmotností protonů a neutronů, se na skutečné hmotnosti atomu prakticky podílí především hmotnost nukleonů, tedy hmotnost atomového jádra. Hmotnost elektronového obalu je zanedbatelná a je menší než 1% hmotnosti celého atomu.

* Kdybychom jádro atomu znázornili kuličkou o průměru 1 mm, odpovídala by celému atomu koule o průměru asi 10 m.

Molekula – je nejmenší částice látky (prvku, sloučeniny), která se dá ještě chemicky dělit. Skládá se ze dvou nebo více atomů stejných atomů (molekuly prvků) nebo různých atomů (molekuly sloučenin), vzájemně vázaných chemickou vazbou**. Příkladně jednoduché molekuly prvku – H_2 , N_2 , O_3 , P_4 , S_6 nebo makromolekuly prvku – C_n (tuha, diamant), jednoduché molekuly sloučenin HCl , CO_2 , H_2O ,

HCN, H₂F₂, CH₄, C₆H₁₂O₆ a makromolekuly sloučenin – (HF)_n, (SiO₂)_n, — [CH₂ — CH₂]_n —, (C₆H₁₀O₅)_n apod.

** Některé prvky mohou tvořit jednoatomové molekuly, např. vzácné plyny.

6. Relativní atomová a molekulová hmotnost

Atomy a molekuly jsou ve skutečnosti velmi malé částice a svými parametry patří do oblasti mikrosvěta. Jejich skutečné rozměry a hmotnosti nelze přímo stanovit ani měřením ani vážením. Tyto veličiny lze zjistit výpočtem. Hodnoty, hlavně hmotnosti, jsou velmi malé a pro běžné praktické potřeby jen málo upotřebitelné. Proto pracujeme často s tzv. relativními hodnotami hmotnosti.

Relativní atomová hmotnost A_r – je číslo, které udává, kolikrát je skutečná hmotnost atomu prvku (nuklidu) $m_{sk}(X)$ větší než a.h.j. Platí tedy, že

$$A_r(X) = \frac{m_{sk}(X)}{^{1/12} m(^{12}_6 C)} = \frac{m_{sk}(X)}{u}, \quad \text{odtud} \quad \boxed{m_{sk}(X) = A_r \cdot u}$$

Je-li např. $A_r(^{35}_{17}Cl) = 35,5$ znamená to, že skutečná hmotnost atomu chloru (nuklidu s neutronovým číslem 18) $m_{sk}(Cl)$ je 35,5krát větší než a.h.j. Z výše uvedeného dále vyplývá, že A_r protonu a neutronu jsou přibližně rovny jedné (viz dále). To znamená, že atomové relativní hmotnosti by měly být celá čísla. Ve skutečnosti tomu tak není, neboť v přírodě jsou prvky zastoupeny svými izotopy a to v různém hmotnostním poměru a procentovém obsahu. Hodnoty A_r uvedené v tabulkách se označují jako *střední relativní atomové hmotnosti*. U chloru tato hodnota je asi 35,5. Relativní atomová hmotnost A_r je číslo bezrozměrné.

Relativní molekulová hmotnost M_r – udává, kolikrát je skutečná hmotnost molekuly větší než a.h.j. Udává podíl skutečné hmotnosti molekuly m_{sk} a u . Platí tedy, že

$$M_r(\text{molekuly}) = \frac{m_{sk}(\text{molekuly})}{u}, \quad \text{odtud} \quad \boxed{m_{sk}(\text{molekuly}) = M_r(\text{molekuly}) \cdot u}$$

Relativní molekulovou hmotnost M_r vypočítáme jako součet relativních atomových hmotností všech atomů všech prvků v molekule. Stejně jako A_r je i M_r číslem bezrozměrným. Experimentálně ji lze určit různými metodami, např. ebullioskopickou anebo kryoskopickou metodou, které se používají pro rozpustné netěkavé látky, výpočtem ze stavové rovnice plynů (u plynů a pár), metodou hmotnostní spektrografie a dalšími metodami.

7. Elektropozitivita a ionizační potenciál, elektronegativita a elektronová afinita.

Elektropozitivita je schopnost atomu daného prvku uvolňovat z valenční sféry elektrony a vytvářet kladně nabitě ionty – kationty. Mírou této schopnosti je tzv. *ionizační potenciál* I (ionizační energie). Je to energie potřebná k odtržení jednoho elektronu z volného atomu v základním stavu. Udává se v elektronvoltech (eV) na jeden atom nebo v kJ.mol⁻¹. Přepočet lze provést podle vztahu

$$I(\text{kJ.mol}^{-1}) = 96,47 \cdot I(\text{eV}).$$

Podle počtu uvolněných elektronů (ionizační stupeň) rozlišujeme první, druhý, třetí atd. ionizační potenciál (energii). S rostoucím stupněm ionizace se zvyšuje i hodnota ionizačního potenciálu.

V PSP se ionizační potenciál mění tak, že v periodách směrem zleva doprava stoupá, ve skupinách shora směrem dolů klesá (platí hlavně pro základní prvky, dílčí odchylky jsou důsledkem elektronové konfigurace). Nejvyšší hodnoty prvního ionizačního potenciálu I_1 mají vzácné plyny.

Elektronová afinita A souvisí se schopností volného atomu přijímat elektrony. Kvantitativně se rovná energii (v eV), která se uvolní přijetím jednoho elektronu. Hodnoty se zjišťují velmi obtížně a proto jsou známy pouze u malého počtu prvků.

Elektronegativita X je (podle Paulinga) schopnost kovalentně vázaného atomu přitahovat elektronový pár a obvykle se označuje písmenem X . Hodnoty elektronegativit jednotlivých prvků určil Pauling z experimentálně zjištěných energií vazeb, které daný prvek vytváří s jinými prvky. Zjednodušeným

způsobem pro určení elektronegativity je Mullikenova metoda, podle které je elektronegativita daná aritmetickým průměrem ionizačního potenciálu a elektronové afinity.

$$X = \frac{1}{2} (I + A)$$

Hodnoty zjištěné Mullikem jsou přímo úměrné hodnotám, které udává Pauling a pro vzájemný přepočet lze použít vztahu

$$X \text{ (podle Mullikena)} = 3,15 X \text{ (podle Paulinga)}$$

Elektronegativita se v PSP mění. Směrem zleva doprava v periodách stoupá, ve skupinách shora dolů klesá. Vysoké hodnoty elektronegativit mají halogeny, z nich pak nejvyšší má fluor (podle Paulinga je $X_F = 4,0$). Nejnižší hodnoty elektronegativit mají kovy alkalické (kovy 1. hlavní podskupiny PSP).

8. Látkové množství. Avogadrova konstanta. Molární hmotnost a molární objem.

Látkové množství je veličina, udávající množství látky pomocí počtu nějakých částic této látky (atomů, molekul, iontů apod.). Označuje se písmenem **n**, jednotkou látkového množství je **mol**.

Z Avogadrova zákona plyne, že **jeden mol libovolné látky obsahuje vždy stejný počet uvažovaných částic**. Tento počet vyjadřuje tzv. **Avogadrova konstanta N_A**

$$N_A = 6,022\ 045 \cdot 10^{23} \text{ částic. mol}^{-1} \approx 6,022 \cdot 10^{23} \text{ částic.mol}^{-1}$$

Odtud

$$n = \frac{N}{N_A}, \text{ kde } N \text{ je libovolný počet částic}$$

Je-li $n = 1$ mol, je $N = N_A$. Z toho plyne, že 1 mol je takové množství libovolné látky, ve kterém je obsaženo tolik částic, kolik jich obsahuje 12 g nuklidu uhlíku $^{12}_6C$. Tento počet udává Avogadrova konstanta. To znamená, že např. 1 mol vody, jeden mol vodíku, jeden mol kyslíku, jeden mol metanu apod. obsahuje **stejný** počet molekul, daný Avogadrovou konstantou.

Molární hmotnost M je hmotnost jednoho molu dané látky vyjádřena v jednotkách $\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$. V praxi se často uplatňují vedlejší jednotky $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Např. $M(\text{H}_2) = 2,016 \text{ kg.kmol}^{-1} = 2,016 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1} = 2,016 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ kg.kmol}^{-1} = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ atd. Z toho plyne, že *molární hmotnost je číselně rovná molekulové relativní hmotnosti vyjádřené v g.mol^{-1}* . Lze ji určit ze vztahu

$$M = \frac{m}{n}, \text{ kde } m \text{ libovolná hmotnost látky (v gramech)}$$

Molární objem V_m je objem, který zaujímá 1 mol libovolné **plynné** látky. Jednotkou je $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ nebo $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Za normálních podmínek je $V_m = V_0 = 22,415 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ a je pro všechny plyny konstantní.

$$V_m = \frac{V}{n}, \text{ kde } V \text{ je libovolný objem plynné látky (v } \text{dm}^3 \text{ čili litrech)}$$

Z výše uvedených vztahů dále vyplývá, že

$n = \frac{m}{M} = \frac{V}{V_m} = \frac{N}{N_A}$

Stavová rovnice ideálního plynu

Okamžitý stav ideálního plynu je určen třemi stavovými veličinami: tlakem p , objemem V a termodynamickou teplotou T . Tyto veličiny spolu navzájem souvisí vztahem

$$pV/T = konst.$$

Pro dva rozdílné stavy plynu vyjádřené veličinami p_0, V_0, T_0 a p, V, T platí rovnice

$$\boxed{p_0 V_0 / T_0 = pV / T} \quad (\text{stavová rovnice ideálního plynu})$$

Dosadíme-li za $p_0 = 1,01325 \cdot 10^5$ Pa, $T_0 = 273,15$ K (hodnoty pro normální podmínky) a $V_0 = 22,415$ m³ do vztahu $p_0 V_0 / T_0 = R$ dostaneme pro jeden mol látky rovnici ve tvaru

$$pV_m = RT,$$

kde V_m je molární objem a R je universální plynová konstanta, jejíž číselná hodnota pro jeden kmol se rovná $R = 8314,32$ N.m.kmol⁻¹K⁻¹ = $8,314$ J.mol⁻¹K⁻¹ = $4186,8$ J.kmol⁻¹deg⁻¹

Pro libovolný počet molů plynné látky n má stavová rovnice tvar

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT,$$

kde m je hmotnost plynu (v kg), M je molární hmotnost plynné látky (v kg/kmol), p je tlak plynu (v Pa), V je objem plynu (v m³) a $R = 8314,32$ N.m.kmol⁻¹K⁻¹

Výše uvedené vztahy lze výhodně použít pro výpočet počtu molů plynu za daných (jiných než normálních) podmínek nebo pro výpočet molární hmotnosti plynu.

Příklad: Určete relativní molekulovou hmotnost plynu, jehož 2,8 gramu zaujímá při teplotě 23 °C a tlaku $1,0052 \cdot 10^5$ Pa objem 1,557 litrů.

Řešení:

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad \text{odtud} \quad M = \frac{m}{pV} \cdot RT$$

$$R = 8314,32 \text{ N.m.kmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$T = 273 + 23 = 296 \text{ K}$$

$$P = 1,0052 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$V = 1,557 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$m = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$$

$$M = \frac{m}{pV} \cdot RT = \frac{2,8 \cdot 10^{-3} \cdot 8314,32 \cdot 296}{1,0052 \cdot 10^5 \cdot 1,557 \cdot 10^{-3}} = 44,03 \text{ kg/kmol tj. } 44,03 \text{ g/mol}$$

Molární hmotnost plynu rovná se 44,03 kg/kmol tj. 44,03 g/mol; jeho relativní molekulová hmotnost $M_r = 44,03$.

9. Skutečná hmotnost atomů a molekul

Znalost Avogadrovy konstanty umožňuje vypočítat skutečné hmotnosti částic (atomů a molekul). Tyto hmotnosti s ohledem na jejich nepatrnou hmotnost (řádově 10^{-24} – 10^{-22} g) nelze stanovit přímo (vážením). Při výpočtu vycházíme ze vztahu

$$m_{\text{skut.}} (\text{částice}) = \frac{M}{N_A}, \quad \text{kde } M \text{ je molární hmotnost částice a } N_A \text{ je Avogadrova konst.}$$

$$\text{Např. } m_{\text{skut.}} (\text{H}) = 1,0079 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 1,674 \cdot 10^{-24} \text{ g},$$

$$m_{\text{skut.}} (\text{O}) = 15,999 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 2,656 \cdot 10^{-23} \text{ g},$$

$$m_{\text{skut.}} (\text{Fe}) = 55,847 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 9,272 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

$$m_{\text{skut.}} (\text{H}_2\text{O}) = 2,992 \cdot 10^{-23} \text{ g},$$

$$m_{\text{skut.}} (\text{NH}_3) = 2,8276 \cdot 10^{-23} \text{ g},$$

$$m_{\text{skut.}} (\text{H}_2\text{SO}_4) = 16,2838 \cdot 10^{-23} \text{ g}.$$

Pro výpočet skutečných hmotností atomů a molekul lze využít a.h.j. a vztahů

$$m_{\text{skut}} = A_r \cdot u \quad (\text{pro skutečnou hmotnost atomu})$$

$$m_{\text{skut}} = M_r \cdot u \quad (\text{pro skutečnou hmotnost molekuly}).$$

Příklady na procvičení:

- Ověřte číselnou hodnotu a.h.j výpočtem z molární hmotnosti uhlíku a Avogadrovy konstanty.
- Zapište symbolem izotopy uhlíku, jejichž nukleonové číslo se rovná 12, 13 a 14. Určete počet neutronů. Definujte pojem **nuklid**.
- Přírodní měď je směs izotopů $^{63}_{29}\text{Cu}$ a $^{65}_{29}\text{Cu}$. Pro jednotlivé izotopy určete počet protonů, neutronů a nukleonů.
- Vypočtete:
 - kolik atomů stříbra obsahuje 1 gram ryzího stříbra,
 - kolik atomů stříbra obsahuje 1 cm³ ryzího stříbra, jestliže $A_r = 107,870$ a specif. hmotnost $\rho = 10,5 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
 - délku drátu vytaženého z 1 cm³ stříbra, budou-li atomy uspořádány vedle sebe ve tvaru malých kuliček [18,71 · 10⁹ km]
- Ověřte výpočtem A_r těchto prvků: vodíku, kyslíku, síry, železa, zlata a olova
- Určete skutečnou hmotnost atomu vodíku, kyslíku, síry, železa, zlata a olova
- Vypočítejte M_r kyseliny chlorovodíkové, sírové, dusičné, hydroxidu sodného a vápenatého, chloridu sodného, dekahydratu uhličitanu sodného a heptahydrátu síranu železnatého.
- Určete skutečnou hmotnost molekuly vody, amoniaku, oxidu uhličitého a siřičitého.
- Jaký objem zaujímá za normálních podmínek a) 95,2 g dusíku, b) $8,5 \cdot 10^{23}$ molekul vodíku. [a) 76,2 l N₂, b) 31,625 dm³ H₂].
- Jaké látkové množství představuje za norm. podm. a) 1 m³ kyslíku, b) 1 kg kyslíku, c) 1 tuna CO₂ ?
- Na povrch Měsíce dopadá z meziplanetárního prostoru $1 \cdot 10^7$ vodíkových atomů na m² za sekundu. Jaké množství vodíku dopadne na 1 m² povrchu za 100 roků ?
- Zapište rovnici disociace vody a vypočítejte
 - hmotnost iontů H₃O⁺ a OH⁻ v 1 litru čisté destilované vody při teplotě 25° C. [19·10⁻⁷g, 17·10⁻⁷g]
 - počet iontů H₃O⁺ v 1 litru čisté destilované vody při teplotě 25° C. [6,023·10¹⁶ iontů]
 - celkový počet molekul vody v 1 litru vody za předpokladu, že $\rho_{\text{vody}} = 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$. [3·10²⁵ molekul]
 - poměr nedisociovaných a disociovaných molekul vody v 1 litru vody. [5,534·10⁸ : 1]

10. Oxidační číslo a vaznost prvku

• Oxidační číslo

Pojem oxidačního čísla se vyskytuje především v anorganické chemii. Při chemických reakcích dochází k tvorbě nebo zániku chemických vazeb, často spojených s výměnou elektronů mezi reaktanty. Prvky (volné nebo vázané ve sloučeninách) přijímají nebo odevzdávají elektrony, probíhá jejich oxidace nebo redukce. V důsledku toho se mění i jejich náboj. Zavádíme proto pojem tzv. *oxidačního čísla*. Oxidační číslo je definováno jako náboj, který přísluší atomům tvořícím vazbu a je roven počtu elektronů, které přijal elektronegativnější z vazebných partnerů. Značí se římskou číslicí vpravo nahoře u značky prvku. Oxidační číslo (dále jen ox. č.) může být kladné nebo záporné.

Kladné ox. č. ve sloučeninách mají: vodík – I⁺ z výjimkou hydridů,
všechny prvky kovové (malé výjimky v komplexech),
prvky nekovové v kyslíkatých sloučeninách,
kyslík ve sloučeninách s fluorem.

Záporné ox. č. ve sloučeninách mají: kyslík – většinou II⁻, v peroxidech I⁻,
nekovy v bezkyslíkatých solích,
vodík – I⁻ v hybridech kovů.

Volné prvky v elementárním stavu (atomy, molekuly) mají oxidační číslo rovno nule (H₂⁰, O₂⁰, P₄⁰.....)

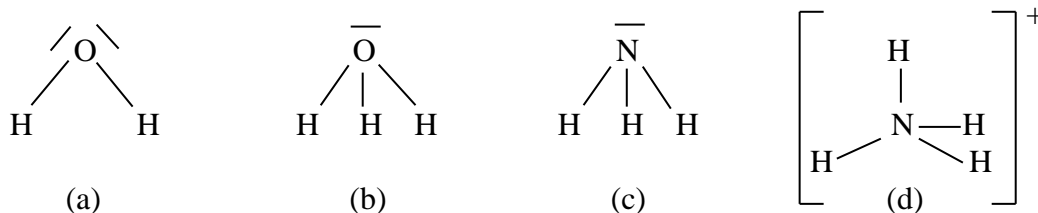
Součet všech oxidačních čísel ve sloučenině je rovněž roven nule.

Příklad: sloučenina	oxidační čísla	celkový součet ox. č.
CO ₂	C ^{IV} , O ^{II-}	4 (+) + 2 (-) · 2 = 0
H ₂ SO ₄	H ^I , S ^{VI} , O ^{II-}	1 (+) · 2 + 6 (+) + 2 (-) · 4 = 0
H ₂ O ₂	H ^I , O ^{I-}	1 (+) · 2 + 1 (-) · 2 = 0
OF ₂	O ^{II+} , F ^{I-}	2 (+) · 1 + 1 (-) · 2 = 0
FeCl ₃	Fe ^{III} , Cl ^{I-}	3 (+) · 1 + 1 (-) · 3 = 0
CaH ₂	Ca ^{II} , H ^{I-}	2 (+) · 1 + 1 (-) · 2 = 0

Oxidační číslo nemusí vždy odpovídat skutečnému náboji, nemusí být ani číslem celým. Jde tedy o veličinu formální a označuje se někdy jako *formální oxidační číslo* nebo *formální mocenství*. Vypočítáme-li např. ox. č. uhlíku ve sloučenině C₂H₅OH (etanol), vychází jeho hodnota na II⁻, v kys. octové CH₃COOH je ox. č. uhlíku rovno nule, železo ve sloučenině Fe₃O₄ má formální ox. č. 8/3, podobně jako olovo ve sloučenině Pb₃O₄. Určování formálního ox. č. se uplatňuje při úpravě redoxních rovnic.

• Vaznost

Pro prvky v organických sloučeninách, kde převládá především kovalentní charakter vazeb, je často charakteristický pojem *vaznost*. Rozumíme tím *počet kovalentních vazeb, které vychází z daného atomu a kterými je atom vázán ve sloučenině s ostatními atomy*. Např. vodík je vždy jednovazný, kyslík je ve vodě (H₂O) dvojevazný (a), ale v hydroxoniovém kationtu H₃O⁺ trojevazný (b), dusík je v amoniaku NH₃ trojevazný (c), v kationtu amonném NH₄⁺ čtyřevazný (d), uhlík je v organických sloučeninách vždy čtyřevazný apod.



Znalost vaznosti jednotlivých prvků je nutné při posuzování prostorové stavby látek a psaní strukturálních vzorců.

11. Normální a standardní podmínky.

V zájmu sjednocení výsledků badání a definice základních jednotek je nutné stanovit podmínky, při nichž výsledky nebo jednotky byly zjištěny a stanoveny. Mezinárodní dohodou byly stanoveny *normální* a *standardní podmínky*. Týkají se především stavových veličin jako je tlak a teplota.

Normální podmínky – teplota $t_n = 0^\circ \text{C}$, tj. $T_n = 273,15 \text{ K}$ (přesně), tlak $p_n = 760 \text{ torrů}$, tj. $760.133,32 \text{ N.m}^{-2} = 101\,323 \text{ N.m}^{-2} \text{ (Pa)} = 1,01323 \cdot 10^5 \text{ N.m}^{-2} \text{ (Pa)}$.

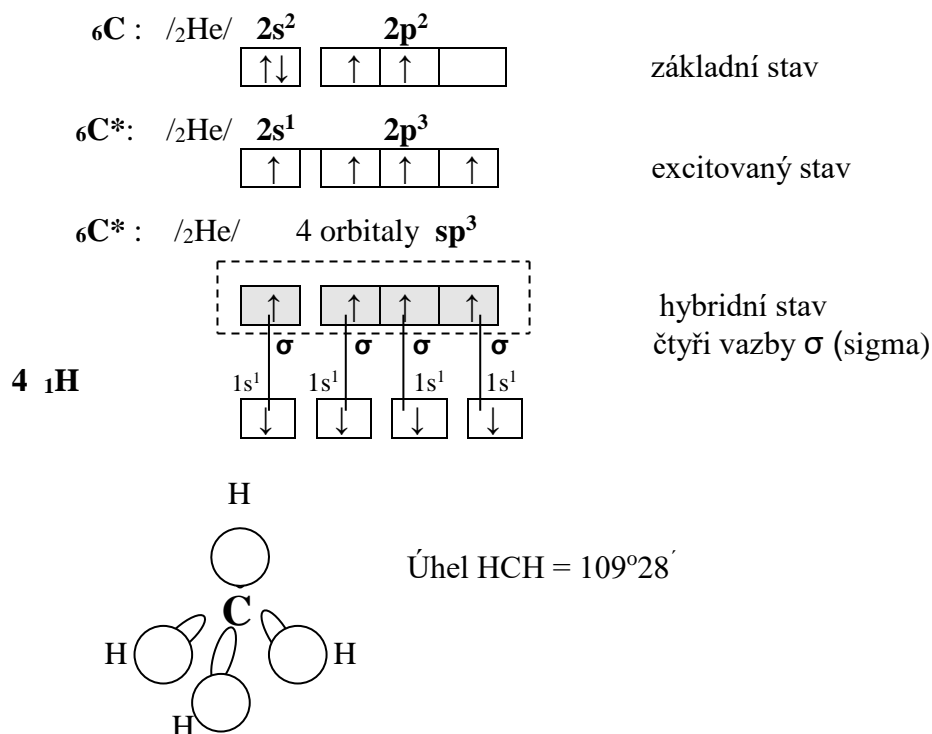
Standardní podmínky – teplota $t = 25^\circ \text{C}$, tj. $T = 298,15 \text{ K}$, tlak $p_n = 101\,323 \text{ Pa}$, tj. $101,323 \text{ kPa}$.

12. Teorie hybridizace

Teorii hybridizace zavedli L. Pauling a J. Slater za účelem vysvětlení rovnocennosti vazeb v molekulách a k určení prostorové stavby molekul.

Chemická vazba vzniká překrytím často *energeticky rozdílných* valenčních orbitalů reagujících prvků. Např. v metanu vznikají (po předchozím uvedení atomu uhlíku do excitovaného stavu) čtyři vazby mezi uhlíkem a vodíkem překryvem jednoho s – orbitalu a tří p – orbitalů atomu uhlíku se čtyřmi s – orbitaly jednotlivých atomů vodíku. Vzniklé jednoduché vazby C—H se *neliší* svoji energií, ale jsou *energeticky rovnocenné*, tzn., že došlo k energetickému vyrovnání původních orbitalů uhlíku. Toto *sjednocení energeticky rozdílných orbitalů* centrálního (středového) atomu zjednodušeně *označujeme jako hybridizace orbitalů* a nově vzniklé orbitály nazýváme *orbitály hybridní*. Směrový charakter hybridních orbitalů je vždy takový, aby vzájemné prostorové energetické působení bylo rovnoměrné a vyrovnané

a určuje prostorový tvar (stereochemii) vzniklé molekuly. Např. pro molekulu methanu CH₄. Níže je znázorněn vznik vazeb pomocí rámečků:



Říkáme, že atom uhlíku C je v hybridním stavu sp^3 (čti es pe tři). Čtyři nově v atomu uhlíku vytvořené orbitály sp^3 se překrývají s s-orbitály čtyř samostatných atomů vodíku a vytváří v molekule metanu čtyři jednoduché σ /sigma/ vazby. Ty jsou energeticky rovnocenné, ovlivňují se stejněměrně a proto směřují do vrcholu pravidelného tetraedru (tvar je znázorněn níže). Molekula methanu má tvar tetraedru a atom uhlíku j v hybridním stavu sp^3 .

Podle počtu a typů hybridizovaných orbitalů rozlišujeme různé základní typy hybridizace. Každému typu hybridizace odpovídá konkrétní prostorové uspořádání hybridních orbitalů (viz tabulka)

typ hybridizace	prostorové uspořádání hybridních orbitalů (základní tvar)	příklady	vazebné úhly
sp	lineární	BeCl ₂ , HC \equiv CH, AgCl ₂ ⁻ ;	180°
sp^2	pravidelný trojúhelník	BF ₃ , H ₂ C=CH ₂ , SO ₃ ;	120°
sp^3	pravidelný čtyřstěn /tetraedr/	CH ₄ , H ₃ C—CH ₃ , SiF ₄ ;	109° 28'
dsp^2	čtverec	[Ni(CN) ₄] ²⁻ , [Cu(H ₂ O) ₄] ²⁺ ;	90°
dsp^3 (sp^3d)	trojboký dvojjehlan / trigonální bipyramida/	PCl ₅ , NbBr ₅ ;	120°, 90°
d^2sp^3 (sp^3d^2)	osmistěn /oktaedr/ /čtyřboký dvojjehlan/	SF ₆ , [Cr(NH ₃) ₆] ³⁺ , [CoF ₆] ³⁻ , [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ , [Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ ;	90°

Zjištění z podrobnějších sledování prostorového uspořádání různých sloučenin vedla k formulaci pravidel hybridizace:

- 1) při vytvoření chemické vazby hybridizují nejen orbitály tvořící chemickou vazbu, ale i ty valenční orbitály, které obsahují jeden elektron nebo elektronový pár,
- 2) nehybridizují ty orbitály, které tvoří vazby π (pi).

Odvozování typu hybridizace a prostorového tvaru molekuly

Při odvozování typu hybridizace a prostorového tvaru molekuly postupujeme v několika krocích:

- určíme celkový počet valenčních elektronů centrálního atomu,
- určíme celkový počet vazeb σ a π vycházejících ze středového atomu,
- určíme celkový počet volných (nevazebných) elektronových párů,
- určíme typ hybridizace,
- určíme prostorový tvar molekuly (základní, příp. odvozený).

Poznámka: celkový počet hybridních orbitalů je shodný s počtem původních orbitalů, které tvoří σ vazby nebo obsahují jeden elektron nebo elektronový pár. Jejich počet je dán součtem „exponentů“ v označení typu hybridizace.

Typy a tvary molekul nepřechodných prvků s ohledem na možnost výskytu jednoho nebo více volných elektronových párů (označ. E) udává následující tabulka:

typ hybridizace	celkový počet el. párů	z toho počet nevazebných el. párů	typ molekuly	tvar molekuly	příklady
sp	2	0	XY_2	lineární (z)	$BeCl_2$, CO_2
sp^2	3	0	XY_3	pravidelný trojúhelník (z)	SO_3 , BCl_3 , CO_3^{2-} , NO_3^- SO_2
	3	1	XY_2E_1	lomený (o)	
sp^3	4	0	XY_4	tetraedr (pravid.čtyřstěn) (z)	CH_4 , NH_4^+ , SiO_4^{2-} , SO_4^{2-} , C v alkanech, NH_3 , H_3O^+ , H_2O , H_2S
	4	1	XY_3E_1	trojboká pyramida (o)	
	4	2	XY_2E_2	lomený (o)	
sp^3d (dsp^3)	5	0	XY_5	trojboký dvojjehlan (z)	PCl_5 , PF_5 SF_4
	5	1	XY_4E_1	nepravidelný čtyřstěn (o)	
	5	2	XY_3E_2	T – tvar (o)	
	5	3	XY_2E_3	lineární (o)	
sp^3d^2 (d^2sp^3)	6	0	XY_6	oktaedr (osmistěn) (z)	SF_6 , $[AlF_6]^{3-}$, IF_5 XeF_4
	6	1	XY_5E_1	čtyřboká pyramida (o)	
	6	2	XY_4E_2	čtverec (o)	

Poznámka: označené výrazy ve sloupci „tvar molekuly“ označují pro daný typ hybridizace ji odpovídající základní tvar – označ. písm. z (počet volných el. párů je roven nule). Ostatní výrazy v daném sloupci (pod základním tvarem) označují tvar odvozený – označ. písm. o.

Příklad: Určete typ hybridizace středového atomu a tvar molekuly ve sloučeninách BCl_3 , PBr_5 , NH_3 , SO_2 , CO_2 , H_2O .

BCl_3 , středovým atomem je atom boru

a) tři, b) tři vazby σ , c) žádný volný elektronový pár, d) bor je v hybridním stavu sp^2 , e) tvar základní, atom boru je ve středu rovnostranného trojúhelníka, vazby směřují do jeho vrcholů a svírají úhel 120° .

PBr_5 , středovým atomem je atom fosforu

a) pět, b) pět vazeb σ , c) žádný volný elektronový pár, d) fosfor je v hybridním stavu sp^3d , e) tvar základní, atom fosforu je ve středu trojboké dipyramidy.

NH_3 , středovým atomem je atom dusíku;

a) pět, b) tři vazby σ , c) jeden volný elektronový pár, d) dusík je v hybridním stavu sp^3 , e) atom dusíku je ve středu čtyřstěnu, v jehož jednom vrcholu je volný elektronový pár (základní tvar). Odvozeným tvarem je proto trojboká pyramida s atomem dusíku ve vrcholu.

SO₂, středovým atomem je atom síry;

a) šest, b) dvě vazby σ , dvě vazby π , c) jeden volný elektronový pár, d) síra je v hybridním stavu sp^2 , e) síra je ve středu pravidelného trojúhelníku, v jehož jednom vrcholu je volný elektronový pár. Odvozeným tvarem je tvar lomený.

CO₂, středovým atomem je atom uhlíku;

a) čtyři, b) dvě vazby σ , dvě vazby π , c) žádný volný elektronový pár, d) uhlík je v hybridním stavu sp , e) molekula oxidu uhličitého je lineární.

H₂O, středovým atomem je atom kyslíku;

a) šest, b) dvě vazby σ , c) dva volné elektronové páry, d) kyslík je v hybridním stavu sp^3 ,

f) atom kyslíku je ve středu čtyřřetěnu, v jehož dvou vrcholech jsou dva volné elektronové páry (základní tvar).

e) odvozeným tvarem je proto tvar lomený.

Ovlivňování struktury molekul

Bližší sledování prostorové stavby molekul vedlo k závěru, že někdy je pravidelná struktura deformována a dochází ke změně vazebných délek a vazebných úhlů. Pravidelné struktury se vyskytují pouze u těch molekul, v nichž se vyskytují rovnocenné vazby, tj. hybridní orbitály středového atomu tvoří vazby se stejnými atomy (ligandy) nebo s různými atomy o stejné nebo velmi blízké hodnotě elektronegativity. V jiných případech dochází k deformaci pravidelného tvaru. Vazebné úhly jsou nejčastěji ovlivňovány povahou ligandů, přítomností volných elektronových párů středového atomu nebo násobností vazeb v dané sloučenině. Délka vazeb závisí např. odlišné velikosti ligandů – s rostoucí velikostí atomového poloměru vázaných atomů se délka vazby prodlužuje. Na délku určité chemické vazby má vliv i elektronegativita ostatních substituentů, u složených hybridních orbitalů např. sp^3d vzájemná prostorová orientace orbitalů (vazby v rovině centrálního atomu jsou kratší než vazby v rovině k ní kolmé).

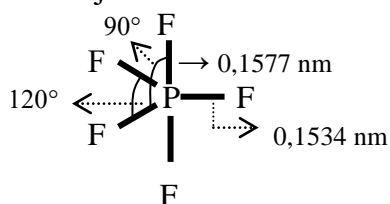
Příklad 1. Ve sloučeninách typu CX_4 , kde X je F, Cl, Br nebo I je uhlík v hybridním stavu sp^3 , má tvar pravidelného čtyřřetěnu, vazebný úhel je $109^\circ 28'$, délka vazby C — X se zvětšuje od fluoru k jodu (roste atomový poloměr atomů). Proto $l_{C-F} = 0,132$, $l_{C-Cl} = 0,176$ nm, $l_{C-Br} = 0,194$ nm, $l_{C-I} = 0,214$ nm.

Příklad 2. Porovnáním struktury thionylfluoridu SOF_2 a v sulfurylfluoridu SO_2F_2 zjistíme, že síra je v obou sloučeninách hybridním stavu sp^3 , jedná se o deformovaný čtyřřetěnu v důsledku rozdílných ligandů.

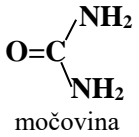
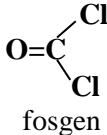


Molekula thionylfluoridu obsahuje jeden volný elektronový pár, ten je v molekule sulfurylfluoridu nahrazen kyslíkem s dvojnou vazbou na síru. V důsledku toho se zkracuje vazba S—F z 0,158 nm na 0,150 nm. Elektronegativita volného elektronového páru je jiná (nejnižší vůbec) než elektronegativita kyslíku. Vazebný úhel FSF ve sloučenině (1) je větší než ve sloučenině (2) – zde jeho hodnota činí 96° , v obou případech je však menší než 120° .

Příklad 3. Ve fluoridu fosforečném PF_5 je fosfor v hybridním stavu sp^3d , molekula sloučeniny má tvar pravidelného trojbokého dvojpyramy (trojboké dvojpyramy). Vazebné úhly FPF jsou 90° a 120° . Vazebné délky P — F jsou v rovině centrálního atomu menší než v rovině k ní kolmé.



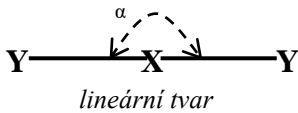
Vliv různých faktorů na velikost vazebného úhlu je patrný z následující tabulky.

sloučenina	typ hybridizace	tvar molekuly	vazebný úhel	počet volných elektr. párů příp. dvojných vazeb	délka vazby (nm)
CH₄	sp ³	tetraedr	109°28'	0	0,107
CCl₄	sp ³	tetraedr	109°28'	0	0,176
NH₃	sp ³	trojboká pyramida	107°48'	1	0,1017
PH₃	sp ³	trojboká pyramida	93°18'	1	0,142
NF₃	sp ³	trojboká pyramida	102°06'	1	0,137
H₂O	sp ³	lomený	104°30'	2	0,0958
H₂S	sp ³	lomený	92°12'	2	0,1334
SO₂	sp ²	lomený	< než 120°	1	
 močovina	sp ²	pravidelný trojúhelník	úhel NCN < 120° úhel NCN = 118°	1 dvojná vazba / C=O /	
 fosgen	sp ²	pravidelný trojúhelník	úhel ClCCl < 120° úhel ClCCl = 111°	1 dvojná vazba / C=O /	

Další tabulka znázorňuje základní a odvozený tvar molekuly a umístění volných elektronových párů ve struktuře molekuly:

sp

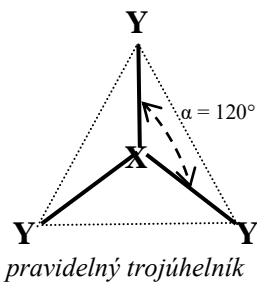
XY_2



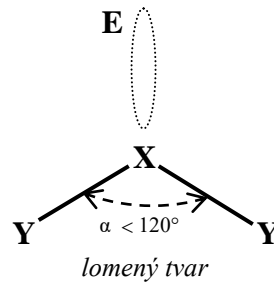
$\alpha = 180^\circ$

sp^2

XY_3

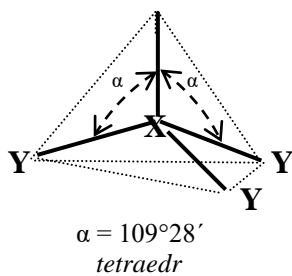


XY_2E_1

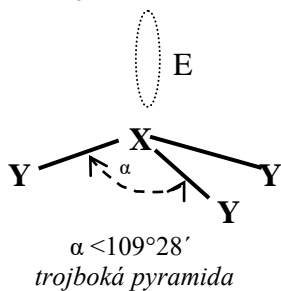


sp^3

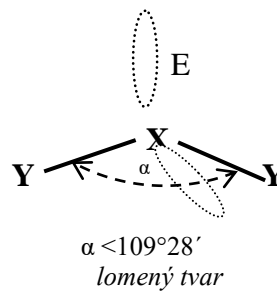
XY_4



XY_3E_1

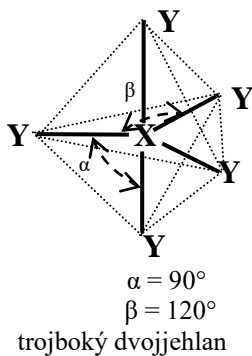


XY_2E_2

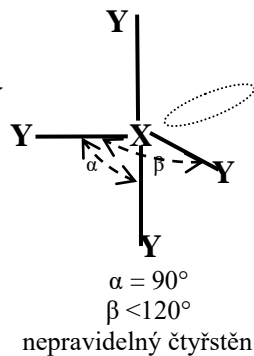


dsp^3
(sp^3d)

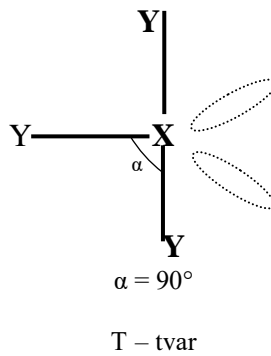
XY_5



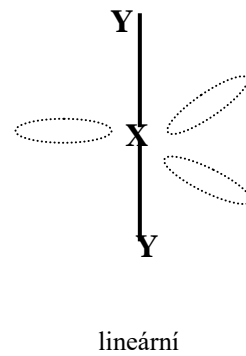
XY_4E_1



XY_3E_2

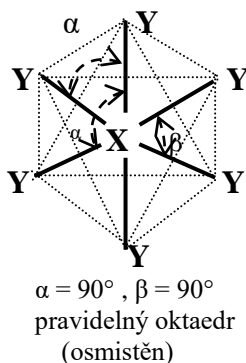


XY_2E_3

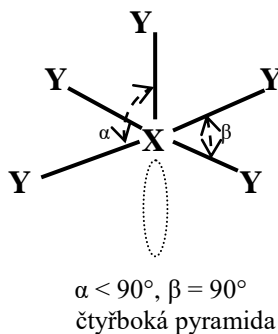


d^2sp^3
(sp^3d^2)

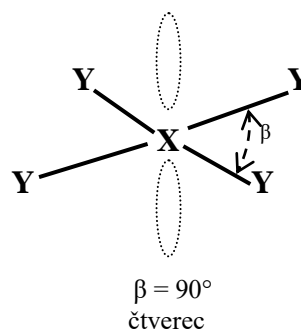
XY_6



XY_5E_1



XY_4E_2



X centrální atom, Y ligand, E volný elektronový pár.

13. Periodická soustava prvků

V 1. polovině 19. stol. určili vědci chemické složení asi 450 minerálů. Při jejich analýze objevili 28 nových chemických prvků a určili jejich relativní atomové hmotnosti. S rostoucím počtem prvků (ve 2. pol. 19. stol. bylo objeveno dalších 20 chemických prvků) se projevila snaha tehdy známé prvky seřadit a uspořádat podle určitých společných znaků. První, celkem neúspěšné pokusy v této oblasti, provedli někteří chemici té doby (Doebereiner, Newlands, Meyer a jini). Jejich navrženému uspořádání chybělo zobecnění a obecný závěr, týkající se vztahů mezi prvky. Tuto problematiku vyřešil až ruský chemik D.I. Mendělejev (1834 – 1907), který vycházel z předpokladu, že mezi prvky existují zákonité vztahy. Navázal na práce svých předchůdců, seřadil všechny tehdy známé prvky (bylo jich asi 68) podle jediné do té doby známé společné veličiny – atomové rel. hm. – A_r .

První náčrt své periodické soustavy podává D. I. Mendělejev v r. 1869, o dva roky později má tabulka podobu, která byla všeobecně přijatá a dlouho se v té podobě používala. Známé prvky byly uspořádány podle stoupajících atomových relativních hmotností do vodorovných řad (dnes periody) a podle stejných nebo podobných vlastností do svislých sloupců (dnes skupiny). Hlavním přínosem Mendělejevovým bylo, že neváhal v tabulce nechat prázdné místo tam, kde se mezi dvěma sousedními prvky jevil značný rozdíl v hodnotě A_r . Předpokládal tak existenci zatím neznámých prvků, které tato prázdná místa později zaplní, a zároveň s velkou přesností předpověděl jejich vlastnosti. V roce 1871 předpověděl objev a vlastnosti 10 prvků. U 4 z nich – Sc, Ga, Ge a Po – se předvídané vlastnosti velmi blízce shodují s vlastnostmi později zjištěnými a popsány. Později, v r. 1879, formuloval jeden ze základních přírodních zákonů – **periodický zákon: Vlastnosti prvků a jejich sloučenin jsou periodickou funkcí atomových vah (dnes atomových relativních hmotností).** Skvělým potvrzením Mendělejevových úvah a závěrů bylo následné objevení dalších prvků a zjištění, že předpovězené vlastnosti těchto prvků se shodují s vlastnostmi skutečnými. Jako příklad lze uvést :

Předpovězený prvek - eka-aluminium Ea (dnes galium), objev r. 1875

Předpověď : $A_r - 68$; hustota (g/cm^{-3}) – 5,5; oxid Ea_2O_3

Skutečnost : $A_r - 69,72$; hustota (g/cm^{-3}) – 5,904; oxid Ge_2O_3

Mezi jiné, později objevené prvky, patří také eka-bor, dnes skandium (L. F. Nielsen, 1879) nebo ekasilicium, dnes germanium (Winkler, r.1885).

Velký význam mělo rovněž objevení vzácných plynů (1893 – 1901, W. Ranesay).

Na doplnění a úpravách PSP se podílel rovněž český chemik Bohuslav Brauner (1855-1935), který zařadil mezi dosud známé prvky lanthanoidy. Další známá skupina prvků – aktinoidy – byly zařazeny do tabulky T. Seaborgem (1940).

Později, po zavedení protonového čísla, jakožto přesnějšího kritéria pro charakteristiku prvku, byl periodický zákon poněkud pozměněn a zní: **Vlastnosti prvků a jejich sloučenin jsou periodickou funkcí protonového čísla.** Tato změna měla za následek nepatrné úpravy v PSP, týkající se pořadí některých prvků, např. původní pořadí prvků I – Te za obrácené Te – I.

Protonové číslo Z souvisí s počtem a uspořádáním elektronů v elektronovém obalu, zejména s konfigurací valenčních elektronů. Ta se pravidelně periodicky opakuje a proto se pravidelně opakují i vlastnosti prvků.

Dnešní uspořádání PSP je jiné než původní, avšak zachovává pořadí prvků podle rostoucího protonového čísla Z a zároveň přísně respektuje principy výstavby elektronového obalu. Skládá se ze :

- 7 period (vodorovné řady),
- 2 krát 8 podskupin (svislé sloupce) – 8 hlavních (označ. A) a 8 vedlejších (označ. B).

Prvky jsou uspořádány do skupin :

- **základní prvky** – jsou *prvky hlavních podskupin* (I.A až VIII.A) neboli *s-prvky a p-prvky*,
- **přechodné prvky** – jsou *prvky vedlejších podskupin* (I.B. až VIII.B) neboli *d-prvky*
- **vnitřně přechodné prvky** – prvky za lanthanem, jejichž $Z = 58$ až 71 (lanthanoidy) a aktiniem, jejichž $Z = 90$ až 103 (aktinoidy) neboli *f-prvky* (jsou umístěny mimo tabulku).

Skupiny významnějších prvků jsou :

- vzácné plyny – prvky VIII.A podskupiny zvané také nultá podskupiny (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).
- 5. halogeny – prvky VII.A podskupiny (F, Cl, Br, I),
- 6. chalkogeny – prvky VI.A podskupiny (O, S, Se, Te, Po),
- 7. kovy alkalické – prvky I.A podskupiny (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr),
- 8. kovy alkalických zemin – prvky II.A podskupiny (Ca, Sr, Ba)
- 9. kovy VII.B podskupiny – 3 triády
 - triáda železa (Fe, Co, Ni),
 - triáda lehkých kovů platinových (Ru, Rh, Pd),
 - triáda těžkých kovů platinových (Os, Ir, Pt).
- 10. lanthanoidy a aktinoidy – kovy III. B podskupiny,
- 11. transurany – prvky následující za uranem ${}_{92}\text{U}$

Závěry vyplývající z periodické soustavy prvků:

1. Periodická tabulka vyjadřuje závislost vlastností prvků na uspořádání elektronových obalů jejich atomů. Lze proto z umístění prvku v tabulce odvodit uspořádání elektronových obalů různých prvků a následně jejich vlastnosti.
 2. Každá perioda začíná zaplňováním orbitalu **ns** a končí zaplňováním orbitalu **np**, kde **n** je rovno číslu periody.
 3. Počet valenčních elektronů je roven číslu podskupiny (platí bez výjimky pro prvky podskupin A a pro prvky 3. až 7. podskupiny B.)
 4. Pro prvky základní (podskupiny A)
 - **směrem zleva doprava** klesá poloměr atomu, roste elektronegativita, narůstá nekovový charakter prvků, zvyšuje se hodnota ionizačního potenciálu I (stoupá hodnota elektronové afinity A), stupají oxidační schopnosti prvků,
 - **směrem shora dolů** poloměr atomu roste, elektronegativita klesá, elektropositivita stoupá, klesá hodnota ionizačního potenciálu I, stoupají redukční (klesají oxidační) schopnosti prvků,
 - pomyslná úhlopříčka mezi prvky B – At rozděluje základní prvky na **prvky kovové** (kovy), umístěné od úhlopříčky nalevo, a **prvky nekovové**, které leží napravo. Prvky umístěné na uvedené „dělicí čáře“ nebo v jejím nejbližším okolí jeví některé vlastnosti společné oběma skupinám, např. tvoří modifikace kovového i nekovového charakteru, jeví částečnou tepelnou i elektrickou vodivost apod.
 - hodnota kladného oxidačního čísla stoupá od I.A do VII.A podskupiny, hodnota záporného oxidačního čísla od IV.A do VII.A podskupiny klesá.
 5. Všechny prvky přechodné a vnitřně přechodné jsou kovy.
 6. U základních prvků směrem shora dolů (v podskupinách) stoupá stálost (stabilita) nižšího oxidačního čísla (např. Tl^{I} je stálejší než Tl^{III} , C^{IV} je stálejší než C^{II} , Pb^{II} je stálejší než Pb^{IV}), U přechodných prvků směrem shora dolů stoupá stálost vyššího oxidačního čísla (např. chrom je $\text{Cr}^{\text{III, VI}}$, Mo a W pouze v ox. č. +VI., sloučeniny Fe, Co nebo Ni jsou nejčastěji v ox. č. +II, +III, zatímco sloučeniny Os, Ir či Pt se vyskytují v ox. č. +VI nebo dokonce + VIII).
- Závěrem:* Periodická soustava prvků je klasickým příkladem závislosti vlastností látek na jejich struktuře. Závěry vyplývající z PSP umožňují obecný pohled na vlastnosti prvků a jejich sloučenin, mají shrnující a zobecňující význam.