

X. STAVBA ČISTÝCH KOVŮV A ZLIATIN

X.1 Atóm – súčasná predstava o jeho stavbe

Atóm je základnou stavebnou časticou materiálov. Pozostáva z kladne nabitého jadra (protóny a neutróny) a zo záporne nabitého obalu tvoreného elektrónmi, ktorých počet sa rovná počtu protónov v jadre. **Elektrónový obal je nositeľom chemických vlastností atómu.** Predstavy o jeho stavbe sa postupne vyvíjali, až sa dospelo k súčasnej predstave založenej na princípoch **vlnovej (kvantovej) mechaniky**. Podľa nej sú medzi mikročasticami (ku ktorým patria aj elektróny) a „veľkými telesami“ viaceré fyzikálne odlišnosti, znemožňujúce opísanie ich pohybu rovnicami klasickej mechaniky. Kým energia makroobjektov sa pri ich pohybe mení kontinuálne, mikročastice môžu nadobúdať len určité hodnoty energií medzi ktorými sú oblasti "zakázaných hodnôt", t. j. dochádza ku **kvantovaniu energie**. Mikročastica môže meniť svoju energiu len získaním alebo uvoľnením takého množstva energie, ktoré zodpovedá práve rozdielu „dovolených“ energetických hladín. Ďalšou odlišnosťou mikročastíc je ich **vlnovo - korpuskulárny (dualistický charakter)** čo znamená, že zároveň disponujú (podobne ako fotóny) vlastnosťami vlnenia aj vlastnosťami častíc. Na základe toho možno v jednej matematickej rovnici vyjadriť vzťah medzi vlnovou dĺžkou a pokojovou hmotnosťou elektrónu. Pre elektróny je tiež charakteristické principiálne obmedzenie presnosti súčasného určenia jeho polohy a rýchlosti, čím presnejšie určíme polohu, tým menej presne určíme rýchlosť a naopak (**tzv. Heisenbergov princíp neurčitosti**). Preto môžeme hovoriť len o priestore, v ktorom sa elektrón s najväčšou pravdepodobnosťou nachádza - tento priestor sa označuje ako **orbitál**. Stav elektrónu v orbitále je charakterizovaný **kvantovými číslami n, l, m_l** . Kvôli úplnému opisu stavu elektrónu sa pridáva ešte štvrté kvantové číslo m_s .

- **n – hlavné kvantové číslo** vyjadruje energetický stav elektrónu a udáva príslušnosť orbitálu k určitej kvantovej sfére (hladine). Teoreticky môže nadobúdať hodnoty $1 - \infty$. Pre atóm v základnom stave nadobúda hodnoty od 1 po 7: $n = 1$ (sféra *K*), $n = 2$ (sféra *L*), $n = 3$ (*M*), $n = 4$ (*N*), $n = 5$ (*O*), $n = 6$ (*P*), $n = 7$ (*Q*).

- **l – vedľajšie kvantové číslo** vyjadruje energetické odchýlky elektrónu v rámci kvantovej sféry definovanej hlavným kvantovým číslom - vlastne vyjadruje tvar orbitálu. Ak je atóm v základnom stave, vedľajšie kvantové číslo l nadobúda hodnoty: **0 – s orbitál, 1 – p orbitál, 2 – d orbitál, 3 – f orbitál** (obr. X.1).

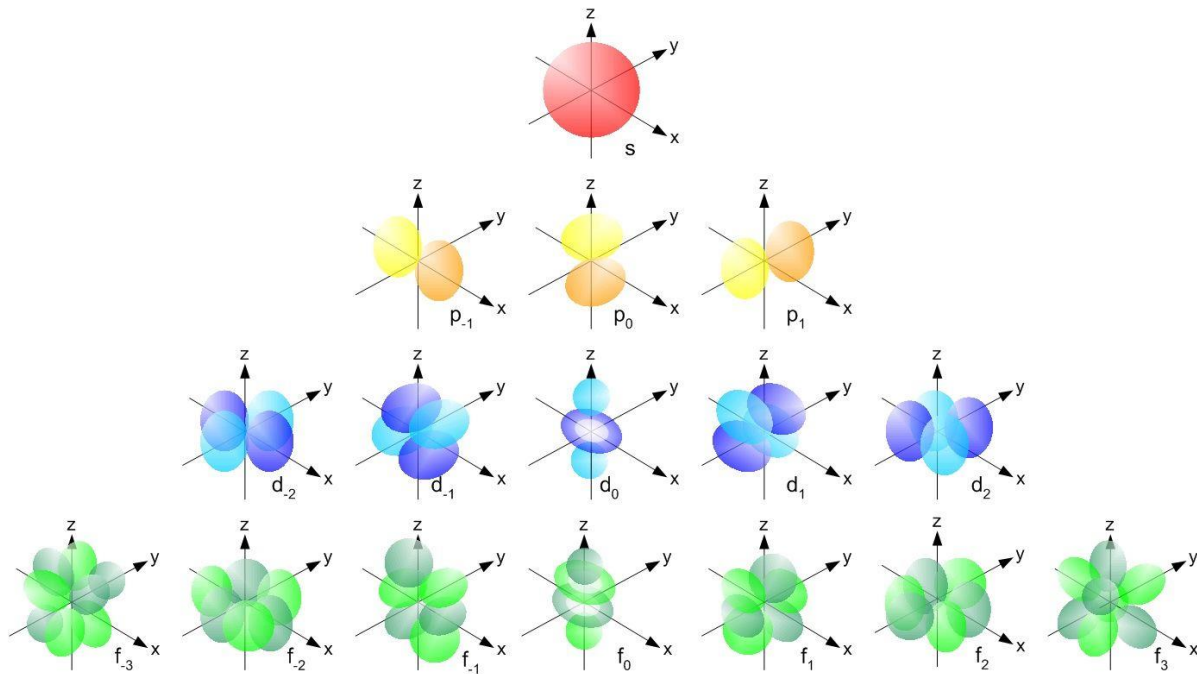
- **m_l – magnetické kvantové číslo** charakterizuje štiepenie energetických hladín vo vonkajšom magnetickom poli. Orbitály s rovnakým l a odlišným m_l majú rôznu orientáciu v priestore (obr. 2.1). Magnetické kvantové číslo nadobúda hodnoty $-l, \dots, 0, \dots, +l$ (tab. X.1, obr. X.1).

- **m_s – spinové kvantové číslo** vyjadruje vnútorný moment hybnosti a vnútorný magnetický moment častice (zjednodušene možno povedať, že udáva smer rotácie elektrónu): $m_s = \pm 1/2$.

Tab. X.1 Hodnoty magnetického kvantového čísla m_l pre orbitály *s, p, d, f*

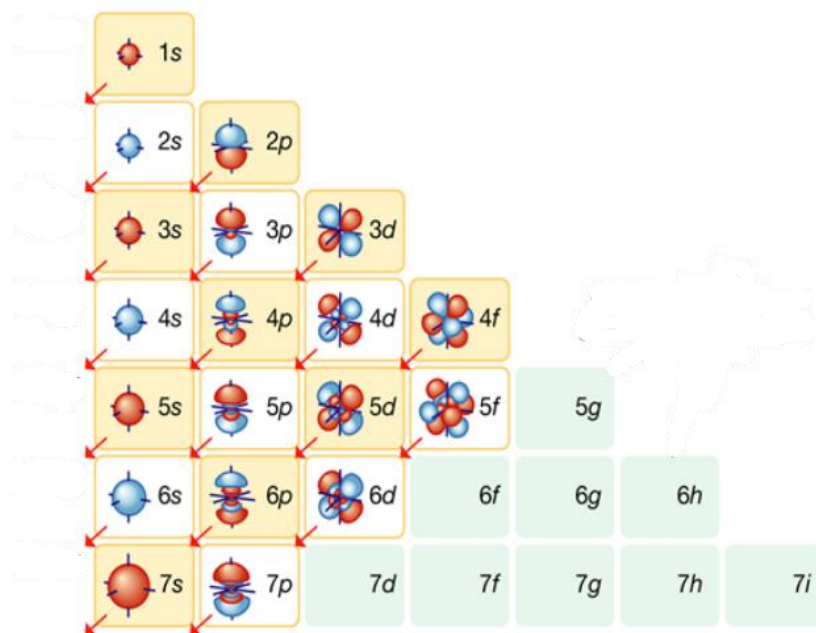
Názov orbitálu	Hodnoty m_l	Počet orbitálov	Počet elektrónov
<i>s</i> orbitál,	0	1	2
<i>p</i> orbitál	-1, 0, 1	3	6
<i>d</i> orbitál	-2, -1, 0, 1, 2	5	10
<i>f</i> orbitál	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7	14

Na jednom orbitále môžu byť najviac dva elektróny a to s opačným spinom. **Uvedené štyri kvantové čísla úplne opisujú stav elektrónu a obsah jeho energie.**



Obr. X.1 Schematické zobrazenie elektrónových orbitálov s , p , d , f . Indexy uvedené pri jednotlivých orbitáloch vyjadrujú hodnotu príslušného magnetického kvantového čísla m_l (pozri tab. 2.1)

Postup zaplňania elektrónového obalu konkrétneho atómu elektrónmi nie je náhodný, ale vyplýva z určitých zákonitostí, ktoré sa súborne nazývajú **výstavbový princíp**. Tento princíp spočíva v obsadzovaní orbitálov elektrónmi podľa **pravidla minimálnej energie**, t.j. od najnižšej energie po najvyššiu (obr. X.2.) a tiež v tom, že orbitály s rovnakou energiou (tzv. degenerované orbitály – t. j. s rovnakým n a l , líšiace sa m_l) sa obsadzujú tak, aby mali maximálny počet nespárených elektrónov (**Hundovo pravidlo**).



Obr. X.2 Diagonálne znázornenie výstavbového princípu obsadzovania orbitálov elektrónmi: orbitály sa obsadzujú v smere šípok (t. j. v poradí $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $4s$, $3d$, $4p$, $5s$, $4d$, $5p$, $6s$, $4f$, $5d$, $6p$, $7s$, $5f$, $6d$, $7p$, energia rastie od orbitálu $1s$ po orbitál $7p$). Čísla vyjadrujú príslušnosť orbitálov ku jednotlivým kvantovým sféram a zároveň hodnotu hlavného kvantového čísla n . Orbitály v políčkach bez náčrtu sú k dispozícii, ale sa nezaplňajú, ak sú atómy v základnom stave.

Elektróny vo viacelektrónovom systéme musia tiež vyhovovať **Pauliho vylučovaciemu princípu**, podľa ktorého v elektrónovom obale určitého atómu nemôžu byť dva elektróny, ktoré majú všetky štyri kvantové čísla rovnaké (ak majú n , l , m_l rovnaké, znamená to, že sa nachádzajú na jednom orbitále a tvoria elektrónový pár).

Elektróny, ktoré sa nachádzajú na orbitáloch najvzdialenejších od jadra, sa nazývajú **valenčné elektróny** a príslušné orbitály **valenčné orbitály**. Sú to elektróny, ktoré sa zúčastňujú na tvorbe chemických väzieb, od ich počtu a usporiadania závisia chemické vlastnosti chemických prvkov.

X.2 Periodické vzťahy medzi chemickými prvkami a vysvetlenie periodického zákona

Chemický prvok je látka zložená z atómov, ktoré majú rovnaký počet protónov v jadre. Začiatkom 19. storočia boli už známe rôzne chemické prvky, ale nebola jasná podstata podobnosti alebo odlišnosti ich chemických vlastností. Viacerí vedci sa v tomto období pokúšali usporiadať prvky podľa rastúcich atómových hmotností. Neboli však urobené žiadne závery, na základe ktorých by sa dali posúdiť vzťahy a súvislosti medzi prvkami. **D. I. Mendelejev** bol presvedčený, že medzi nimi existuje zákonitá súvislosť, ktorá ich spája do jednej sústavy a atómová hmotnosť je základnou vlastnosťou, ktorá je vyjadrením tejto súvislosti. 63 vtedy existujúcich prvkov usporiadal podľa rastúcej atómovej hmotnosti do tzv. **prírodného radu prvkov**, ktorý rozdelil na úseky - **periódy**, po ktorých sa opakovali prvky s podobnými vlastnosťami. Neskôr periódy usporiadal pod seba do tabuľkovej formy. V r. 1869 sformuloval Mendelejev **periodický zákon**: „Vlastnosti prvkov periodicky závisia od atómovej hmotnosti“. Po získaní poznatkov o vnútornej stavbe atómov bol tento zákon preformulovaný do dnešnej podoby: „**Vlastnosti prvkov sú periodickou funkciou ich protónových čísiel**“. **Táto periodicitu je priamo podmienená periodicitou vo výstavbe elektrónových obalov.**

Súčasná **periodická sústava** obsahuje 118 chemických prvkov, ktoré sú usporiadané do **7 horizontálnych periód** a **8 vertikálnych skupín**, obr. X.3. Atómy prvkov v danej perióde majú rôzny počet valenčných elektrónov, ale v rovnakej valenčnej kvantovej sfére, t. j. ich maximálna hodnota hlavného kvantového čísla n je rovnaká (číslo periódy udáva, na koľkých kvantových sférach sú umiestnené elektróny v elektrónovom obale atómu určitého prvku). Každá z 8 skupín periodickej sústavy prvkov sa delí na **hlavnú (A)** a **vedľajšiu (B) podskupinu**. Hlavné podskupiny sú tvorené neprechodnými prvkami (ich atómy majú s a p valenčné orbitály), vedľajšie podskupiny sú tvorené prechodnými prvkami (ich atómy majú d valenčné orbitály). *

Atómy prvkov, ktoré sa nachádzajú v spoločnej podskupine, majú rovnakú stavbu valenčnej sféry, t. j. rovnaký počet a rovnaké usporiadanie valenčných elektrónov, z čoho vyplývajú ich podobné chemické vlastnosti (preto sa označujú ako **analogické prvky**). Odlišujú sa počtom ostatných zaplnených kvantových sfér (teda maximálnym hlavným kvantovým číslom n). Pre prvky hlavných podskupín platí, že číslo podskupiny priamo udáva počet valenčných elektrónov ich atómov a teda aj maximálny počet elektrónov, ktoré sa môžu zúčastniť na tvorbe chemickej väzby.

* Pozn.: Lantanoidy a aktinoidy sú vnútorne prechodné prvky (ich atómy majú f valenčné orbitály) patriace do 6. a 7. periódy periodickej sústavy prvkov (14 lantanoidov nasleduje za lantanom, 14 aktinoidov nasleduje za aktíniom). V periodickej sústave prvkov sa zobrazujú vo forme dvoch samostatných riadkov pod periodickou tabuľkou (obr. X.3).

IA												VIII A						
1	1 <i>H</i>											2 <i>He</i>						
2	3 <i>Li</i>	4 <i>Be</i>											5 <i>B</i>	6 <i>C</i>	7 <i>N</i>	8 <i>O</i>	9 <i>F</i>	10 <i>Ne</i>
3	11 <i>Na</i>	12 <i>Mg</i>											13 <i>Al</i>	14 <i>Si</i>	15 <i>P</i>	16 <i>S</i>	17 <i>Cl</i>	18 <i>Ar</i>
4	19 <i>K</i>	20 <i>Ca</i>	21 <i>Sc</i>	22 <i>Ti</i>	23 <i>V</i>	24 <i>Cr</i>	25 <i>Mn</i>	26 <i>Fe</i>	27 <i>Co</i>	28 <i>Ni</i>	29 <i>Cu</i>	30 <i>Zn</i>	31 <i>Ga</i>	32 <i>Ge</i>	33 <i>As</i>	34 <i>Se</i>	35 <i>Br</i>	36 <i>Kr</i>
5	37 <i>Rb</i>	38 <i>Sr</i>	39 <i>Y</i>	40 <i>Zr</i>	41 <i>Nb</i>	42 <i>Mo</i>	43 <i>Tc</i>	44 <i>Ru</i>	45 <i>Rh</i>	46 <i>Pd</i>	47 <i>Ag</i>	48 <i>Cd</i>	49 <i>In</i>	50 <i>Sn</i>	51 <i>Sb</i>	52 <i>Te</i>	53 <i>I</i>	54 <i>Xe</i>
6	55 <i>Cs</i>	56 <i>Ba</i>	57 <i>La</i>	72 <i>Hf</i>	73 <i>Ta</i>	74 <i>W</i>	75 <i>Re</i>	76 <i>Os</i>	77 <i>Ir</i>	78 <i>Pt</i>	79 <i>Au</i>	80 <i>Hg</i>	81 <i>Tl</i>	82 <i>Pb</i>	83 <i>Bi</i>	84 <i>Po</i>	85 <i>At</i>	86 <i>Rn</i>
7	87 <i>Fr</i>	88 <i>Ra</i>	89 <i>Ac</i>	104 <i>Rf</i>	105 <i>Db</i>	106 <i>Sg</i>	107 <i>Bh</i>	108 <i>Hs</i>	109 <i>Mt</i>	110 <i>Ds</i>	111 <i>Rg</i>	112 <i>Cn</i>	113 <i>Nh</i>	114 <i>Fl</i>	115 <i>Mc</i>	116 <i>Lv</i>	117 <i>Ts</i>	118 <i>Og</i>
Lantanoidy			58 <i>Ce</i>	59 <i>Pr</i>	60 <i>Nd</i>	61 <i>Pm</i>	62 <i>Sm</i>	63 <i>Eu</i>	64 <i>Gd</i>	65 <i>Tb</i>	66 <i>Dy</i>	67 <i>Ho</i>	68 <i>Er</i>	69 <i>Tm</i>	70 <i>Yb</i>	71 <i>Lu</i>		
Aktinoidy			90 <i>Th</i>	91 <i>Pa</i>	92 <i>U</i>	93 <i>Np</i>	94 <i>Pu</i>	95 <i>Am</i>	96 <i>Cm</i>	97 <i>Bk</i>	98 <i>Cf</i>	99 <i>Es</i>	100 <i>Fm</i>	101 <i>Md</i>	102 <i>No</i>	103 <i>Lr</i>		
s prvky		p prvky		d prvky		f prvky												

Obr. X.3 Periodická sústava prvkov (kovy, nekovy, polokovy)

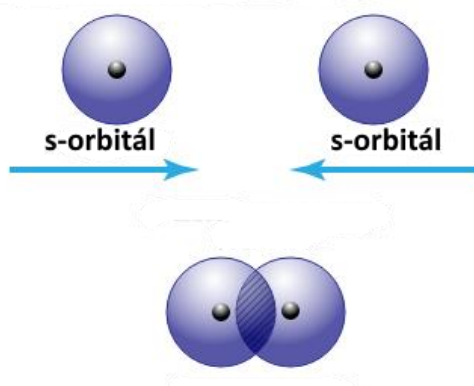
X.3 Chemické väzby a ich súvislosť s vlastnosťami materiálov

S výnimkou vzácnych plynov (VIII A podskupina), ktoré sa bežne vyskytujú ako samostatné atómy, atómy ostatných prvkov majú prirodzenú tendenciu sa spájať do väčších stabilnejších celkov pomocou , ktorých základom sú stabilizačné interakcie medzi atómami tvoriacimi molekulu (všeobecne chemickú látku). **Chemickou väzbou** medzi rôznymi atómami sa vytvára **zlúčenina**, ktorá má v porovnaní s pôvodnými látkami úplne odlišné vlastnosti. Výsledné vlastnosti zlúčeniny nie sú jednoduchým „zložením“ chemických vlastností jej zložiek (napr. sodík – reaktívny mäkký kov striebornej farby, chlór – jedovatý bledozelený plyn, NaCl – biela kryštalická látka slanej chuti). V procese tvorby chemickej väzby dochádza k zmenám vo valenčných kvantových sférach elektrónových obalov zúčastnených atómov, prebiehajú zložité zmeny potenciálnej a kinetickej energie elektrónov. Nevyhnutnou podmienkou vzniku väzby je, aby novovzniknutá sústava bola energeticky stabilnejšia v porovnaní s energiou voľných atómov. Na základe podstaty väzby a mechanizmu jej vzniku rozoznávame tri základné typy, **kovalentnú, iónovú a kovovú** väzbu.

X.3.1 Kovalentná väzba

Podstatou **kovalentnej väzby** je vytvorenie **spoločného väzbového elektrónového páru**, na ktorý poskytne každý zúčastnený atóm jeden valenčný elektrón, pričom tieto elektróny musia mať opačný (antiparalelný) spin. Takáto väzba sa označuje ako **jednoduchá kovalentná väzba** (označuje sa čiarkou, napr. H – H, Cl – Cl). Ak každý zúčastnený atóm poskytne viac elektrónov (2 alebo 3), väzba je tvorená dvomi alebo tromi väzbovými

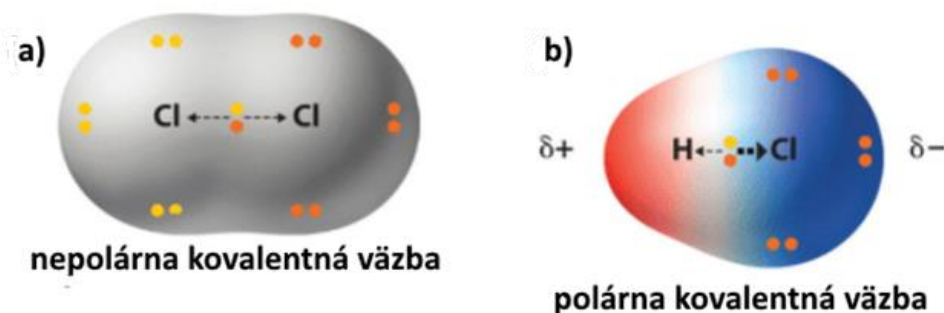
elektrónovými párami, ide o **násobnú kovalentnú väzbu**. Podľa klasickej kvantovo mechanickej teórie vysvetľujúcej mechanizmus vzniku kovalentnej väzby (tzv. teórie valenčných väzieb), táto väzba vzniká prekryvaním valenčných elektrónových orbitálov zúčastnených atómov (obr. X.4). V oblasti medzi jadrami atómov sa zväčšuje elektrónová hustota, čoho dôsledkom je zmenšenie energie sústavy. Kovalentná väzba má podľa uvedenej teórie smerovú povahu, je orientovaná v smere maximálneho prekrytia atómových orbitálov interagujúcich atómov, čo súvisí s ich uhlovým rozložením.



Obr. X.4 Schéma vzniku kovalentnej väzby prekryvaním valenčných elektrónových orbitálov: na príklade *s*-orbitálov obsahujúcich nespárený elektrón s opačným spinom ($m_s = \pm 1/2$)

Ak kovalentná väzba spája dva rovnocenné atómy, ako je to napr. v molekulách H_2 , N_2 , Cl_2 , elektrónová hustota spoločného väzbového elektrónového páru je rovnomerne rozložená medzi jadrami zúčastnených atómov. Obidve jadrá rovnako priťahujú väzbový elektrónový pár (majú rovnakú **elektronegativitu**, t. j. rovnakú schopnosť priťahovať k sebe väzbový elektrónový pár) a v takom prípade hovoríme o **nepolárnej kovalentnej väzbe** (obr. X.5 a)).

Ak sú kovalentnou väzbou spojené dva rôzne atómy, väzbový elektrónový pár nie je k nim priťahovaný rovnakou silou, ale posúva sa bližšie k atómu s vyššou elektronegativitou, ktorý ho viac priťahuje. Tým sa v okolí tohto atómu zvyšuje elektrónová hustota a preto tu vzniká čiastočne záporný náboj, kým v oblasti druhého atómu, kde sa hustota náboja znižuje, prevláda náboj kladný. Väzba tohto druhu sa všeobecne označuje ako **polárna kovalentná väzba** (obr. X.5 b)).



Obr. X.5 Rozloženie elektrónovej hustoty pri nepolárnej a polárnej kovalentnej väzbe

Za „hranicu“ medzi nepolárnou a polárnou kovalentnou väzbou sa pokladá rozdiel elektronegativít zúčastnených prvkov $\Delta x = 0,4$. Ak je $\Delta x < 0,4$, väzba sa pokladá za nepolárnu, pri $\Delta x > 0,4$ ide o polárnu väzbu. Ak je rozdiel elektronegativít zúčastnených atómov $\Delta x = 1,7$; väzba je na 50 % kovalentná a na 50 % iónová. Pri

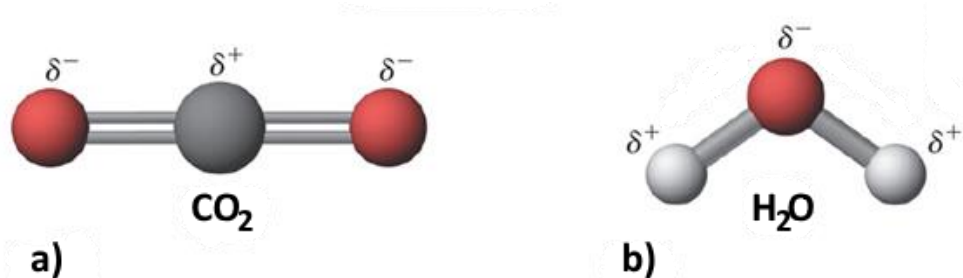
$\Delta x > 1,7$ (väzba medzi kovmi s veľmi nízkou elektronegativitou a nekovmi s vysokou elektronegativitou) je väzba prevažne iónová a označujeme ju ako iónová väzba.

Posunom elektrónovej hustoty k elektronegatívnejšiemu atómu dochádza v rámci molekuly k oddeleniu ťažiska kladného a záporného náboja, vzniká dipól. Základnou charakteristikou dipólu je jeho dipólový moment μ :

$$\mu = \delta \cdot l \quad (x.y)$$

kde δ – absolútna hodnota čiastkového náboja a l – vzdialenosť medzi ťažiskami kladného a záporného náboja. Dipólový moment má charakter vektora, smeruje od záporného ku kladnému náboju.

Ak má molekula viac ako dva atómy a sú v nej aspoň dve polárne väzby, výsledný dipólový moment daný vektorovým súčtom čiastkových dipólových momentov závisí od štruktúry tejto molekuly. Ak je výsledný dipólový moment molekuly $\mu = 0$ (napr. CO_2 , ktorého atómy ležia na jednej priamke obr. X.6 a)), daná molekula nepolárna. V prípade $\mu \neq 0$ (napr. H_2O , ktorá má atómy usporiadané do trojuholníka, obr. X.6 b)), daná molekula je polárna.

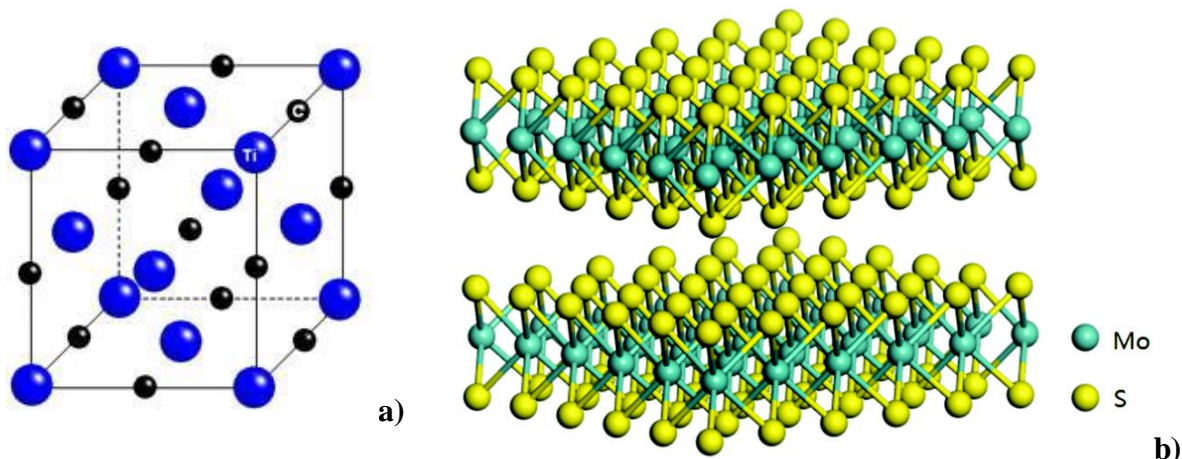


Obr. X.6 Schematické znázornenie štruktúry molekúl CO_2 a H_2O : a) nepolárna molekula $\mu = 0$, b) polárna molekula $\mu \neq 0$

Od polarity/nepolarity závisia mnohé fyzikálne vlastnosti kovalentných zlúčenín súvisiace so súdržnosťou ako teplota varu, prchavosť, rozpustnosť vo vode, alebo v nepolárnych rozpúšťadlách a pod. Dôvodom je pôsobenie príťažlivých medzimolekulových síl, ktorých intenzita závisí od polarity daných molekúl (podrobnejšie vysvetlené v kapitole X.3.4).

Kovalentnou väzbou sú viazané atómy v molekulách plynov (napr. H_2 , O_2 , CO_2), kvapalín (napr. voda, etanol, benzén), atómy v kryštáloch rôznych typov (atómové, vrstevnaté, molekulové). Materiály, v ktorých sú atómy viazané kovalentnou väzbou nie sú tepelne a elektricky vodivé a nie sú tvárne. Ak sú tvorené atómovými kryštálmi, majú zvyčajne vysokú pevnosť a tvrdosť (napr. kremeň, diamant). Pre vrstevnaté kryštály, (napr. grafit, molybdenit MoS_2), je charakteristická rozdielnosť fyzikálnych vlastností v smere vrstvy a kolmo na vrstvu. V rámci vrstvy sú atómy viazané pevnými kovalentnými väzbami (analógia s väzbami v atómových kryštáloch), medzi vrstvami pôsobia van der Waalove sily, ktoré sú výrazne slabšie, čo sa prejavuje nízkou šmykovou pevnosťou v smere kolmom na vrstvu. V molekulových kryštáloch, ktoré sú typické pre organické látky vrátane niektorých polymérov, sú v uzlových polohách kryštálu molekuly a tie sú vzájomne viazané van der Waalovými silami. Súdržnosť a pevnosť takýchto materiálov závisí od polarity molekúl tvoriacich kryštál a tým od pevnosti medzimolekulových príťažlivých síl.

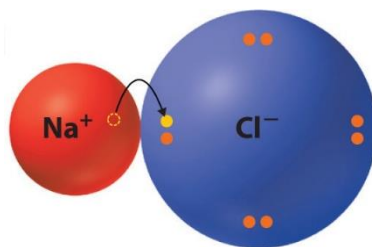
Kovalentnými väzbami sú viazané atómy intermediárnych fáz v heterogénnych zliatinách, napr. sulfidy (FeS , NiS , MoS_2), karbidy (TiC , $(\text{CrFe})_{23}\text{C}_6$), obr. X.7.



Obr. X.7 Znáozornenie kryštálov intermediárnych fáz na príklade karbidu TiC (atómový kryštál) a MoS₂ (vrstevnatý kryštál)

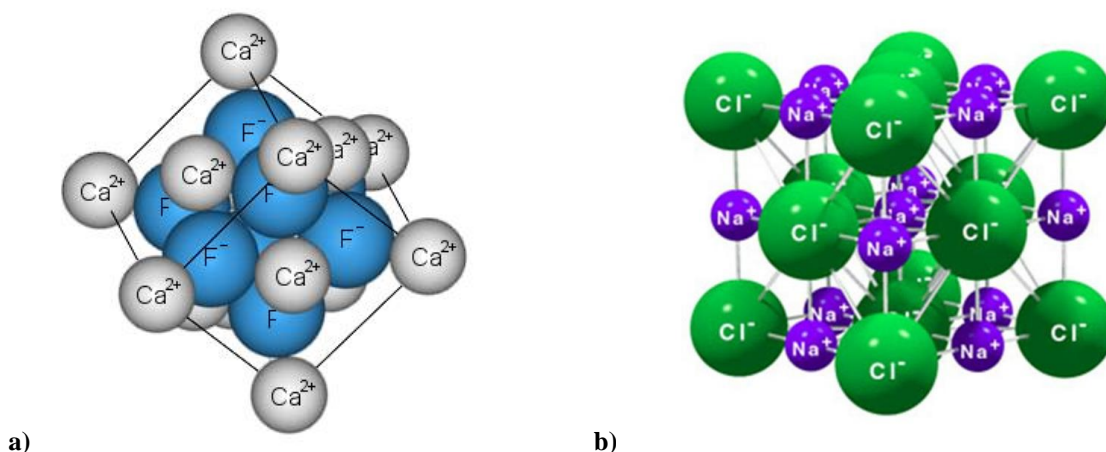
X.3.2 Iónová väzba

Veľký rozdiel elektronegativít medzi atómami ($\Delta x > 1,7$) spôsobí odtrhnutie najslabšie viazaného elektrónu (alebo elektrónov) z menej elektronegativneho atómu a jeho (ich) pribratie do valenčnej sféry elektronegativnejšieho atómu. Z atómu s nižšou elektronegativitou sa stáva kladný ión - **katión** (napr. Na - $1e^- \rightarrow Na^+$), z atómu s vyššou elektronegativitou záporný ión - **anión** (napr. Cl + $1e^- \rightarrow Cl^-$). Podstatou iónovej väzby už teda nie je spoločný väzbový elektrónový pár, ale elektrostatická príťažlivá sila medzi katiónom a aniómom (obr. X.9).



Obr. X.10 Znáozornenie vzniku katiónu a aniónu na príklade Na⁺ a Cl⁻

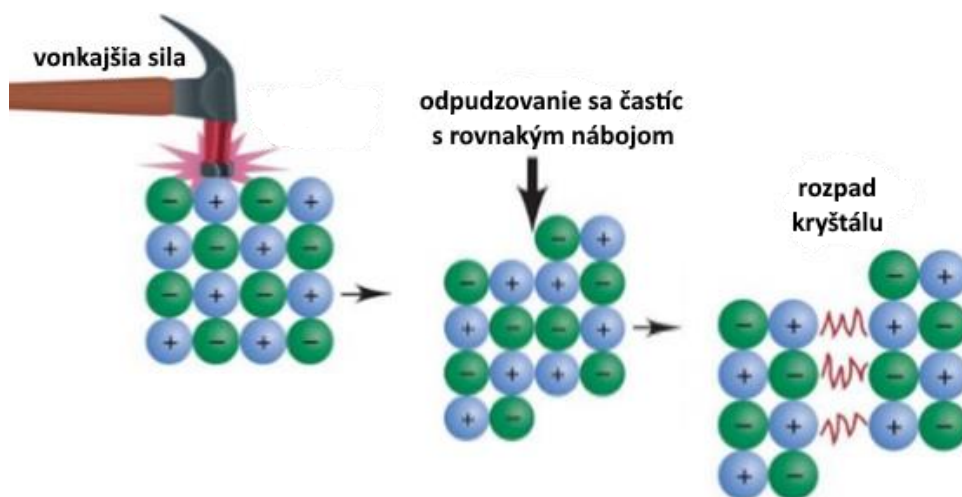
Iónová väzba nemá smerovú povahu, pretože elektrické polia okolo katiónu a aniónu sú guľovo symetrické. Príťažlivosť medzi katiónom a aniómom preto v skutočnosti nekončí priťahovaním sa v rámci jedného páru ale vzniká štruktúra - **iónový kryštál** (obr. X.10), v ktorom je každý ión zo všetkých strán obklopený opačne nabitými iónmi (väzbové priťahovanie zo všetkých strán). Symetriu iónových kryštálov ovplyvňuje pomer medzi iónovými polomerami katiónov r_k a aniónov r_a . Od pomeru r_k/r_a závisí tzv. **koordináčné číslo**, ktoré udáva počet aniónov, ktorými sa môže obklopiť centrálna častica – katión (napr. ak r_k/r_a je 0,155 - 0,225 katión je obklopený 3 aniónmi, ak r_k/r_a je 0,414 až 0,732 - katión je obklopený 6 aniónmi). Pomer $r_k/r_a = 1$ znamená najtesnejšiu usporiadanosť, pri ktorej je centrálna častica obklopená 12 časticami (koordináčné číslo je 12).



Obr. X.10 Príklady iónových štruktúr: a) CaF_2 s koordinačným číslom 8, b) NaCl s koordinačným číslom 6

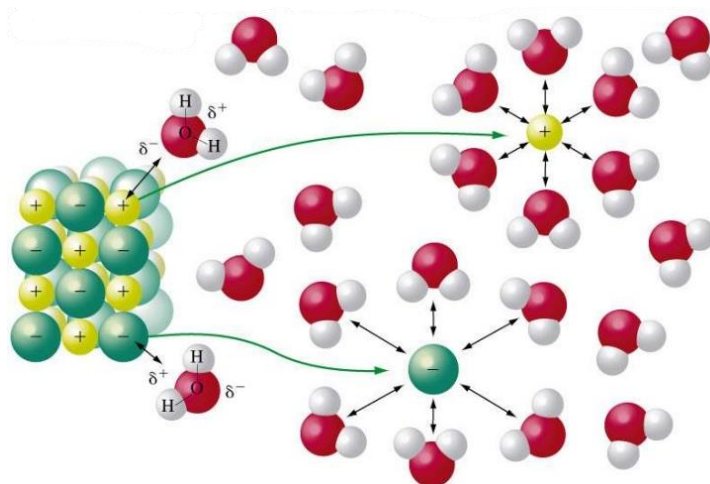
V ideálnom iónovom kryštáli si môžeme katióny a anióny predstaviť ako vzájomne sa dotýkajúce gule. Takýto ideálny kryštál je však len abstrakciou, pretože v skutočnosti neexistuje zlúčenina, v ktorej iónovosť väzby by bola 100 %-ná (napr. typická iónová zlúčenina NaCl má 87 %-nú iónovosť). Príčina neexistencie 100 %-nej iónovej väzby je v tom, že u katiónov a aniónov vplyvom elektrických polí, ktoré okolo seba vytvárajú, dochádza k **deformácii** ich elektrónových obalov. Ak je deformácia veľká, dochádza k čiastočnému prekryvu interagujúcich valenčných orbitálov a väzba nadobúda čiastočne kovalentný polárny charakter. **Deformovateľnosť iónov** závisí od veľkosti ich náboja, od ich objemu a od štruktúry valenčnej vrstvy. Anióny sú vo všeobecnosti viac deformovateľné ako katióny, pretože majú nadbytok elektrónov, ktoré sú slabšie priťahované k jadrú. Deformovateľnosť aniónov rastie s ich nábojom a s ich iónovým polomerom. Najľahšie deformovateľné katióny majú veľký iónový polomer a malý kladný náboj. Pod **polarizačným účinkom** rozumieme schopnosť iónov deformovať elektrónový obal susedných iónov. Katión k sebe priťahuje valenčné orbitály aniónu a tým dochádza k jeho deformácii. Polarizačný účinok katiónu je tým väčší, čím je väčší jeho náboj a menší jeho polomer. Polarizačný účinok aniónu sa prejavuje odpudzovaním elektrónových obalov susedných katiónov. Rastie s jeho záporným nábojom a s poklesom iónového polomeru.

Iónová väzba je typická pre soli, ktoré sú za bežných podmienok tuhé kryštalické látky. Iónové kryštály majú charakteristické vlastnosti nekovov – sú elektricky nevodivé, majú veľmi nízky koeficient tepelnej vodivosti (napr. NaCl 0,03 W/cm.K), sú krehké (obr. X.11). Tavia sa pri vysokej teplote (napr. NaCl 801°C) za uvoľnenia iónov zo štruktúry a preto ich tavenina vedie elektrický prúd.



Obr. X.11 Vysvetlenie krehkosti iónových kryštálov

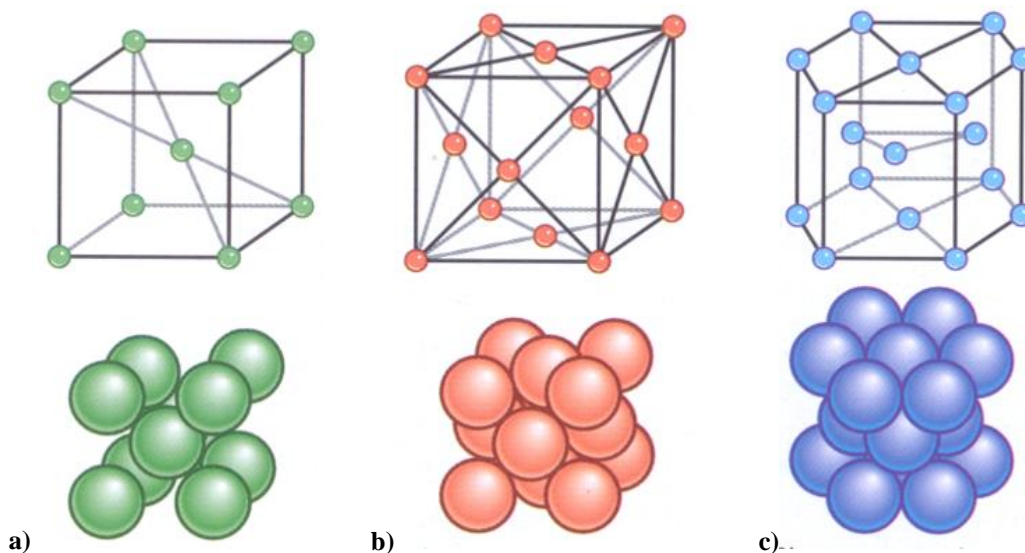
Iónové zlúčeniny sa dobre rozpúšťajú vo vode a v polárnych rozpúšťadlách za vzniku elektricky vodivých roztokov – elektrolytov (obr. X.12)



Obr. X.12 Vysvetlenie rozpustnosti iónových kryštálov vo vode

X.3.3 Kovová väzba

Kovy sú s výnimkou ortuti tuhé kryštalické látky s tesným usporiadaním stavebných častíc (obr. X.13) a s typickými fyzikálnymi vlastnosťami - kovovým leskom, elektrickou a tepelnou vodivosťou, tvárnosťou, vysokou pevnosťou. Spomenuté vlastnosti vyplývajú z charakteru väzieb medzi atómami v kryštáloch kovov.



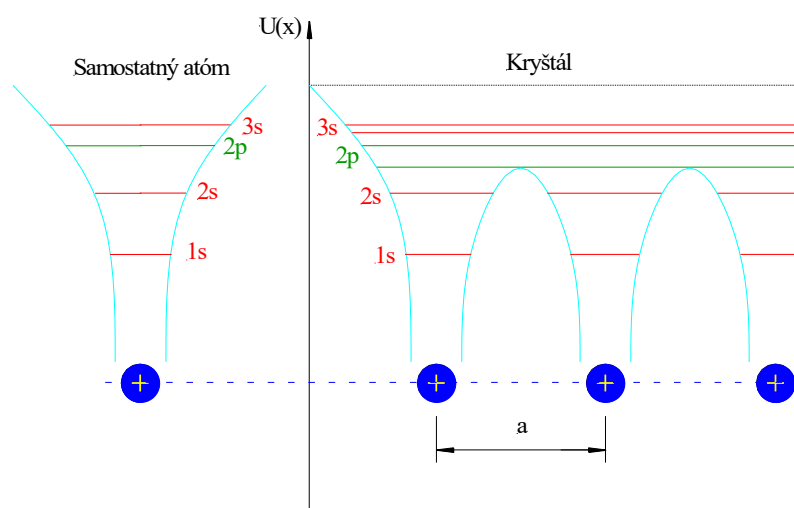
Obr. X.13 Znáznornenie usporiadania stavebných častíc v mriežkach kovov. a) kubické priestorovo centrované usporiadanie (K8), b) kubické tesné usporiadanie (K12), c) hexagonálne tesné usporiadanie (H12)

Z kryštálovej štruktúry kovov vyplýva, že atómy nemôžu byť navzájom viazané lokalizovanými dvojelektrónovými väzbami, lebo nemajú dostatočný počet valenčných elektrónov na ich vytvorenie. Napr. lítium

kryštalizuje v kubickej priestorovo centrovanej mriežke (K8), teda každý atóm lítia by potreboval 8 elektrónov na vytvorenie dvojelektrónových väzieb s každým najbližším atómom. Je zrejmé, že s jedným valenčným elektrónom atómu Li sú takéto väzby nerealizovateľné.

Väzba medzi atómami v kryštáloch kovov nemá smerový charakter, ani násobnosť. Je potrebné ju považovať za **extrémny prípad delokalizovanej kovalentnej väzby**, ktorej podstatou je prekrývanie vonkajších orbitálov v atóme s obdobnými, ktoré ho v kryštálovej štruktúre obklopujú (počet určuje koordináčne číslo). Veľmi zjednodušene si možno kovový kryštál predstaviť ako súbor kationov kovu umiestnených v uzloch mriežky medzi ktorými sa voľne pohybujú valenčné elektróny, tzv. elektrónový plyn.

Kvantová mechanika vysvetľuje kovovú väzbu pomocou tzv. **pásmovej teórie**, ktorá aplikuje teóriu molekulových orbitálov na systémy s veľkým počtom vzájomne pôsobiacich atómov. Ak kryštál predstavuje sústavu s N atómami, lineárnou kombináciou pôvodných atómových orbitálov sa vytvorí N viaccentrových molekulových orbitálov ktorých energetické hladiny sú si veľmi blízke, takže vytvárajú takmer spojité **energetické pásmo** (obr. X.14). Každéj hladine v energetickom páse teda zodpovedá molekulový orbitál, ktorý je lineárnou kombináciou všetkých atómových orbitálov (počet molekulových orbitálov sa rovná počtu atómov viazaných v štruktúre). Pásmová teória je podrobne vysvetlená v kapitole Elektrické vlastnosti.



Obr. X.14 Potenciál a energetické hladiny elektrónu v izolovanom atóme (A) a v kryštáli (B): E_x - energia, x - vzdialenosť elektrónu od stredu atómov, a - mriežková konštanta

X.3.4 Medzimolekulové príťažlivé (van der Waalsove) sily

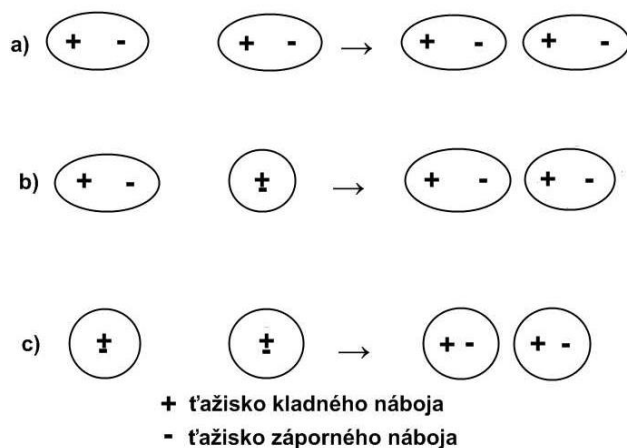
Medzi molekulami pôsobia príťažlivé sily, ktorých intenzita závisí od polarít daných molekúl. Tieto sily sa podľa holandského fyzika J. D. van der Waalsa označujú ako **van der Waalsove sily**. Realizujú sa bez vzájomnej výmeny elektrónov, prípadne bez spoločného zdieľania väzbových elektrónových párov. Pôvod van der Waalsových síl sa vysvetľuje rôzne podľa toho, či sa uplatňujú medzi polárnymi, polárnymi a nepolárnymi, alebo len nepolárnymi molekulami:

Sily medzi polárnymi molekulami. Ak má látka polárne molekuly, orientujú sa tak, aby sa navzájom priblížili opačne nabitými pólmi, ktorými sa elektrostaticky priťahujú (obr. X.15 a)). W. H. Keesom (1921) ukázal, že stredná energia vzájomného pôsobenia medzi polárnymi molekulami nachádzajúcimi sa vo vzdialenosti l je

nepriamo úmerná l^6 a absolútnej teplote. Posledný fakt je pochopiteľný vzhľadom na tepelný pohyb molekúl, ktorý narúša ich orientačnú tendenciu.

Sily medzi polárnymi a nepolárnymi molekulami. V prípade vzájomného pôsobenia medzi polárnou a nepolárnou molekulou sa najprv účinkom polárnej molekuly indukuje v nepolárnej molekule dipól, následne dochádza k elektrostatickému pôsobeniu medzi pôvodným a indukovaným dipólom (obr. X.15 b)). Tento efekt sa môže uplatňovať aj medzi polárnymi molekulami, ktoré sa navzájom deformujú, a tým sa ich priťahovanie zosilňuje.

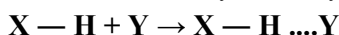
Sily medzi nepolárnymi molekulami - disperzné sily. Príťažlivé van der Waalsove sily sa prejavujú aj medzi nepolárnymi časticami (napr. medzi nepolárnymi molekulami alebo medzi atómami vzácnych plynov) a môžu mať rádo rovnakú veľkosť ako sily, ktoré sa uplatňujú medzi polárnymi molekulami (obr. X.15 c)). F. London (1930) vysvetlil vznik týchto tzv. disperzných síl ako dôsledok ustavičného pohybu, ktorý v molekule vykonávajú elektróny pohybujúce sa vo svojich orbitáloch okolo jadier. Tak sa stane, že na krátke časové okamihy sa v molekule oddeľujú ťažiská kladných a záporných nábojov, čím sa vytvára určitý časovo obmedzený dipól. Takýto dipól vyvoláva svojím indukčným účinkom vznik obdobného dipólu v susednej molekule. V dôsledku toho vzniká úsilie o synchronizáciu elektrónových pohybov v susedných molekulách tak, aby sa v bezprostrednej blízkosti trvale nachádzali ich nesúhlasne nabité časti. Tým je daná možnosť vzájomného pôsobenia medzi susednými molekulami. Disperzné sily sa uplatňujú medzi molekulami všetkých látok bez výnimky a ukázalo sa, že okrem prípadov vysoko polárnych molekúl tieto sily predstavujú najvýznamnejšiu zložku van der Waalsových síl. Ich veľkosť podstatne závisí od elektrickej polarizovateľnosti molekúl.



Obr. X.15 Znáznornenie orientácie molekúl pri pôsobení van der Waalsových síl medzi a) dvomi polárnymi molekulami, b) medzi polárnou a nepolárnou molekulou, c) medzi dvomi nepolárnymi molekulami

X.3.5 Vodíková väzba (väzba vodíkovým mostíkom)

Vodíková väzba (väzba vodíkovým mostíkom) vzniká vtedy, ak vodík viazaný kovalentnou polárnou väzbou s atómom X vstupuje do interakcie s atómom Y, ktorý má voľný elektrónový pár:



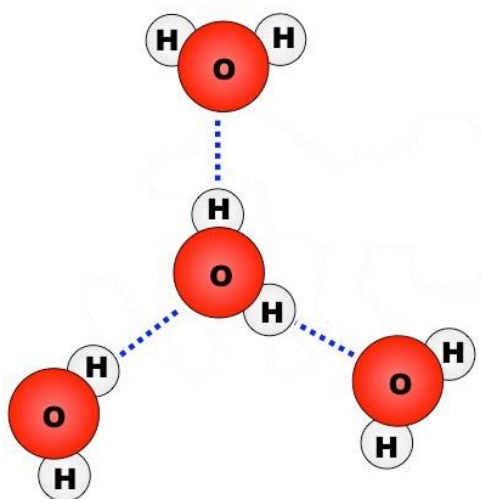
Kde X, Y sú atómy s vysokou elektronegativitou (X a Y často bývajú atómy toho istého prvku) a bodkovaním je vyjadrená vodíková väzba.

Keď má atóm X vysokú elektronegativitu, väzba medzi ním a vodíkom je polárna, čo znamená posun väzbového elektrónového páru kovalentnej väzby $\text{X} - \text{H}$ smerom k atómu X. Takto polarizovaný atóm vodíka má osobité vlastnosti súvisiace s jeho malým objemom a s neprítomnosťou vnútorných kvantových sfér v jeho elektrónovom obale, ktoré umožňujú atómu vodíka dostať sa do tesnej blízkosti atómu Y a vytvoriť s ním

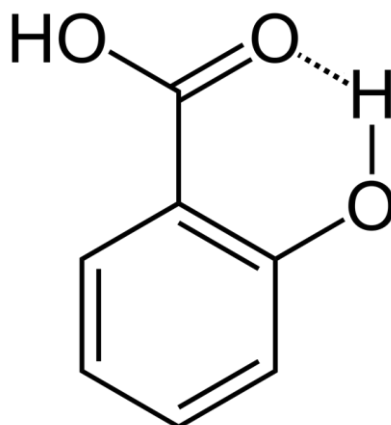
väzbu. Pri súčasnom viazaní vodíka kovalentnou ($X - H$) a vodíkovou väzbou ($H \dots Y$), väzby $X - H$ a $H \dots Y$ môžu, ale nemusia byť energeticky rovnocenné. Energia vodíkovej väzby je vo všeobecnosti približne 10-krát väčšia ako energia van der Waalsových síl a rastie s elektronegativitou a so zmenšovaním objemu atómu Y.

Vodíková väzba môže byť *medzimolekulovou* (intermolekulovou) alebo *vnútramolekulovou* (intramolekulovou) väzbou. Medzimolekulovou vodíkovou väzbou vznikajú diméry alebo zložitejšie asociáty (napr. reťazce, kruhy). Dochádza k zvýšeniu súdržnosti takýchto látok, čo sa prejavuje najmä zvýšením teploty varu, teploty topenia, znížením prchavosti, zmenami v rozpustnosti. Schopnosť tvoriť asociáty pomocou vodíkovej väzby prejavujú mnohé látky napr. voda (obr. X.16), amoniak, alkoholy, kyselina sírová. Medzimolekulové vodíkové väzby pomáhajú vytvárať štruktúru makromolekul prírodných polymérnych látok, proteínov a nukleových kyselín

Vnútramolekulová vodíková väzba vzniká len pri vhodnom geometrickom usporiadaní danej molekuly (konkrétne pri vhodnom usporiadaní zúčastnených atómov), obr. X.17.



Obr. X.16 Príklad medzimolekulových vodíkových väzieb (vyznačených bodkami) medzi molekulami vody



Obr. X.17 Vnútramolekulová vodíková väzba (vyznačená bodkami) vo vnútri jednej molekuly kyseliny salicylovej

Vodíkové väzby sa uplatňujú aj na povrchu kovových kryštálov pri adsorpcii molekúl vody, OH skupín, uhľovodíkov a rôznych bio-molekúl.

ZOZNAM POUŽITEJ A ODPORÚČANEJ LITERATÚRY

- [1] BROWN, T. E. - LEMAY, H.E. - BURSTEN, B. E.: Chemistry: The Central Science, 10th Edition. Prentice Hall, 2005.
- [2] CHANG, R.: Chemistry. 4th edition, York Graphic Services USA, 1991, 1065s.
- [3] EARNSHAW, A. – GREENWOOD, N.: Chemistry of the Elements. Butterworth Heinemann, 1997, 1600s.
- [4] FAJNOR, V. – SCHWENDT, P.: Všeobecná a anorganická chémia. UK Bratislava, 1998.
- [5] GAŽO, J. – KOHOUT, J. – SERÁTOR, M. – ŠRAMKO, T. – ZIKMUND, M.: Všeobecná a anorganická chémia. ALFA, Bratislava, 1981, 804s.
- [6] KARUKSTIS, K.K. – VAN HECKE, G.: Chemistry connections. Academic press, 2003, 250s.
- [7] KOHOUT, J. – MELNÍK, M.: Anorganická chémia I. STU v Bratislave, Chemickotechnologická fakulta, 1994, 211s.
- [8] KOMAN, M. – JAMNICKÝ, M. – MAJLING, J.: Anorganické materiály. STU press, Bratislava, 2001.
- [9] KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ, J.: Všeobecná a anorganická chémia. Osveta, 2007, 399s.
- [10] MAJLING, J. - PLESCH, G.: *Technológia špeciálnych anorganických materiálov*. Vydavateľstvo STU v Bratislave. Bratislava 2002.
- [11] PELIKÁN, P. – LAPČÍK, L. – ZMEŠKAL, O. – KRČMA, F.: Fyzikální chemie. Struktura hmoty. Vutium, Vysoké učení technické v Brne, 2000, 238s.
- [12] RUSSELL, J. B.: General Chemistry. McGraw-Hill, second edition, 1992.
- [13] SILNÝ, P. - BRESTENSKÁ, B.: Prehľad chémie 1. SPN, Bratislava, 2000.
- [14] ŠIMA, J. – KOMAN, M. – KOTOČOVÁ, A. – SEGEA, P. – TATARKO, M. – VALIGURA, D.: Anorganická chémia, STU, Bratislava, 2005, 273s.
- [15] ZATKALÍKOVÁ, V. - LIPTÁKOVÁ, T.: Základy chémie pre technikov. EDIS – vydavateľstvo ŽU, Žilinská univerzita v Žiline, Žilina 2013.