

13 ELEKTRÓNOVÁ ŠTRUKTÚRA ATÓMU

13.1. ZÁKLADY KVANTOVEJ TEÓRIE

O látke sme hovorili ako o forme hmoty v ktorej prevládajú časticové (priestorovo diskkrétne) vlastnosti. Druhou formou hmoty je fyzikálne pole, pri ktorom prevládajú priestorovo spojité vlastnosti.

Elektromagnetické pole je druh fyzikálneho poľa, ktoré prenáša energiu (a tým aj zodpovedajúci ekvivalent hmotnosti) na diaľku prostredníctvom *elektromagnetického žiarenia*. Charakteristickou vlastnosťou elektromagnetického žiarenia je vlnenie: postupný periodický pohyb spojený s kmitmi. Vlnenie je opísané (obr. 13.1):

- *vlnovou dĺžkou* λ , t.j. úsekom dráhy, po ktorom sa kmity opakujú (jednotkou je m);
- *frekvenciou* ν , t.j. počtom kmitov za časovú jednotku (jednotkou je s^{-1}).

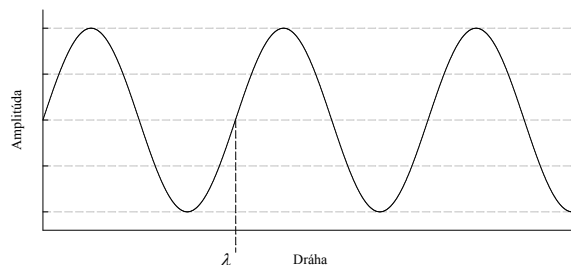
Rýchlosť postupu elektromagnetického žiarenia c (rýchlosť svetla vo vákuu) je vo vzťahu

$$c = \nu \lambda \quad (13.1)$$

Je to univerzálna fyzikálna konštanta, $c = 2,997 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$, ktorá nezávisí od meracej sústavy. Rýchlosť svetla vo vákuu sa nedá zmeniť, ani urýchliť, ani spomaliť, ani zastaviť. Rýchlosť svetla vo fyzikálnom prostredí je však iná (napr. vo vzduchu, vo vode, v kryštalickej látke, a pod.). Vlnočet (vlnové číslo) $\tilde{\nu}$ je odvodená veličina, definovaná ako prevrátená hodnota vlnovej dĺžky

$$\tilde{\nu} = 1 / \lambda \quad (13.2)$$

Jeho jednotkou je m^{-1} , ale v praxi sa často stretujeme s jednotkou cm^{-1} .



Obr. 13.1. Znáozornenie vlnenia a jeho charakteristiky.

Energiju prenášanú elektromagnetickým žiarením vyjadruje Planckov vzťah (M. Planck, 1900)

$$E_\gamma = h \nu \quad (13.3)$$

V tomto vzťahu vystupuje Planckova konštanta $h = 6,026 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$, ktorá charakterizuje priamu úmernosť medzi frekvenciou elektromagnetickej vlny a jej energiou. Keďže frekvencia elektromagnetického žiarenia sa môže meniť spojito (od veľmi malých frekvencií po veľmi veľké), potom aj energia elektromagnetického žiarenia môže nadobúdať prakticky ľubovoľné hodnoty.

Iným vyjadrením Planckovho vzťahu je

$$E_\gamma = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (13.4)$$

Často sa stretujeme s vyjadrením energie elektromagnetického žiarenia v podiele

$$E_\gamma / hc = \tilde{\nu} \quad (13.5)$$

a teda v jednotkách cm^{-1} . Škála elektromagnetického žiarenia zoradeného podľa klesajúcej energie zahrňuje rôzne druhy, klasifikované podľa jeho pôvodu (tab. 13.1).

Tabuľka 13.1

Druhy elektromagnetického žiarenia

Druh		Vlnová dĺžka
Kozmické žiarenie		< 100 fm
Gama žiarenie	γ	100 fm – 10 pm
Röntgenové žiarenie	RTG	10 pm – 100 nm
Ultrafialové žiarenie	UV	14 nm – 360 nm
Viditeľné svetlo	VIS – farba: fialová modrá zelená žltá oranžová červená	360 nm 780 nm
Infračervené žiarenie	IR	780 nm – 420 μ m
Mikrovlnné žiarenie	milimetrové vlny centimetrové vlny	1 mm – 10 mm 1 cm – 10 cm
Hertzove vlnenie	decimetrové vlny	10 cm – 100 cm
Rozhlasové vlny		1 m – 15 km

Kvantom elektromagnetického žiarenia je korpuskula – fotón, γ . Jeho pokojová hmotnosť je nulová, pretože fotón neobstojí v pokoji. Jeho pohybovú hmotnosť možno vyjadriť podľa Einsteinovho vzťahu $E_\gamma = m_\gamma c^2$ a po dosadení Planckovho vzťahu dostaneme

$$m_\gamma = E_\gamma / c^2 = h\nu / c^2 = h / c\lambda \quad (13.6)$$

Pre hybnosť fotónu máme vyjadrenie pomocou vlnovej dĺžky

$$p_\gamma = m_\gamma c = h\nu / c = h / \lambda \quad (13.7)$$

a naopak, pre vlnovú dĺžku vyjadrenie pomocou hybnosti

$$\lambda = h / p_\gamma \quad (13.8)$$

Tento vzťah nám hovorí, že čím je menšia hybnosť fotónu, tým je väčšia jeho vlnová dĺžka.

Vlnovo-korpuskulárny dualizmus vyjadruje dvojaký, súčasne vlnový i časticový charakter hmotného objektu. Pri elektromagnetickom žiarení sa zistilo, že v závislosti od procesu, ktorého sa zúčastňuje, prevládajú buď vlnové (priestorovo spojité, poľové) vlastnosti, alebo korpuskulárne (priestorovo diskkrétne, látkové) vlastnosti. Vlnové vlastnosti sa prejavujú napr. pri šírení svetla, jeho ohybe, lome, rozptyle a interferencii. Korpuskulárne vlastnosti sa prejavujú napr. pri fotoelektrickom jave a Comptonovom jave. Vzťah, ktorý spája vlnové (λ) a korpuskulárne vlastnosti (p) je práve $\lambda = h / p_\gamma$.

Fotoelektrický jav vzniká účinkom svetla na niektoré látky, pričom sa z ožiarenej látky uvoľňujú elektróny. Emisia elektrónov je podmienená určitou hraničnou vlnovou dĺžkou λ_0 svetla, nad ktorou k emisii nedochádza. Keďže kratšia vlnová dĺžka prenáša väčšiu energiu, možno konštatovať, že na uvoľnenie elektrónu z látky je potrebná určitá prahová energia $E_0 = h\nu_0 = hc/\lambda_0$. Energia E_γ dopadajúceho fotónu na povrch látky sa spotrebuje na prahovú energiu E_0 a na kinetickú energiu uvoľneného elektrónu, takže platí rovnica (A. Einstein, 1905)

$$E_\gamma = h\nu = E_0 + (1/2)mv_e^2 \quad (13.9)$$

S klesajúcou frekvenciou ν žiarenia klesá rýchlosť emitovaných elektrónov v_e , čo je experimentálne overený fakt.

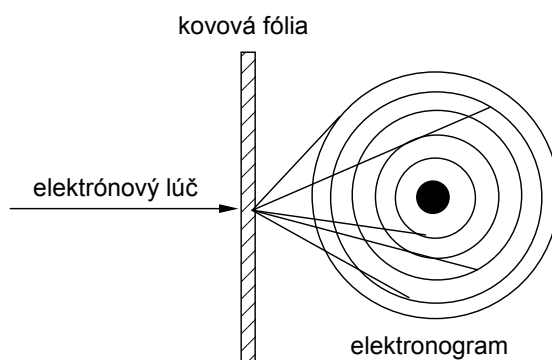
Comptonov jav vzniká stretom svetla (alebo iného druhu elektromagnetického žiarenia) s elektrónmi atómov. Pritom sa vlnová dĺžka λ zväčší o hodnotu $\Delta\lambda = f(\phi)$ v závislosti od uhla odchýlky ϕ a súčasne

elektrón, ktorý odchýlku spôsobuje, opustí atóm rýchlosťou $v = f(\theta)$ závisiacou od uhla výstupu θ . Comptonov jav možno kvantitatívne opísať ako šikmú zrážku elektrónu a fotónu ako dvoch pružných gúľ, pričom sa použije zákon zachovania energie a zákon zachovania hybnosti. Pri tomto jave sa účinok elektromagnetického žiarenia prejavuje v podobe kvanta energie s korpuskulárnymi vlastnosťami.

Vlnová hypotéza (L. de Broglie, 1924) predpokladá, že s každou hmotnou mikročasticou je spojený určitý periodický dej vyjadrený šírením vlny (tzv. fázovej vlny). Jej vlnová dĺžka λ závisí od hybnosti p častice podľa vzťahu

$$\lambda = h / p \quad (13.10)$$

Vlnovú hypotézu potvrdzuje rad experimentov. Pri jednom z nich elektrónový lúč prechádza tenkou kovovou fóliou. Za fóliou vzniká na fotografickej doske sčernenie v podobe sústredných kruhov – *elektronogram*, ktorý možno kvantitatívne vyhodnotiť pomocou známych zákonov optiky (obr. 13.2). Experiment ukazuje, že dochádza k ohybu dráhy elektrónov na mikroskopických kryštálikoch kovovej fólie a premeraním obrazca sa stanovila vlnová dĺžka λ elektrónov, ktorá súhlasí s ich hybnosťou podľa vlnovej hypotézy.



Obr. 13.2. Vznik elektronogramu.

Pomocou vlnovej dĺžky definujeme mikročastice ako také objekty, ktorých vlnová dĺžka sa dá experimentálne registrovať.

Heisenbergove vzťahy neurčitosti (W. Heisenberg, 1926) vyjadrujú, že pri mikroskopických objektoch je súčasné meranie niektorých fyzikálnych veličín presnosťou obmedzené. Vzťahy sú

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar / 2 \quad (13.11)$$

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \geq \hbar / 2 \quad (13.12)$$

$$\Delta z \cdot \Delta p_z \geq \hbar / 2 \quad (13.13)$$

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar / 2 \quad (13.14)$$

V týchto vzťahoch vystupuje stredná kvadratická odchýlka merania veličiny zavedená v štatistickej matematike vzorcom

$$\Delta X = \sqrt{\sum_i (X_i - \bar{X})^2} \quad (13.15)$$

ktorá charakterizuje rozptyl (nepresnosť) merania vzhľadom na strednú hodnotu \bar{X} . Vzťahy nám hovoria, že pri presnejšom meraní zložky hybnosti v smere x je presnosť stanovenia súradnice x menšia a naopak. Pri úplne presnom stanovení jednej zložky z páru združených veličín (napr. $\Delta x = 0$) je druhá veličina stanovená úplne nepresne ($\Delta p_x \rightarrow \infty$). Ak uvažujeme málo hmotný objekt, napr. elektrón s hmotnosťou rádovo 10^{-30} kg a predpokladáme, že sme jeho polohu zmerali s presnosťou 1 nm (čo je rozlišovacia schopnosť elektrónového mikroskopu), potom je neurčitosť jeho súradnice $\Delta x = 10^{-9}$. Podľa Heisenbergovho vzťahu bude neurčitosť merania jeho rýchlosti v tomto smere $\Delta v_x \geq \hbar / (2m_e \Delta x) \approx 10^5$ m s⁻¹, teda veľmi veľká. Pre teleso o hmotnosti $m = 1$ kg to bude zanedbateľne malá (nemerateľná) hodnota $\Delta v_x \approx 10^{-25}$ m s⁻¹.

13.2. PRINCÍPY KVANTOVEJ MECHANIKY

Kvantová mechanika je fyzikálna disciplína, ktorá súži na opis správania a vlastností mikroobjektov. Založená je na niekoľkých predpokladoch – postulátoch, ktorých vývody sa konfrontujú s experimentmi.

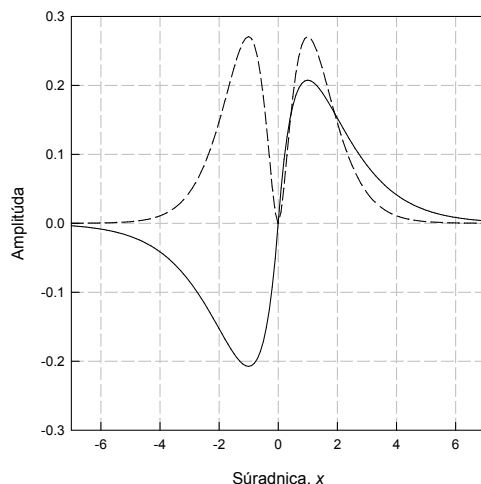
Základný postulát kvantovej mechaniky hovorí, že *stav mikroobjektu je úplne charakterizovaný vlnovou funkciou* $\psi = f(x, y, z, t)$. Vlnová funkcia závisí iba od priestorových súradníc a prípadne aj od času, no nezávisí od iných fyzikálnych premenných. Pre vlnovú funkciu používame synonymum stavová funkcia. V nej je určitým spôsobom uložená informácia o možných stavoch mikroobjektu, napr. o jeho možných hodnotách energie.

Od vlnovej funkcie sa vyžadujú určité vlastnosti:

- je spojitá a má spojité derivácie,
- je konečná,
- je kvadraticky integrovateľná, t.j. existuje integrál v tvare konečného čísla

$$I = \int_{(V)} (\psi^* \psi) dV \quad (13.16)$$

Tento vzťah umožňuje vlnovú funkciu normovať na jednotku.



Obr. 13.3. Príklad vlnovej funkcie (plná čiara) a pravdepodobnostnej funkcie (čiarkovaná).

Pri znalosti vlnovej funkcie definujeme hustotu pravdepodobnosti (pravdepodobnostnú funkciu) vzťahom

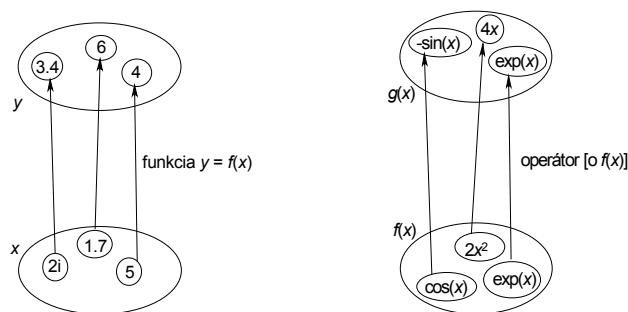
$$P_V = (\psi^* \psi) dV \quad (13.17)$$

Nadobúda vždy kladnú a reálnu hodnotu, ktorá stanovuje pravdepodobnosť s akou sa mikročastica nachádza v objemovom elemente $dV = dx dy dz$ (obr. 13.3). Kvantová mechanika teda neurčuje presnú polohu častice, ale iba pravdepodobnosť, s akou sa v danom mieste priestoru vyskytne. Toto je podstatný rozdiel od klasickej fyziky použiteľnej pre makroskopické telesá, kde sa uplatňuje *determinizmus* (princíp, podľa ktorého pri znalosti polôh a hybností zložiek mechanickej sústavy možno presne predpovedať stav sústavy v ľubovoľnom čase). V kvantovej mechanike sa ustálila *štatistická interpretácia* (M. Born, 1926), podľa ktorej predpovede kvantovej mechaniky treba aplikovať na veľký počet rovnakých častíc.

Ak akceptujeme prvý princíp kvantovej mechaniky, zostáva otázka, ako vlnovú funkciu určiť (vypočítať) a ako z nej vyberať informácie o stave mikroobjektu. K tomuto účelu potrebujeme zaviesť pojem operátor.

Operátor je funkcia definovaná na množine funkcií. Bežné funkcie predstavujú zobrazenie množiny čísiel (x) na inú množinu čísiel (y): $y = f(x)$. Napr. $y = \cos(x)$ je funkcia. Príkaz derivovania d/dx zobrazuje nejakú funkciu na inú funkciu. Napr. $(d/dx)\cos(x) = -\sin(x)$ je zobrazením funkcie $\cos(x)$ na funkciu $-\sin(x)$. Preto d/dx je *diferenciálny operátor*. Podobne výraz $1/x$ je *multiplikatívny operátor*. (Poznáme aj integrálne operátory, maticové operátory, a i.) Teda operátor je návod, ako z jednej funkcie vznikne iná funkcia (obr. 13.4). Výsledkom pôsobenia operátora \hat{o} (označeného strieškou) na funkciu $f(x)$ je iná funkcia $g(x)$

$$\hat{o}f(x) = g(x) \quad (13.18)$$



Obr. 13.4. K vysvetleniu pojmu operátor.

V kvantovej mechanike majú veľký význam také operátory, ktoré pri pôsobení na vlnovú funkciu dajú tú istú funkciu vynásobenú určitým číslom

$$\hat{o}\psi = c \cdot \psi \quad (13.19)$$

Pri takýchto vlastnostiach sa funkcia ψ nazýva *vlastná funkcia operátora* a číslo c sa označuje ako *vlastná hodnota operátora*. Uvedená rovnica sa nazýva *charakteristická operátorová rovnica*.

Druhý postulát kvantovej mechaniky hovorí, že *každý fyzikálnej veličine A prislúcha určitý kvantovomechanický operátor \hat{A}* . Medzi dôležité operátory patria:

- operátor súradnice \hat{x} je multiplikatívny operátor stanovený jednoducho ako súradnica $\hat{x} \equiv x$ (13.20)
- operátor zložky momentu hybnosti \hat{p}_x je diferenciálny operátor určený predpisom

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (13.21)$$

Pôsobenie tohto operátora na vlnovú funkciu ψ znamená jej deriváciu podľa súradnice a vynásobenie konštantou $(-i\hbar)$. Konštanta $\hbar = h/2\pi$ sa nazýva *redukovaná Planckova konštanta* (čítaj „há-trans“).

Pomocou uvedených základných operátorov možno vyjadriť operátory ostatných mechanických veličín, pretože tieto sú odvoditeľné zo súradníc a hybností.

Príklad: Konštrukcia operátora kinetickej a potenciálnej energie častice. Kinetická energia častice sa vyjadří prostredníctvom hybností nasledovne

$$T = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m \quad (13.22)$$

pričom pre zložky momentu hybnosti píšeme operátorový tvar

$$\hat{p}_x^2 = \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\right) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (13.23)$$

Potom pre operátor kinetickej energie dostaneme vyjadrenie

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (13.24)$$

Operátor potenciálnej energie V dvoch elektricky nabitých častíc je multiplikatívny operátor

$$\hat{V} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{z_1 z_2}{r_{12}} \quad (13.25)$$

kde v čitateli vystupujú nábojové čísla z (náboje v jednotkách elementárneho náboja e) a v menovateli vzdialenosť nábojov.

Schrödingerova rovnica je základná rovnica kvantovej mechaniky, ktorá umožňuje stanoviť vlnovú funkciu mikročastice $\psi(x, y, z)$ a jej energiu E . Má tvar

$$\hat{H}\psi = E \cdot \psi \quad (13.26)$$

Operátor \hat{H} (tzv. „hamiltonián“) je operátorom celkovej energie mikročastice a pozostáva z člena kinetickej energie a potenciálnej energie

$$\hat{H} \equiv \hat{E} = \hat{T} + \hat{V} \quad (13.27)$$

Schrödingerova rovnica v uvedenom tvare neobsahuje časovú premennú ani spinové premenné. Treba ju chápať takto: výsledkom pôsobenia operátora celkovej energie sústavy na vlnovú funkciu sústavy je možná hodnota celkovej energie sústavy násobená tou istou vlnovou funkciou. Rovnica opisuje stacionárne (časovo-nezávislé) stavy mikroobjektu. Schrödingerovu rovnicu nemožno odvodiť z elementárnejších princípov, a preto sa považuje za jeden z postulátov kvantovej mechaniky.

Príklad: Schrödingerova rovnica pre atóm. Pre atóm A s protónovým číslom Z_A obsahujúci n elektrónov ($Z_A = n$) možno vyjadriť operátory kinetickej a potenciálnej energie takto:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (13.28)$$

$$\hat{V} = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (13.29)$$

kde r_{Ai} je vzdialenosť i -teho elektrónu od atómového jadra a r_{ij} vzájomná vzdialenosť elektrónov. Kinetická energia jadra sa považuje za zahrnutú do vonkajšej energie translačného pohybu atómu. Teda máme

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right\} \psi = E \cdot \psi \quad (13.30)$$

Vlnová funkcia závisí od súradníc všetkých elektrónov r_i : $\psi = \psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ a má teda $3n$ premenných. Napr. vlnová funkcia atómu zinku ($Z = 30$, $n = 30$) má $3 \cdot 30 = 90$ premenných. Presvedčili sme sa, že zostaviť Schrödingerovu rovnicu je jednoduchá úloha. Treba však uviesť, že jej riešenie je zložitý matematický problém. Keďže člen kinetickej energie je diferenciálny operátor, potom z matematického hľadiska Schrödingerova rovnica predstavuje parciálnu diferenciálnu rovnicu druhého rádu komplexnej funkcie mnohých premenných. Jej riešenie pre jednoduché kvantovomechanické systémy možno nájsť metódami matematickej analýzy. Pri zložitejších systémoch treba riešenie hľadať numericky. Toto riešenie môže byť veľmi zložitá a nie vždy dostatočne presné ani pri použití najvýkonnejších superpočítačov.

V matematickej analýze je známe, že parciálne diferenciálne rovnice, akou je aj Schrödingerova rovnica, majú riešenia iba pri splnení určitých okrajových podmienok. Zväčša sa tieto podmienky premietajú do požiadavky, aby parametre p vlnových funkcií $\psi_p(x, y, z)$ nadobúdali celočíselné hodnoty. Ako ukážeme pri atóme vodíka, takýmito parametrami sú tzv. kvantové

čísla. Z toho vyplýva pôvod kvantovania fyzikálnych veličín podľa kvantovej mechaniky: niektoré fyzikálne veličiny nadobúdajú iba diskkrétne (kvantované) hodnoty. Napr. energia častice, vyplývajúca z riešenia Schrödingerovej rovnice, nadobúda iba určité hodnoty odlišné indexom n a vypočíta sa

$$E_n = \int_V \psi_n^* \hat{H} \psi_n dV \quad (13.31)$$

Základný stav je stav sústavy s najnižšou možnou hodnotou energie E_0 . Excitovaný (vzbudený) stav sústavy je ktorýkoľvek stav s energiou E_m vyššou, než je energia základného stavu, $E_m > E_0$. Degenerované stavy sú rôzne fyzikálne stavy mikročastice, ktoré však majú rovnakú hodnotu energie. Vlnové funkcie a niektoré iné vlastnosti sú pre degenerované stavy rôzne, teda $\psi_m \neq \psi_n$, ale $E_m = E_n$.

Moment hybnosti \vec{l} je v mechanike definovaný ako vektorový súčin vektora hybnosti (\vec{p}) a vektora sprievodiča (\vec{r})

$$\vec{l} = \vec{p} \times \vec{r} \quad (13.32)$$

Jeho jednotkou je $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$. Moment hybnosti je extenzitná aditívna veličina, t.j. moment hybnosti sústavy \vec{L} je vektorovým súčtom momentu hybnosti podsústav \vec{l}_i

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (13.33)$$

Moment hybnosti spĺňa jeden zo základných zákonov fyziky – *zákon zachovania momentu hybnosti*. Podľa tohto zákona moment hybnosti izolovanej sústavy sa zachováva pri všetkých procesoch prebiehajúcich v sústave

$$\sum_i \vec{l}_i = \text{const} \quad (13.34)$$

Moment hybnosti mikročastice je kvantovej mechanike kvantovaná veličina, t.j. nadobúda iba diskkrétne, kvantované hodnoty:

- štvorec momentu hybnosti je daný vzťahom

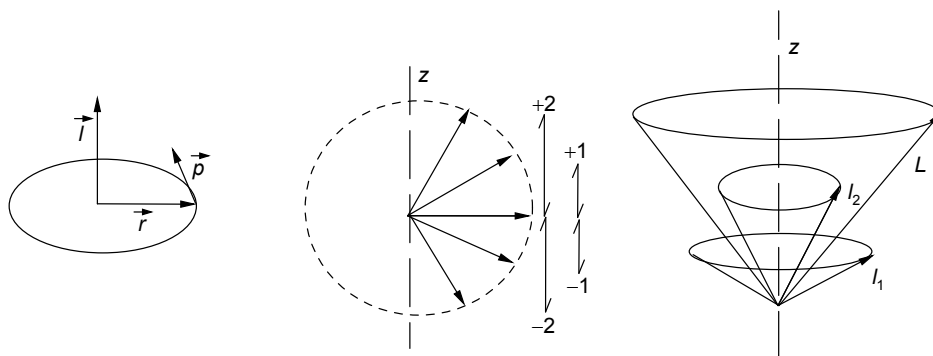
$$\vec{l}^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad (13.35)$$

kde l je *kvantové číslo momentu hybnosti* s možnými hodnotami $l = 0, 1, 2, \dots$

- jedna projekcia (projekcia v smere osi z) momentu hybnosti je daná vzťahom

$$l_z = m_l \hbar \quad (13.36)$$

kde m_l je *kvantové číslo projekcie momentu hybnosti* s možnými hodnotami $-l \leq m_l \leq +l$ meniacimi sa po kroku 1.



Obr. 13.5. Vysvetlenie momentu hybnosti: vľavo – zavedenie, v strede – možné projekcie, vpravo – precesia a skladanie.

Napr. pri $l = 2$ je veľkosť momentu hybnosti $|\vec{l}| = \sqrt{2(2+1)}\hbar$ a projekcie momentu hybnosti l_z sú $-2\hbar$, $-\hbar$, 0 , $+\hbar$ a $+2\hbar$. Keďže ostatné dve zložky momentu hybnosti nie sú špecifikované, vektor momentu hybnosti koná precesiu – rotáciu okolo osi z (obr. 13.5).

Spin (\vec{s}) je vnútorný moment hybnosti elementárnej častice. Veľkosť spinu elementárnej častice určuje jej spinové číslo s a projekciu spinu číslo m_s s možnými hodnotami $-s \leq m_s \leq +s$. Elektrónu sa pripisuje spinové číslo $s = 1/2$, a preto sú možné iba dve jeho projekcie pre $m_s = -1/2$ a $+1/2$. Spin je dôležitá mikroskopická veličina, ktorá vo viacelektrónovej častici (atóm, molekula) podlieha skladaniu.

Moment hybnosti elektrónu podmieňuje vznik *orbitálneho magnetického momentu* $\vec{\mu}_l = (-e/2m_e)\vec{l}$ a spin elektrónu podmieňuje vznik *spinového magnetického momentu* $\vec{\mu}_s = (-e/2m_e)g_e\vec{s}$, kde vystupuje spinový gyromagnetický faktor $g_e = 2,0$. Magnetické momenty sa prejavujú pri interakcii elektrónu s vonkajším magnetickým poľom charakterizovaným magnetickou indukciou \vec{B} : $\Delta E = -(\vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s) \cdot \vec{B}$.

13.3. ATÓM VODÍKA

Atóm vodíka je najjednoduchší atóm, ktorého jadrom je protón, okolo ktorého sa pohybuje omnoho ľahší elektrón. Celková energia atómu vodíka pozostáva z týchto členov:

$$U = T_p + T_e + V_{pe} = E_t + E \quad (13.37)$$

kde T_p je kinetická energia jadra považovaná za zhodnú s translačnou energiou postupného pohybu celého atómu E_t . Jej hodnota sa môže ľubovoľne spojito meniť. Väzbová energia E atómu pozostáva z kinetickej energie T_e elektrónu a potenciálnej energie elektrostatického priťahovania elektrónu k jadrú. Pre obidva tieto členy vieme napísať ich operátorový tvar, a tak zostaviť Schrödingerovu rovnicu

$$\{\hat{T}_e + \hat{V}_{pe}\}\psi = E \cdot \psi \quad (13.38)$$

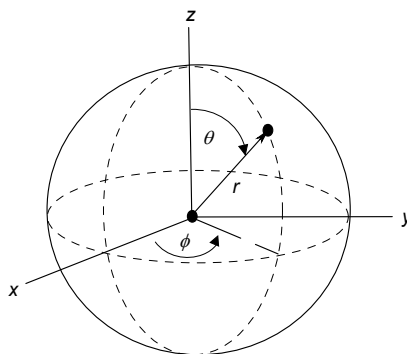
Po dosadení za operátory napíšeme

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r} \right\} \psi(x, y, z) = E \cdot \psi(x, y, z) \quad (13.39)$$

V tomto zápise vystupuje vzdialenosť elektrónu od jadra, vyjadrená ako

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (13.40)$$

(jadro je umiestnené do počiatku súradnicového systému). Tento tvar na matematické riešenie však nie je vhodný. Preto postupujeme tak, že najprv zavedieme polárne súradnice (r , θ a ϕ) a potom zavedieme relatívnu dĺžkovú veličinu $\rho = r/a_0$ a relatívnu energetickú veličinu $\varepsilon = E/E_h$.



Obr. 13.6. Zavedenie polárnych súradníc.

Polárne súradnice predstavujú druh súradníc, ktorý je vhodný na riešenie fyzikálnych úloh v stredovo symetrickom potenciálovom poli. (Např. poloha na zemeguli sa vyjadruje prostredníctvom zemepisnej dĺžky a zemepisnej šírky.) Tri polárne súradnice (r , θ a ϕ) sú vo vzťahu ku kartézskym súradniciam (x , y , z) prostredníctvom trigonometrických vzťahov (obr. 13.6)

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi \\y &= r \sin \theta \sin \phi \\z &= r \cos \theta\end{aligned}\quad (13.41)$$

Jednotlivé premenné nadobúdajú hodnoty v intervaloch $0 \leq r < \infty$; $0 \leq \theta \leq \pi$; $0 \leq \phi \leq 2\pi$ a pre malý objemový element platí $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$. V polárnych súradniciach sa operátor kinetickej energie

$$\nabla^2(x, y, z) \equiv \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (13.42)$$

vyjadří nasledovne (symbol ∇ sa číta „nabla“)

$$\nabla^2(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (13.43)$$

Tento tvar vedie k odseparovaniu radiálnej súradnice (r) od uhlových súradníc (θ , ϕ), pretože možno písať

$$\nabla^2(r, \theta, \phi) = \nabla^2(r) + \frac{1}{r^2} \nabla^2(\theta, \phi) \quad (13.44)$$

V polárnych súradniciach má Schrödingerova rovnica pre atóm vodíka tvar

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\nabla^2(r) + \frac{1}{r^2} \nabla^2(\theta, \phi) \right) - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r} \right\} \psi(r, \theta, \phi) = E \cdot \psi(r, \theta, \phi) \quad (13.45)$$

Obsahuje ešte rôzne rozmerové veličiny a fyzikálne konštanty, ktoré eliminujeme takto:

a) Zavedieme relatívne súradnice

$$\rho = r/a_0 \quad (13.46)$$

Veličina $a_0 = (\hbar^2 / m_e) / (e^2 / 4\pi\epsilon_0) = 52,9$ pm má rozmer dĺžky (takáto dĺžková jednotka sa označuje *bohr* – je to vzdialenosť elektrón–protón v Bohrovom modeli atómu vodíka).

b) Zavedieme relatívnu hodnotu energie

$$\varepsilon = E/E_h \quad (13.47)$$

kde $E_h = (e^2 / 4\pi\epsilon_0) / a_0 = 27,21$ eV (takáto jednotka energie sa nazýva *hartree*).

Po úpravách Schrödingerova rovnica pre atóm vodíka nadobúda transparentnejší tvar

$$\left\{ -\frac{1}{2} \left(\nabla^2(\rho) + \frac{1}{\rho^2} \nabla^2(\theta, \phi) \right) - \frac{1}{\rho} \right\} \psi(\rho, \theta, \phi) = \varepsilon \cdot \psi(\rho, \theta, \phi) \quad (13.48)$$

ktorý je už vhodný na analytické riešenie tejto diferenciálnej rovnice. Jedným z riešení Schrödingerovej rovnice je vlnová funkcia v tvare

$$\psi(\rho) = Ne^{-\rho} \quad (13.49)$$

kde N je číselný faktor zabezpečujúci normovanie vlnovej funkcie na základe podmienky

$\int \psi^* \psi dV = 1$ (výsledkom je $N = 1/\sqrt{\pi a_0^3}$). Presvedčíme sa o tom po jej dosadení do rovnice.

Najprv vyhodnotíme derivácie podľa predpisu

$$\begin{aligned}\nabla^2(\rho)\psi(\rho) &= \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right] Ne^{-\rho} = \frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left[\rho^2 Ne^{-\rho} (-1) \right] \\ &= \frac{1}{\rho^2} \left[2\rho Ne^{-\rho} (-1) + \rho^2 Ne^{-\rho} (-1)(-1) \right] = \left[1 - \frac{2}{\rho} \right] Ne^{-\rho}\end{aligned}\quad (13.50)$$

pričom použijeme známe pravidlo o derivovaní súčinu dvoch funkcií. Dosadením do Schrödingerovej rovnice získame podmienku

$$\left\{ -\frac{1}{2} \left[1 - \frac{2}{\rho} \right] - \frac{1}{\rho} \right\} (N e^{-\rho}) = \varepsilon (N e^{-\rho}) \quad (13.51)$$

Odtiaľ vyplýva výsledná hodnota energie

$$\varepsilon = -1/2 \quad (13.52)$$

Výsledok znamená, že jedna z možných hodnôt energie atómu vodíka je konštantná veličina, nezávislá od polohy elektrónu vzhľadom na protón. (Takýto výsledok je odlišný od vývodov klasickej mechaniky.) Absolútna hodnota energie je $E = \varepsilon E_h = -13,6$ eV. Uvedená hodnota naprosto súhlasí s experimentálne stanovenou hodnotou ionizačnej energie atómu vodíka (t.j. energie potrebnej na odtrhnutie elektrónu od atómu).

Pri známej vlnovej funkcii možno zostaviť *pravdepodobnostnú funkciu*

$$P_V = |\psi|^2 dV = |\psi|^2 r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\phi \quad (13.53)$$

ktorá vyjadruje pravdepodobnosť výskytu elektrónu v bode priestoru. Pravdepodobnosť výskytu elektrónu na guľovej ploche s polomerom r je súčtom (integrálom) cez všetky hodnoty uhlových súradníc

$$P_S = |\psi|^2 r^2 dr \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi |\psi|^2 r^2 dr \quad (13.54)$$

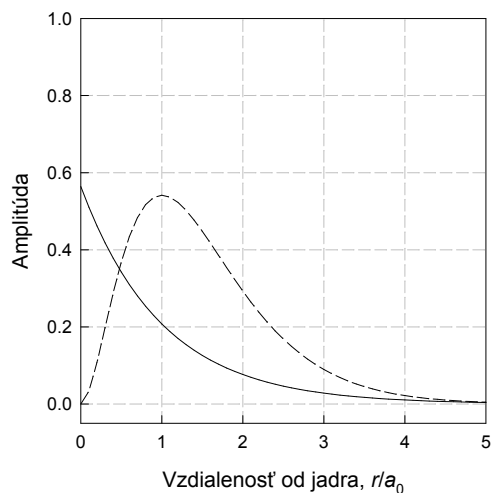
Pre uvedenú vlnovú funkciu, ktorá opisuje základný stav atómu vodíka

$$\psi = \left(1/\sqrt{\pi a_0^3} \right) e^{-r/a_0} \quad (13.55)$$

má pravdepodobnostná funkcia tvar

$$P_S = 4\pi \left(1/\sqrt{\pi a_0^3} \right)^2 e^{-2r/a_0} r^2 dr = 4e^{-2\rho} \rho^2 d\rho \quad (13.56)$$

Táto funkcia má extrém (maximum) pri hodnote $\rho = 1$ (teda $r = a_0$), o čom sa možno presvedčiť, keď položíme jej deriváciu rovnú nule (obr. 13.7). Teda elektrón sa zdržuje s najväčšou pravdepodobnosťou na vzdialenosti 1 *bohr* od atómového jadra. (Je to tzv. Bohrov polomer, na ktorom by sa elektrón pohyboval v domnelom planetárnom modeli atómu podľa N. Bohra.) Dôležitým zistením je, že elektrón sa zdržuje aj v iných častiach priestoru, ale s menšou pravdepodobnosťou, pričom sa nemení energia sústavy.



Obr. 13.7. Priebeh vlnovej funkcie (plná čiara) a pravdepodobnostnej funkcie (čiarkovaná) pre 1s orbitál atómu vodíka.

Pri získaní ďalších riešení Schrödingerovej rovnice pre atóm vodíka sa postupuje takto. Pretože operátor kinetickej energie sa v polárnych súradniciach rozkladá na radiálnu a uhlovú časť, potom aj vlnovú funkciu možno vyhľadať v tvare súčinu radiálnej funkcie $R(r)$, závislej iba od vzdialenosti r , a uhlovej funkcie $Y(\theta, \phi)$, závislej iba od uhlových premenných

$$\psi(\rho, \theta, \phi) = R(\rho) \cdot Y(\theta, \phi) \quad (13.57)$$

Pri tejto podmienke sa Schrödingerova rovnica rozpadne na dve diferenciálne rovnice

$$\nabla^2(\theta, \phi)Y(\theta, \phi) = \lambda \cdot Y(\theta, \phi) \quad (13.58)$$

$$\{-(1/2)\nabla^2(\rho) + \lambda/2\rho^2 - 1/\rho\}R(\rho) = \varepsilon \cdot R(\rho) \quad (13.59)$$

Prvá rovnica vyjadruje vlastnosti momentu hybnosti sústavy, pretože $\nabla^2(\theta, \phi)$ je exaktným vyjadrením operátora štvorca momentu hybnosti sústavy. Táto rovnica má riešenie vtedy a len vtedy, ak štvorec momentu hybnosti je kvantovaný podľa predpisu $\lambda = |\vec{l}|^2 = l(l+1)\hbar^2$, kde vystupuje kvantové číslo $l = 0, 1, 2, \dots$. Súčasne je kvantovaná aj projekcia momentu hybnosti pomocou kvantového čísla $-l \leq m_l \leq +l$. Znamená to, že parametrami uhlovej časti vlnovej funkcie sú uvedené kvantové čísla, teda píšeme $\nabla_{l, m_l}^2(\theta, \phi)$. Druhá diferenciálna rovnica vyjadruje podmienky výpočtu energie sústavy. Radiálna časť vlnovej funkcie je parametrizovaná kvantovými číslami $R_{n, l}(\rho)$, kde pribúda tzv. hlavné kvantové číslo n . Z matematického hľadiska sú funkcie $R_{n, l}(\rho)$ a $\nabla_{l, m_l}^2(\theta, \phi)$ druhom polynómov násobených exponenciálnymi faktormi. Ich tvar sa uvádza v špecializovaných učebniciach.

V atóme vodíka sú kvantované nasledovné fyzikálne veličiny:

- energia je vyjadrená prostredníctvom hlavného kvantového čísla n

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} E_h \quad (13.60)$$

ktoré nadobúda hodnoty $n = 1, 2, 3$, atď;

- moment hybnosti je kvantovaný prostredníctvom vedľajšieho (azimutálneho) kvantového čísla l

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (13.61)$$

ktoré je obmedzené podmienkou $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$;

- projekcia momentu hybnosti je kvantovaná pomocou magnetického kvantového čísla m_l

$$l_z = m_l \hbar \quad (13.62)$$

ktoré sa mení v intervale $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$;

Celistvosť kvantových čísiel spôsobuje, že v atóme sa energia sústavy, moment hybnosti a jeho z-projekcia menia iba po kvantách. Tieto súvislosti ilustruje tab. 13.2.

Tabuľka 13.2

Súvislosť kvantových čísiel a kvantovaných veličín v atóme vodíka

Kvantové číslo		Kvantovaná veličina				Orbitál
n	l	m_l	E	$ \vec{l} $	l_z	
1	0	0	$-(1/2)E_h$	0	0	1s
2	0	0	$-(1/8)E_h$	0	0	2s
		1	$-(1/8)E_h$	$\sqrt{2} \hbar$	0	2p _z
		± 1	$-(1/8)E_h$	$\sqrt{2} \hbar$	$\pm \hbar$	2p _x , 2p _y
		3	0	0	0	3s
	1	0	$-(1/18)E_h$	$\sqrt{2} \hbar$	0	3p _z
		± 1	$-(1/18)E_h$	$\sqrt{2} \hbar$	$\pm \hbar$	3p _x , 3p _y
	2	0	$-(1/18)E_h$	$\sqrt{6} \hbar$	0	3d _{z²}
		± 1	$-(1/18)E_h$	$\sqrt{6} \hbar$	$\pm \hbar$	3d _{xz} , 3d _{yz}
		± 2	$-(1/18)E_h$	$\sqrt{6} \hbar$	$\pm 2\hbar$	3d _{xy} , 3d _{x²-y²}

Orbitál je *jednoelektrónová vlnová funkcia*. Vyjadruje správanie sa jediného elektrónu v mikročastici (atóme, molekule). Orbitál, ako matematická funkcia, môže nadobúdať kladné aj záporné hodnoty a vo všeobecnosti je to funkcia komplexnej premennej. V prenesenom význame sa orbitálom rozumie tá časť priestoru, v ktorej sa elektrón vyskytuje s veľkou pravdepodobnosťou.

Orbitály v atóme označujeme malým písmenom na základe hodnoty vedľajšieho kvantového čísla l takto:

hodnota l	0	1	2	3
symbol X	s	p	d	f


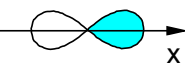
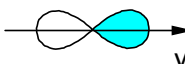

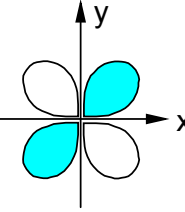
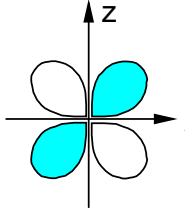
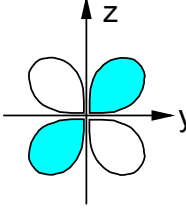
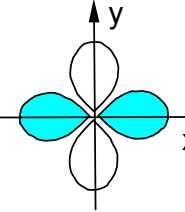

Pred symbol orbitálu sa pripája hodnota hlavného kvantového čísla n , napr. 2p, 3s, 4d.

Orbitály nX majú rovnakú radiálnu časť vlnovej funkcie $R_{nl}(r)$, avšak rôznu uhlovú časť $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$. Pre úplné rozlíšenie orbitálov sa k symbolu orbitálu pripája magnetické kvantové číslo m vpravo dole, napr. 2p₋₁, 3d₀ a pod. Uhlové časti orbitálov sú komplexné funkcie v dôsledku prítomnosti faktora $e^{im\phi}$. Avšak kombináciou dvojice komplexných uhlových funkcií možno vytvoriť reálne funkcie a tieto klasifikovať na základe kartézskych súradníc pripojených k symbolu orbitálu vpravo-dole namiesto magnetického kvantového čísla.

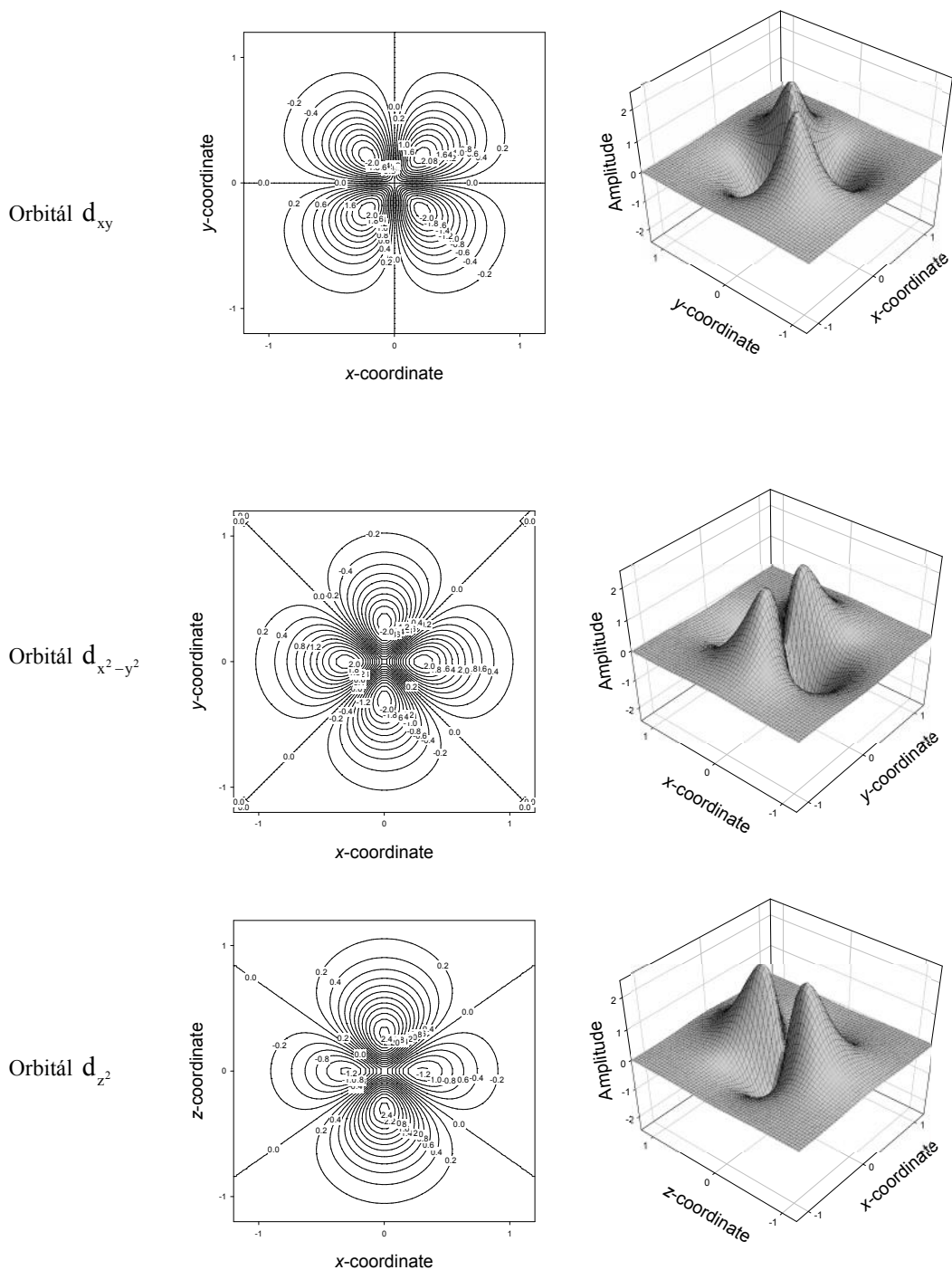
Uzlová rovina (nodálna plocha) je množina bodov v priestore, v ktorých je vlnová funkcia nulová. V takýchto plochách vlnová funkcia mení znamienko. Počet uzlových plôch radiálnej časti atómového orbitálu je číslo $(n - l - 1)$. Napr. bez uzlovej plochy sú radiálne časti orbitálov 1s, 2p, 3d; jednu uzlovú plochu majú radiálne časti orbitálov 2s, 3p, 4d; dve uzlové plochy majú 3s, 4p, 5d atď.

Tabuľka 13.3

Dohodnuté znázornenie atómových orbitálov

s					
p	p _x	p _y	p _z		
					
d	d _{xy}	d _{xz}	d _{yz}	d _{x²-y²}	d _{z²}
					

Tvar atómového orbitálu formuje jeho uhlová časť (tab. 13.3). Vyplýva to z fyzikálneho významu vedľajšieho kvantového čísla l , ktoré súvisí s momentom hybnosti.



Obr. 13.8. Trojrozmerný nákras amplitúdy atómových 3d-orbitálov.

- Pre $l = 0$ je moment hybnosti nulový, a preto s-orbitál je guľového tvaru.
- Pre $l = 1$ existujú tri dovolené projekcie momentu hybnosti. Hustota pravdepodobnosti výskytu elektrónu sa koncentruje v určitom smere – pozdĺž osi x , y alebo z . Preto orbitál p-typu má tvar „mašličky“ resp. „piškóty“. Uhlová časť vlnovej funkcie má jednu dodatočnú uzlovú plochu a dva laloky opačného znamienka. Táto funkcia je antisymetrická – mení znamienko vzhľadom na stred atómu.
- Pre $l = 2$ existuje päť dovolených projekcií momentu hybnosti. Hustota pravdepodobnosti výskytu elektrónu sa koncentruje v smeroch medzi dvoma osami. Preto orbitál d-typu má tvar

dvojitej „mašličky“. Uhlová časť vlnovej funkcie má dve dodatočné uzlové plochy a štyri laloky so striedajúcimi sa znamienkami. Táto funkcia je symetrická – nemení znamienko vzhľadom na stred atómu. Orbitál d_{z^2} sa zakresľuje ako kladná mašlička v smere z -osi so záporným prstencom v rovine x - y . Trojrozmerný graf amplitúdy atómových 3d-orbitálov je uvedený na obr. 13.8.

- Pre $l = 3$ existuje sedem dovolených projekcií momentu hybnosti. Hustota pravdepodobnosti výskytu elektrónu sa koncentruje v smeroch medzi troma osami. Orbitál f -typu je antisymetrická funkcia, má tvar štvoritej „mašličky“ s ôsmimi lalokmi a troma dodatočnými uzlovými plochami.

Dohodnuté znázornenie orbitálov nezahrňuje uzlové roviny od radiálnej časti vlnovej funkcie (obr. 13.9)

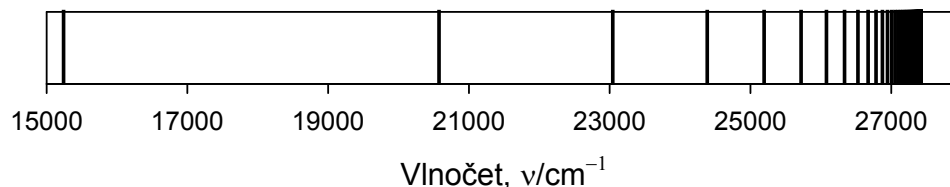


Obr. 13.9. Priestorové znázornenie p- a d-orbitálu.

Príklad: Emisné spektrum atómu vodíka. Riešením Schrödingerovej rovnice pre atóm vodíka sa zistilo, že atóm sa môže nachádzať iba v energetických stavoch, ktorým odpovedá diskretná hodnota energie vyjadrená vzťahom $E_n = -(1/2n^2)E_h$. Atóm v stave E_i môže pohltiť kvantum dopadajúceho elektromagnetického žiarenia $E = h\nu$, pričom prejde do excitovaného stavu s vyššou hodnotou energie E_j . Obdobne, atóm v excitovanom stave E_j v krátkom čase vyžiari kvantum elektromagnetického žiarenia a prechádza do stavu s nižšou energiou. Vyžiarené (emitované) kvantum energie je práve rozdielom energií stavov, teda $\Delta E(j \rightarrow i) = h\nu = E_j - E_i$. Pre vlnочet emitovaného elektromagnetického žiarenia možno písať

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \frac{E_h}{hc} = R_\infty \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \quad (13.63)$$

kde hodnota tzv. *Rydbergovej konštanty* (pre nehybné jadro) je $R_\infty = E_h / 2hc = e^4 m_e / 8\varepsilon_0^2 h^3 c = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.



Obr. 13.10. Balmerova séria emisného spektra atómu vodíka.

Tabuľka 13.4

Séria emisného spektra atómu vodíka

Séria	Kvantové číslo		Vlnочet $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$		Oblasť spektra
	n_i	n_j	l. čiara	Hrana	
Lymanova	1	2, 3, 4, ...	82 303	109 737	d'aleká UV
Balmerova	2	3, 4, 5, ...	15 241	27 434	viditeľná
Paschenova	3	4, 5, 6, ...	5 335	12 197	infračervená
Brackettova	4	5, 6, 7, ...	2 469	6 858	infračervená
Pfundova	5	6, 7, ...	1 341	4 389	d'aleká IR

Uvedené prechody sa registrujú v *emisnom spektre atómu vodíka* – zázname intenzity vyžiarenej energie od vlnočtu žiarenia. (Spontánna emisia je podmienená vzbudením súboru atómov vodíka elektrickou iskrou.) Toto spektrum pozostáva zo série pravidelne usporiadaných čiar (obr. 13.10) vzhľadom k škále vlnočtov žiarenia, ktoré sa postupne zbiehajú k medznej hodnote (*hrane série*). Jednotlivé série čiar sú pomenované podľa ich objaviteľov a ich základné charakteristiky sú uvedené v tab. 13.4. Hrana Lymanovej série sa zhoduje s hodnotou Rydbergovej konštanty a takisto s hodnotou ionizačnej energie atómu vodíka.

V iónoch s jedným elektrónom (napr. He^+ , Li^{2+}) je protónové číslo $Z > 1$. Energia takýchto iónov sa dá získať analogicky ako v prípade atómu vodíka. Vo vyjadrení potenciálnej energie vystupuje multiplikatívny operátor

$$V_{Ze} = -\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)\frac{Z}{r} \quad (13.64)$$

a preto pri zavedení bezrozmerných relatívnych súradníc bude namiesto $\rho = r/a_0$ vystupovať súradnica $\rho = r/(Za_0)$. Výraz pre možné energie jednoelektrónových iónov je

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} E_h \quad (13.65)$$

Emisné spektrá atómov alkalických kovov (Li, Na, K, Rb, Cs) sa podobajú čiarovému spektru atómu vodíka, hoci obsahujú viac elektrónov. Časť elektrónov sa správa tak, že odťahuje (zmenšuje) kladný elektrostatický potenciál jadra, a teda hodnota Z je nahradená zmenšenou hodnotou $Z^* = Z - \sigma$. Číslo σ sa nazýva *tieniaca konštant*a a dá sa vyčísliť zo spektrálnych prechodov sa predpokladu, že hodnoty energie takýchto atómov sú dané vzťahom

$$E_n = -\frac{(Z^*)^2}{2n^2} E_h \quad (13.66)$$

Podobné spektrá sa pozorovali aj pri iónoch Mg^+ , Ca^+ , B^{2+} , Al^{2+} a i., ktoré sa teda správajú ako efektívne jednoelektrónové systémy.

Příklad: Moseleyov zákon. Elektróny emitované rozžeravenou špirálou (katódou) možno urýchliť v elektrickom poli a nechať dopadať na povrch vzorky tvoriaci antikatódu. Pri takomto experimente sa z antikatódy vyžaruje röntgenové žiarenie, ktoré má dve zložky: energeticky spojitú zložku (tzv. spojité spektrum) a charakteristické čiarové spektrum závisiace od látky tvoriacej antikatódu. Moseleyovo zákon je empiricky zistený vzťah (H. G. J. Moseley, 1912), podľa ktorého odmocnina vlnočtu charakteristickej čiary emisného röntgenového žiarenia jednoduchej látky je priamo úmerná protónovému číslu Z prvku

$$\sqrt{\tilde{\nu}} = a(Z - b_n) \quad (13.67)$$

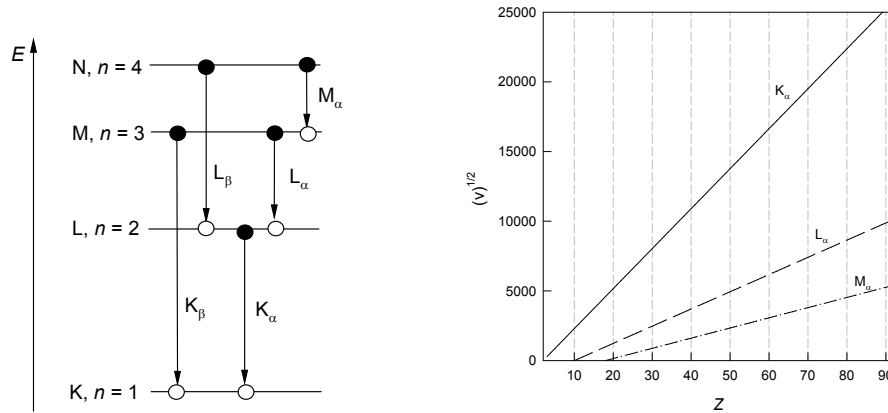
Konštanty b_n je číslo charakterizujúce sériu spektra (K, L, M, ...) pri ktoromkoľvek prvku. Vysvetlenie Moselyho zákona je nasledovné. Elektróny dopadajúce na povrch antikatódy majú dostatočnú energiu, aby z látky vyrazili elektrón nachádzajúci sa v stave o určitej energii E_i . Elektróny v energeticky vyšších stavoch $E_j > E_i$ majú teraz možnosť spontánne prechádzať do uvoľneného stavu E_i . Rozdiel energií stavov zodpovedá energii vyžiareného kvanta elektromagnetického žiarenia v oblasti röntgenového žiarenia a pre vlnočty charakteristického žiarenia platí vzťah

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = -\frac{(Z^*)^2}{2} \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \frac{E_h}{hc} \quad (13.68)$$

Pre jeho odmocninu dostaneme lineárny vzťah vzhľadom k Z

$$\sqrt{\tilde{\nu}} = \sqrt{R_\infty (1/n_i^2 - 1/n_j^2)} (Z - \sigma) \quad (13.69)$$

čo je tvar zhodný s empirickým Moselyho zákonom (obr. 13.11). Moselyho zákon mal fundamentálny význam pre pochopenie úlohy protónového čísla prvku. Na jeho základe boli správne zaradené niektoré prvky do periodickej tabuľky (argón, kobalt, telúr), ako aj objavené niektoré nové prvky (hafnium, rénum). Moselyho zákon ukazuje, že elektróny v atóme sú z hľadiska hodnôt energie rozdelené nerovnomerne do určitých oddelení (vrstiev K, L, M, N, ...).



Obr. 13.11. Demonštrácia Moselyho zákona.

13.4. VIACELEKTRÓNOVÉ ATÓMY

Vo viacelektrónovom atóme sa uplatňujú tieto nové efekty:

- k celkovej potenciálnej energii pribúda vzájomné electrostatické odpudzovanie elektrónov

$$V_{ee} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r_{ij}} \quad (13.70)$$

- energia orbitálov závisí od dvoch kvantových čísel,
- do sústavy kvantových čísel treba započítať aj projekciu spinu,
- orbitálny moment hybnosti a spinový moment hybnosti jednotlivých elektrónov podlieha vektorovému skladaniu.

Model nezávislých elektrónov je priblíženie v ktorom sa predpokladá, že elektrón v atóme je pod silovým účinkom atómového jadra a zostredneného silového účinku ostatných elektrónov. V tomto modeli je pohyb každého elektrónu nezávislý (nekorelovaný) od pohybu ostatných elektrónov. V matematickom zápise:

1. vlnová funkcia viacelektrónového atómu Ψ je súčinom jedoelektrónových vlnových funkcií ψ (teda orbitálov); napr. pre dva elektróny je

$$\Psi(r_1, r_2) = \psi(r_1) \cdot \psi(r_2) \quad (13.71)$$

2. potenciálna energia je súčtom efektívnych jedoelektrónových potenciálov

$$V(r_1, r_2, r_{12}) = V_{\text{eff}}(r_1) + V_{\text{eff}}(r_2) \quad (13.72)$$

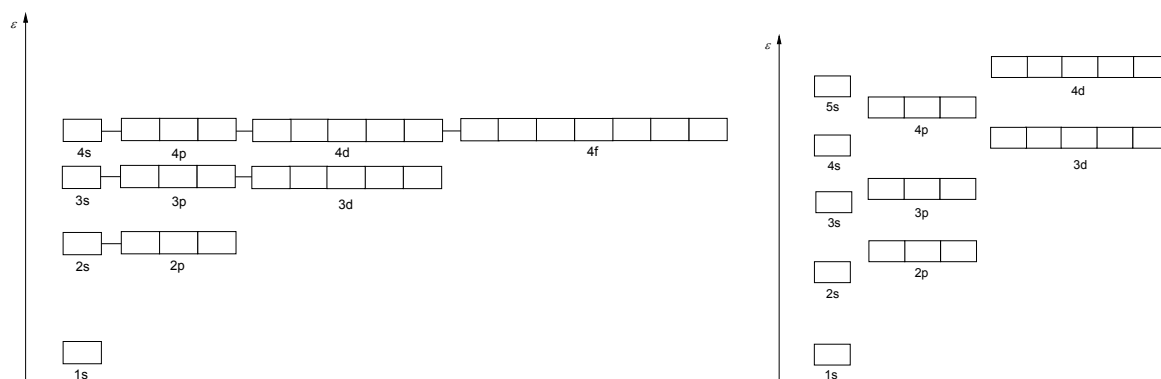
Výsledkom modelu nezávislých elektrónov sú *Hartreeho-Fockove rovnice* v tvare

$$\hat{H}_{\text{eff}}\psi_i(r_i) = \epsilon_i \cdot \psi_i(r_i) \quad (13.73)$$

ktoré slúžia na výpočet orbitálnej energie ϵ_i každého orbitálu, ako aj samotných atómových orbitálov $\psi_i(r_i)$. Orbitálna energia atómového orbitálu vo viacelektrónovom atóme závisí od kvantových čísel n a l , teda ϵ_{nl} . Znamená to, že elektróny sú z hľadiska energie rozdelené do istých oddelení, ktoré voláme vrstvami (podľa hodnoty n) a podvrstvami (podľa hodnoty l). Tieto súvislosti ukazuje obr. 13.12. Celková energia atómu je určovaná súčtom orbitálnych energií jednotlivých elektrónov.

Výstavbový princíp je systematický trend zvyšovania energie atómových orbitálov vo viacelektrónovom atóme. Znamená, že postupnosť energií atómových orbitálov je:

$$(1s)(2s)(2p)(3s)(3p)(4s)(3d)(4p)(5s)(4d)(5p)(6s)(4f)(5d)(6p)(7s)(5f)(6d)(7p)$$



Obr. 13.12. Orbitálne energie v atóme vodíka (vľavo) a vo viacelektrónovom atóme (vpravo).

Pauliho vylučovací princíp (W. Pauli, 1925) hovorí, že každý elektrón vo viacelektrónovej častici sa musí nachádzať v inom kvantovom stave. Pre úplnú charakterizáciu stavu elektrónu treba zohľadniť aj spinové kvantové čísla s a m_s , ktoré vyjadrujú kvantovanie vnútorného momentu hybnosti elektrónu (spinu) a jeho z -projekcie. Potom úplný súbor kvantových čísel je vyjadrený štvoricou (n, l, m_l, m_s) a takáto štvorica kompletne charakterizuje stav elektrónu. (Kvantové číslo $s = 1/2$ je rovnaké pre všetky elektróny, a tak nerozlišuje ich stavy.) Podľa Pauliho vylučovacieho princípu v atóme nemôžu byť dva elektróny, ktoré by mali všetky štyri kvantové čísla rovnaké. Ak majú tri rovnaké kvantové čísla n, l, m_l , potom sa musia líšiť v štvrtom kvantovom čísle $m_s = \pm 1/2$.

Spárené elektróny sú dvojice elektrónov, ktoré majú rovnakú priestorovú vlnovú funkciu (orbitál), avšak sa líšia v kvantovom čísle projekcie spinu m_s . Nespárený elektrón nemá partnera líšiaceho sa iba v kvantovom čísle m_s . Spárené elektróny sa značia dvojicou šípok $\uparrow\downarrow$, pre nespárené elektróny zostáva jedna šípka \uparrow . Dôsledkom Pauliho vylučovacieho princípu je, že na jednom orbitále sa môžu nachádzať najviac dva elektróny s opačnou projekciou spinu – teda spárené elektróny. Počet elektrónov v podvrstvách približuje tab. 13.5.

Tabuľka 13.5

Maximálny počet elektrónov v orbitáloch

Typ orbitálov	l	m_l	Počet orbitálov	Počet elektrónov
s	0	0	1	2
p	1	-1, 0, +1	3	6
d	2	-2, -1, 0, +1, +2	5	10
f	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7	14

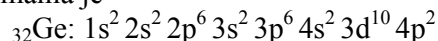
Spinová multiplicita m vyjadruje počet spinových stavov viacelektrónovej častice. Spiny jednotlivých elektrónov sa sčítavajú na výsledný spin častice: $S = s_1 + s_2 + \dots + s_N$. Pri vektorom sčítaní sa spiny spárených elektrónov navzájom kompenzujú. Preto výsledný spin je určený počtom k nespárených elektrónov $S = (1/2)k$. Počet možných projekcií výsledného spinu S je vyjadrený číslom $m = 2S + 1 = k + 1$ a znamená spinovú degeneráciu (násobnosť, multiplicitu) stavu.

Hundovo pravidlo maximálnej multiplicity hovorí, že na energeticky degenerovaných orbitáloch sa preferuje maximálna spinová multiplicita. Napr. orbitály $2p_x$ a $2p_y$ sú energeticky rovnocenné. Ak na ne umiestnime dva elektróny, potom sa bude energeticky preferovať obsadenie $(2p_x)^\uparrow(2p_y)^\uparrow$ vzhľadom k obsadeniam $(2p_x)^\uparrow\downarrow(2p_y)^0$ a $(2p_x)^0(2p_y)^\uparrow\downarrow$.

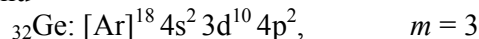
Elektrónová konfigurácia atómu (iónu) je vyjadrenie obsadenia atómových orbitálov elektrónmi. Atómové orbitály sa obsadzujú elektrónmi tak, aby atóm mal čo najmenšiu energiu. Toto hľadisko je splnené pri dodržaní:

- výstavbového princípu,
- Pauliho vylučovacieho princípu,
- Hundovho pravidla maximálnej spinovej multiplicity.

Elektrónové konfigurácie sa uvádzajú v tvare zápisu obsadených atómových orbitálov podľa výstavbového princípu s počtom elektrónov vpravo-hore. Napr. elektrónová konfigurácia germánia je



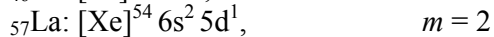
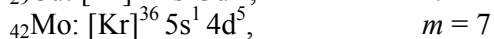
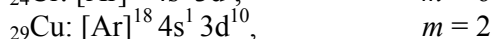
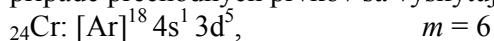
alebo v skrátenej forme, kde sa využije elektrónová konfigurácia najbližšieho nižšieho vzácneho plynu



pričom sme vyznačili aj spinovú multiplicitu m podľa Hundovho pravidla.

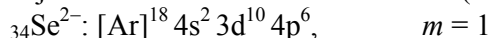
Pri stanovení elektrónovej konfigurácie sa používajú tieto pravidlá:

1. Pri voľných atónoch je energetické poradie orbitálov určené výstavbovým princípom. V prípade prechodných prvkov sa vyskytujú početné výnimky, napr.

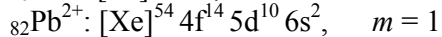
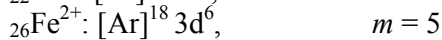


Pri týchto výnimkách sa často uplatňuje, že dodatočnú stabilitu vykazujú elektrónové konfigurácie naplno, alebo napoly obsadených orbitálov.

2. Pri aniónoch sa pridávajú elektróny tak, aby sa uplatnila elektrónová konfigurácia najbližšieho izoelektrónového atómu (atómu s rovnakým počtom elektrónov). Napr.



3. Pri katiónoch sa elektróny odoberajú z atómov v poradí f-, d-, p- a s- každej vrstvy (n , $n-1$, atď). Napr.



Tabuľka 13.6

Elektrónové konfigurácie a ionizačné energie

Z	Atóm	Konfigurácia	Ionizačná energia orbitálu /eV		
			1s	2s	2p
1	H	$1s^1$	13,6		
2	He	$1s^2$	24,6		
3	Li	$[\text{He}]^2 2s^1$	58	5,4	
4	Be	$[\text{He}]^2 2s^2$	115	9,3	
5	B	$[\text{He}]^2 2s^2 2p^1, m = 2$	192	12,9	8,3
6	C	$[\text{He}]^2 2s^2 2p^2, m = 3$	288	16,6	11,3
7	N	$[\text{He}]^2 2s^2 2p^3, m = 4$	403	20,3	14,5
8	O	$[\text{He}]^2 2s^2 2p^4, m = 3$	538	28,5	13,6
9	F	$[\text{He}]^2 2s^2 2p^5, m = 2$	694	37,8	17,4
10	Ne	$[\text{He}]^2 2s^2 2p^6, m = 1$	870	48,5	21,6

Energiu elektrónovej konfigurácie možno korelovať s experimentálne stanovenými ionizačnými energiami atómov. Koopmansova teórema (T. A. Koopmans, 1933) hovorí, že ionizačná energia E_{ion} sa rovná obrátenej hodnote orbitálnej energie, teda pre i -tu hladinu je

$$E_{\text{ion},i} = -\varepsilon_i \quad (13.74)$$

Niektoré elektrónové konfigurácie a príslušné ionizačné energie sú uvedené v tab. 13.6.

Periodický zákon (D. I. Mendelejev, 1869) vyjadruje, že vlastnosti prvkov sú periodickou funkciou ich protónového čísla Z . Periodický zákon má pôvod v pravidelnosti výstavby elektrónového obalu atómov, ktorá sa primárne odvíja od protónového čísla prvku. (Mendelejev pôvodne formuloval svoj zákon v podobe, že vlastnosti prvkov sú periodickou funkciou ich atómových váh. V tom čase nebol známy protón a ani pojem protónového čísla.)

Výstavbový princíp v tvare tabuľky predstavuje formu periodickej tabuľky prvkov, ako to ukazuje tab. 13.7. Skutočné zaradenie f-prvkov je za prvý d-prvok danej periódy. Napr. cér, ako prvý lantanoid sa zaraďuje za prvý 6d-prvok, teda lantán.

Tabuľka 13.7

Periodická tabuľka v tvare výstavbového princípu

Vrstva	n^a	Orbitál (obsadenie elektrónmi)				Ukončujúci vzácný plyn
		ns (2)	$(n-2)f$ (14)	$(n-1)d$ (10)	np (6)	
K	1	1s				${}_2\text{He}$
L	2	2s			2p	${}_{10}\text{Ne}$
M	3	3s			3p	${}_{18}\text{Ar}$
N	4	4s		3d	4p	${}_{36}\text{Kr}$
O	5	5s		4d	5p	${}_{54}\text{Xe}$
P	6	6s	4f	5d	6p	${}_{86}\text{Rn}$
Q	7	7s	5f	6d	7p	${}_{118}\text{Uuo}$
		s-prvky	f-prvky	d-prvky	p-prvky	

^{a)} n – hlavné kvantové číslo = číslo periódy.

Orbitálny moment hybnosti vo viacelektrónovom atóme je vektorová veličina, ktorá sa skladá z príspevkov jednotlivých elektrónov, $\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 + \dots + \vec{l}_N$. Po zložení je kvantovaný celkový orbitálny moment hybnosti vzťahom $|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$ a pre jeho z-projekciu je $L_z = M_L\hbar$. Pre dva elektróny kvantové číslo L nadobúda hodnoty od $L_{\text{min}} = |l_1 - l_2|$ do $L_{\text{max}} = l_1 + l_2$ po kroku 1 a potom sa postupne pridávajú ďalšie elektróny. Hodnota magnetického kvantového čísla celkového orbitálneho momentu hybnosti je $-L \leq M_L \leq +L$ a definuje jednotlivé projekcie, ktorých počet (orbitálna multiplicita) je $2M_L + 1$. Analogické pravidlá platia aj pre skladanie spinového momentu hybnosti. Dôsledkom toho je, že správna vlnová funkcia atómu závisí od štvorice kvantových čísel momentu hybnosti, teda $\Psi(L, M_L, S, M_S)$, a nazýva sa *atómový term*. Napr. pre elektrónovú konfiguráciu p^2 máme $l_1 = l_2 = 1$, takže $L_{\text{min}} = |l_1 - l_2| = 0$ a $L_{\text{max}} = l_1 + l_2 = 2$. Teda možné hodnoty sú $L = 0, 1, 2$. Pre spin platí $s_1 = s_2 = 1/2$, takže $S_{\text{min}} = 0$ a $S_{\text{max}} = 1$. Spinová multiplicita sa pripája vľavo-hore k symbolu atómového termu (označenie termu podľa hodnoty L je S, P, D, F, G, H, I, ...). Úplný súbor atómových termov od elektrónovej konfigurácie p^2 je ${}^1S(1\times)$, ${}^3P(9\times)$ a ${}^1D(5\times)$, pričom v zátvorke je uvedená degenerácia stavu. Ďalšie eventuality 3S , 1P a 3D vylučuje Pauliho princíp. Z elektrónovej konfigurácie d^2 vznikajú tieto termy: 1S , 3P , 1D , 3F a 1G . Jednotlivé termy sa líšia vo svojich energiách. O tom, ktorý term je základný, rozhodujú dve *Hundove pravidlá*: 1. základný term má vždy najvyššiu možnú hodnotu spinovej multiplicity (pravidlo maximálnej spinovej multiplicity); 2. ak má niekoľko termov maximálnu spinovú multiplicitu, základný term má najvyššiu orbitálnu multiplicitu (najvyššiu hodnotu L). Preto z termov od konfigurácie d^2 základným termom je 3F (uplatňuje sa 1. aj 2. Hundovo pravidlo).

Kontrolné otázky

1. Zopakujte si pojmy: (1) látka, (2) pole, (3) elementárna častica, (4) atómové jadro, (5) atóm, (6) ión, (7) anión, (8) kation, (9) energia, (10) kinetická energia, (11) potenciálna energia.
2. Definujte pojmy: (1) elektromagnetické pole, (2) vlnenie, (3) vlnová dĺžka, (4) frekvencia vlnenia, (5) vlničet, (6) mikročastica, (7) vlnová funkcia, (8) hustota pravdepodobnosti, (9) operátor, (10) operátor kinetickej energie, (11) operátor potenciálnej energie, (12) hamiltonián, (13) základný stav, (14) excitovaný stav, (15) degenerovaný stav, (16) moment hybnosti, (17) spin, (18) orbitál, (19) uzlová rovina, (20) výstavbový princíp, (21) Pauliho vylučovací princíp, (22) spárené elektróny, (23) nespárený elektrón, (24) spinová multiplicita, (25) Hundovo pravidlo maximálnej multiplicity, (26) elektrónová konfigurácia.
3. Objasnite: (1) vlnovo-korpuskulárny dualizmus, (2) vlnovú hypotézu, (3) vznik elektronogramu, (4) význam hustoty pravdepodobnosti, (5) periodický zákon.
4. Uved'te: (1) vzťah medzi vlnovou dĺžkou a frekvenciou elektromagnetického žiarenia, (2) Planckov vzťah, (3) Einsteinov vzťah, (4) vzťah medzi vlnovou dĺžkou a hybnosťou fotónu, (5) vzťah pre operátor zložky hybnosti, (6) vzťah pre operátor súradnice, (7) charakteristickú operátorovú rovnicu, (8) Schrödingerovu rovnicu a objasnite všetky symboly, (9) Schrödingerovu rovnicu pre atóm vodíka, (10) výraz pre energiu atómu vodíka, (11) Koopmansovu teorému, (12) periodický zákon.
5. Znázornite grafom: (1) vlnenie a jeho charakteristiky, (2) vlnovú funkciu, (3) hustotu pravdepodobnosti, (4) priebeh pravdepodobnostnej funkcie pre 1s orbitál, (5) jednotlivé orbitály s-, p-, a d-.
6. Uved'te: (1) jednotku vlničetu, (2) jednotku vlnovej dĺžky, (3) jednotku hybnosti, (4) jednotku momentu hybnosti, (5) požadované vlastnosti vlnovej funkcie, (6) dve podmienky kvantovania momentu hybnosti, (7) hodnotu energie základného stavu atómu vodíka, (8) dva predpoklady modelu nezávislých elektrónov, (9) elektrónovú konfiguráciu ${}_{22}\text{Ti}$, ${}_{22}\text{Ti}^{2+}$, ${}_{26}\text{Fe}$, ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$, ${}_{29}\text{Cu}^+$, ${}_{16}\text{S}$, ${}_{16}\text{S}^{2-}$, (10) spinovú multiplicitu ${}_{6}\text{C}$, ${}_{24}\text{Cr}$, ${}_{57}\text{La}$.
7. Vymenujte: (1) druhy elektromagnetického žiarenia, (2) prvé dva postuláty kvantovej mechaniky, (3) kroky riešenia Schrödingerovej rovnice pre atóm vodíka, (4) tri kvantované veličiny v atóme vodíka, (5) tri kvantové čísla v atóme vodíka a vzťah medzi nimi.

14 CHEMICKÁ VÄZBA V MOLEKULÁCH

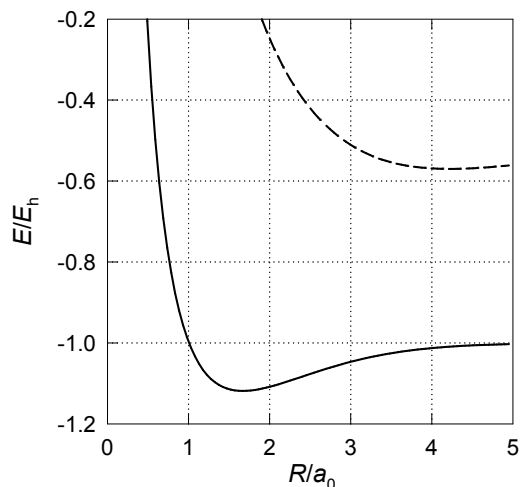
14.1. CHARAKTERISTIKY CHEMICKEJ VÄZBY

Chemická väzba je druh stabilizačnej interakcie medzi atómami tvoriacimi molekulu, molekulový ión alebo chemickú látku. Podstatou chemickej väzby je, že chemicky viazaný systém má menšiu vnútornú energiu než jeho izolované konštituenty (atómy, atómové jadrá, elektróny, jednoduchšie molekuly). Chemická väzba tak vyjadruje stav relatívnej stability systému vzhľadom na možné podsystémy, a preto reprezentuje podmienky existencie chemických látok. Chemickú väzbu považujeme za príčinu jestvovania molekúl a molekulových iónov.

Tvorba chemickej väzby je spojená s nasledujúcimi osobitnými vlastnosťami:

1. konštituenty chemickej väzby (atómy, jednoduchšie molekuly) strácajú svoju chemickú individualitu, takže chemické vlastnosti nového chemického jedinca (molekuly) nie sú súčtom chemických vlastností jeho zložiek,
2. chemicky viazaný systém má charakteristickú časticovú štruktúru vyjadrenú usporiadaním atómových jadier v priestore (tvar, geometria častice), ako aj rozdelením elektrónov v priestore (elektrónová konfigurácia),
3. chemická väzba má vlastnosť nasýtenia, t.j. počet atómov, ktoré sú priamo chemicky viazané, je obmedzený.

Okrem systémov viazaných chemickou väzbou poznáme systémy stabilizované medzimolekulovými interakciami. Konštituenty viazané medzimolekulovými interakciami si do značnej miery zachovávajú svoju chemickú individualitu. Vo všeobecnosti sú medzimolekulové interakcie príčinou jestvovania kondenzovanej fázy a nemajú výraznú vlastnosť nasýtenia ako chemická väzba. Patria sem aj klatráty, chemisorbované útvary a systémy viazané vodíkovou väzbou. Medzi chemickou väzbou a medzimolekulovými interakciami nie je ostrá hranica. Oba prípady viazaných systémov sú charakterizované znížením energie (uvoľnením väzbovej energie ΔE) a existenciou rovnovážnej vzdialenosti R_e podsystémov, ako to ukazuje obr. 14.1.



Obr. 15.1. Energia a geometria viazaných systémov: plná čiara – systém stabilizovaný chemickou väzbou, čiarkovane – systém stabilizovaný medzimolekulovými interakciami.

Zníženie energie pri tvorbe chemickej väzby je spravidla omnoho väčšie ako v prípade medzimolekulových interakcií a súčasne je rovnovážna vzdialenosť atómov menšia. Stabilizačné energie porovnáva tab. 14.1. Stabilizačný účinok medzimolekulových interakcií môže byť rušený tepelnou energiou vyjadrenou faktorom RT . Jej hodnota pri 20 °C je 2,4 kJ mol⁻¹.

Tabuľka 14.1

Porovnanie stabilizačnej energie ΔE

Chemická väzba	ΔE (kJ mol ⁻¹)	Medzimolekulové interakcie	ΔE (kJ mol ⁻¹)
Cl–O ₂	17	H ₂ ...H ₂	0,3
O ₂ N–NO ₂	57	O ₂ ...O ₂	1,1
Li–Li	105	I ₂ ...I ₂	12,1
H–H	458	HF HF	25,0
N–N	940		

Medzi základné charakteristiky chemickej väzby patria: disociačná energia, energia väzby, medziatómová vzdialenosť, polarita väzby, vlnčet vibrácie atómových skupín, ionizačná energia molekuly a i.

Disociačná energia D_{A-B} bola zavedená ako zmena energie pri homolytickom štiepení určitej chemickej väzby. *Energia väzby* E_{A-B} bola zavedená ako priemer disociačných energií rovnakých druhov väzieb v molekule typu AB_n. Energiu väzby možno vyčísliť z experimentálnych hodnôt atomizačnej entalpie látky, $\Delta_{at}H^\ominus$. Charakterizuje pevnosť väzby. Obe tieto veličiny sa vyjadrujú v jednotkách eV na jednu väzbu, alebo v jednotkách kJ mol⁻¹ pre danú väzbu v 1 mol látky.

Kovalentné polomery atómov sú empiricky zistené čísla (v jednotkách dĺžky), ktoré sa používajú na odhad medzijadrových vzdialeností v molekulách. Sú charakteristické pre danú dvojicu atómov a násobnosť väzby (napr. C–C, C=C, C≡C). Kovalentný polomer možno chápať ako vyjadrenie veľkosti atómu v molekule. Niektoré dôležité hodnoty uvádza tab. 14.2.

Tabuľka 14.2

Kovalentné polomery r_A (pm)

Väzba, r_A	Väzba, r_A	Väzba, r_A	Väzba, r_A
–C, 77,2	–N, 74	–P, 110	–S, 104
=C, 66,7	=N, 62	=P, 100	=S, 94
≡C, 60,3	≡N, 55	–H, 37	–Cl, 99

Príklad: Výpočet a použitie kovalentných polomerov. Na základe experimentálnych medziatómových vzdialeností určíme kovalentné polomery takto:

Referenčná látka	Vzdialenosť R_{A-A} (pm)	Kovalentný polomer r_A (pm)
diamant	C–C: 154,2	77,1
dichlór	Cl–Cl: 198,8	99,4

Potom vzdialenosť C–Cl možno odhadnúť zo vzťahu

$$R_{C-Cl} = r_C + r_{Cl} = (77,1 + 99,4) \text{ pm} = 176,5 \text{ pm} \quad (14.1)$$

čo sa prakticky zhoduje s experimentálne zistenou hodnotou $R_{C-Cl} = 176,6 \text{ pm}$ v molekule CCl₄.

Kovalentný polomer je ovplyvnený iónovým charakterom väzby, ako aj štruktúrnymi pomermi v referenčnej látke. Napr. podrobnejšie sa rozlišujú tetraedrické a oktaedrické kovalentné polomery. Obdobné veličiny ako kovalentné polomery sú iónové polomery (vyčíslené z iónových látok), kovové polomery (vyčíslené z kovových látok), termochemické polomery (vyčíslené z mriežkových energií) a van der Waalsove polomery (vyčíslené zo slabých medzimolekulových interakcií).

V molekule AB atómy A a B vykonávajú kmity okolo rovnovážnej polohy R_0 . Tento vibračný pohyb atómov (vo viacatómových molekulách pohyb atómových skupín) je charakterizovaný hodnotou energie, ktorá je pre daný pohyb charakteristická a nadobúda iba určité hodnoty. Znamená to, že pri zmene vibračného stavu molekuly sa prijíma alebo uvoľňuje žiarenie určitej energie. Frekvencia absorbovaného žiarenia sa rovná vlastnej frekvencii vibrácie atómov (atómových skupín) v molekule. Zvyčajne sa experimentálne registruje vlnčet $\tilde{\nu} = 1/\lambda$

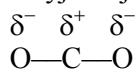
elektromagnetického žiarenia, ktoré látka absorbovala pri prechode do iného vibračného stavu. Táto veličina odráža pevnosť chemickej väzby, a teda súvisí s medzijadrovou vzdialenosťou R a energiou väzby E . Vzájomnú podmienenosť charakteristík pevnosti chemickej väzby možno demonštrovať na prípade častíc odvodených od dikyslíka (tab. 14.3).

Tabuľka 14.3

Charakteristiky väzby O–O v časticiach O_2^q

	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
E_{O-O} /eV	6,4	5,1	3,9	2,0
R_{O-O} /pm	112	121	134	149
$\tilde{\nu}_{O-O}$ / cm^{-1}	1876	1580	1145	842

Nepolárna chemická väzba sa tvorí medzi párom ekvivalentných atómov. Charakterizovaná je rovnomerným rozdelením valenčných elektrónov medzi atómami. Ak elektronegativity atómov tvoriacich väzbu A–B sú rôzne, potom atóm s väčšou elektronegativitou púta valenčné elektróny silnejšie, a preto sa ťažisko záporného náboja posúva smerom k tomuto atómu. Výsledkom je, že elektronegatívnejší atóm bude mať prebytok záporného náboja na úkor atómu s menšou elektronegativitou. Polárna chemická väzba sa tvorí medzi párom neekvivalentných atómov a odráža nerovnomerné rozdelenie valenčných elektrónov medzi atómami. Prebytok záporného náboja sa vyjadruje pri atóme symbolom δ^- a kladného náboja symbolom δ^+ , napr.



Ionizačná energia molekuly je energia potrebná na ionizáciu molekuly, t.j. na odtrhnutie elektrónu. Ionizačná energia sa vyjadruje v jednotkách eV. Ionizačná energia reprezentuje väzbovú energiu elektrónu v molekule.

Ionizáciu možno vyvolať napr. dopadom elektromagnetického žiarenia vhodnej vlnovej dĺžky na molekulu. Elektrón nachádzajúci sa v určitom energetickom stave ε_i pohltitím kvanta žiarenia $E_0 = h\nu_0$ opustí molekulu a nadobudne kinetickú energiu E_k

$$E_k = h\nu_0 - E_{ion,i} \quad (14.2)$$

(rovnicu fotoelektrického javu). Z merania kinetickej energie vyrazených elektrónov možno vypočítať ionizačné energie molekúl $E_{ion,i}$. Z merania fotoelektrónových spektier molekúl sa zistilo, že jednotlivé elektróny v molekulách sú viazané rôznou hodnotou väzbovej energie, a teda majú rôzne ionizačné energie. Veľkosť ionizačnej energie je v molekule ovplyvnená interakciami atómov, a preto z hodnôt ionizačných energií možno získať informácie o väzbových pomeroch v molekule. Ak je na danom atóme lokalizovaný kladný náboj, potom jemu patriace elektróny sú viazané väčšou silou a ich ionizačná energia bude väčšia vzhľadom na neutrálny atóm. Naopak, ak atóm nesie záporný náboj, prevláda odpudzovanie elektrónov a ionizačná energia bude menšia.

Príklad: Ionizačné energie v NaCl. Experimentálne určené hodnoty ionizačných energií vnútorných orbitálov Na(2p) v časticiach tvoriacich NaCl sú (v eV):

Na(g)	Na ⁺ (g)	NaCl(s)
30,4	47,4	36,4

Znamená to, že v NaCl je na atóme Na lokalizovaný čiastkový kladný náboj (ionizačná energia je väčšia než pre Na(g)). Podobne ionizačné energie orbitálov Cl(2s) sú:

Cl(g)	Cl ⁻ (g)	NaCl(s)
24,6	14,3	21,7

čo ukazuje, že na atóme Cl v NaCl je lokalizovaný čiastkový záporný náboj (ionizačná energia je menšia než pre Cl(g)).

Podľa *Lewisovej teórie* (G. N. Lewis, 1916) chemicky viazané atómy spoločne zdieľajú elektrónové páry. Okolo každého atómu tak vzniká elektrónová konfigurácia vzácneho plynu. Elektrónové páry sa vyznačujú dvojbodkou (:) alebo čiarkou (|). Jednoduchá kovalentná väzba sa tvorí zdieľaním jediného elektrónového páru. Násobné väzby (dvojitá, trojitá) sa tvoria zdieľaním viacerých (dvoch, troch) elektrónových párov chemicky viazanými atómami. Voľný elektrónový pár je elektrónový pár valenčnej vrstvy, ktorý sa nezúčastňuje na chemickej väzbe a patrí len jednému atómu.

V molekulách tvorenými p-prvkami sa uplatňuje oktetové pravidlo, podľa ktorého každý atóm stabilnej molekuly (iónu) sa usiluje dosiahnuť 8 valenčných elektrónov vo svojom obklopení. Pri koordinančných zlúčeninách d-prvkov sa často uplatňuje 18-elektrónové pravidlo, podľa ktorého sa centrálny atóm usiluje zdieľať 18 valenčných elektrónov.

Elektrónový štruktúrny vzorec molekuly vyjadruje rozdelenie valenčných elektrónov na väzbové elektrónové páry, voľné elektrónové páry a nespárené elektróny v molekule. Nespárený elektrón sa vyznačí bodkou. Do elektrónového štruktúrneho vzorca možno zakresliť aj prebytok kladného (δ^+) alebo záporného (δ^-) náboja. Niekedy sa zvykne vyznačiť aj násobný charakter niektorých väzieb (napr. π väzieb s účasťou orbitálov π_d).

Elektrónové štruktúrne vzorce sú často nedokonalým vyjadrením väzbových pomerov v častici, najmä ak ide o delokalizované viaccentrové väzby (benzén, ozón), elektrónovo deficitné väzby (diborán), elektrónovo presýtené väzby (dikyslík), prípadne častice s delokalizovaným nespáreným elektrónom (NO_2).

14.2 FYZIKÁLNA PODSTATA CHEMICKEJ VÄZBY

Fyzikálna podstata chemickej väzby spočíva v kvantovaní vnútornej energie, ktorá pozostáva z kinetickej energie pohybov jadier a elektrónov, ako aj z potenciálnej energie elektrostatických interakcií medzi elektrónmi a jadrmi. Ide teda o rovnaký princíp ako v prípade stability atómu s rozdielom, že v prípade chemickej väzby systém obsahuje viac ako jediné atómové jadro. Na chemicky viazaný systém (molekulu) možno preto nazerať ako na systém pohybujúcich sa atómových jadier a elektrónov, ktoré sú vo vzájomnej elektrostatickej interakcii. Jediné sily zodpovedné za vznik chemickej väzby sú sily elektrostatickej povahy.

Pri tvorbe chemickej väzby dochádza k uvoľneniu väzbovej energie (zmenšeniu vnútornej energie). Chemicky viazaný systém má teda menšiu (zápornejšiu) hodnotu celkovej energie vzhľadom na atómy (konštituenty) v nezlučenom stave. Energia E voľného atómu charakterizuje jeho pohybový stav a je súčtom jeho kinetickej energie T a potenciálnej energie V

$$E = T + V \quad (14.3)$$

V stacionárnom (časovo nezávislom) stave atómu sú tieto veličiny v určitom vzťahu, ktorý sa dá odvodiť z princípov kvantovej mechaniky. Tvrdením tzv. *virialnej teóremy* je, že stredná hodnota celkovej energie viazaného systému sa rovná zápornej strednej hodnote kinetickej energie a súčasne polovici strednej hodnoty potenciálnej energie

$$E = -T = V/2 \quad (14.4)$$

Tento vzťah má všeobecnejšiu platnosť a rovnako platí pre atómy aj pre molekuly v rovnovážnej geometrii.

Aplikujme tento princíp na atóm vodíka

$$E(\text{H}) = -T(\text{H}) = V(\text{H})/2 \quad (14.5)$$

a na molekulu vodíka

$$E(\text{H}_2) = -T(\text{H}_2) = V(\text{H}_2)/2 \quad (14.6)$$

Pre väzbovú energiu molekuly vodíka E_v možno písať:

$$E_v(\text{H}_2) = 2 E(\text{H}) - E(\text{H}_2) > 0 \quad (14.7)$$

Väzbová energia je kladná, $E_v(\text{H}_2) = 4,7 \text{ eV}$. Po dosadení za $E = -T$ a $E = V/2$ získame dve nerovnosti

$$E_v = -2T(\text{H}) + T(\text{H}_2) > 0 \quad (14.8)$$

$$E_v = [2V(\text{H}) - V(\text{H}_2)]/2 > 0 \quad (14.9)$$

Z prvého vzťahu vyplýva výsledok

$$T(\text{H}_2) > 2T(\text{H}) \quad (14.10)$$

ktorý znamená, že kinetická energia molekuly H_2 je väčšia (viac kladná) ako kinetická energia izolovaných atómov H. Inými slovami: Pri tvorbe chemickej väzby sa zvyšuje kinetická (pohybová) energia. Z druhého vzťahu vyplýva výsledok

$$V(\text{H}_2) < 2V(\text{H}) \quad (14.11)$$

čo znamená, že potenciálna energia v molekule vodíka je menšia (zápornejšia) ako potenciálna energia izolovaných atómov H. Inými slovami: Pri tvorbe chemickej väzby sa znižuje (v absolútnej hodnote zväčšuje) potenciálna energia.

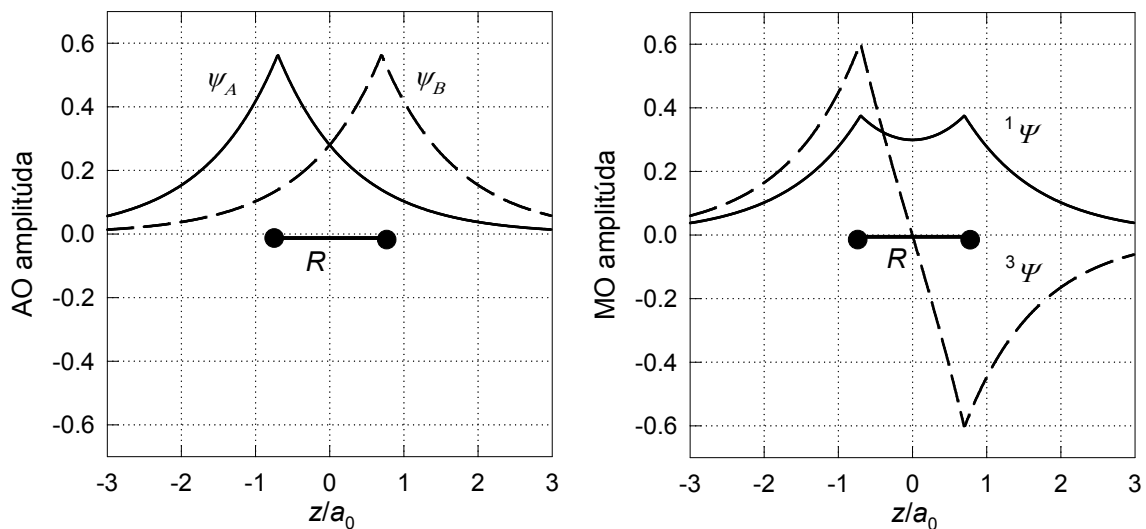
Z uvedenej analýzy členov energie vyplýva nasledujúce tvrdenie: *Fyzikálnou podstatou chemickej väzby je urýchlenie elektrónov a súčasne zväčšenie priťahovania elektrónov k jadram spojeným pôsobením viacerých atómových jadier.* Táto situácia je možná iba vtedy, ak sa elektróny koncentrujú do medzijadrovej oblasti.

Teraz podrobnejšie preberieme jednotlivé príspevky ku kinetickej a potenciálnej energii molekuly. Kinetická energia jadier je veľmi malá vzhľadom na kinetickú energiu elektrónov (jadrá sú omnoho hmotnejšie než elektróny) a možno ju v prvom priblížení zanedbať. Z tejto úvahy vyplýva záver: *Pri tvorbe chemickej väzby sa výrazne zvyšuje kinetická energia elektrónov.* Celková potenciálna energia V pozostáva z troch príspevkov: elektrostatického odpudzovania jadier V_{NN} (kladný člen), odpudzovania elektrónov V_{ee} (kladný člen) a priťahovania elektrónov k jadram V_{eN} (záporný člen):

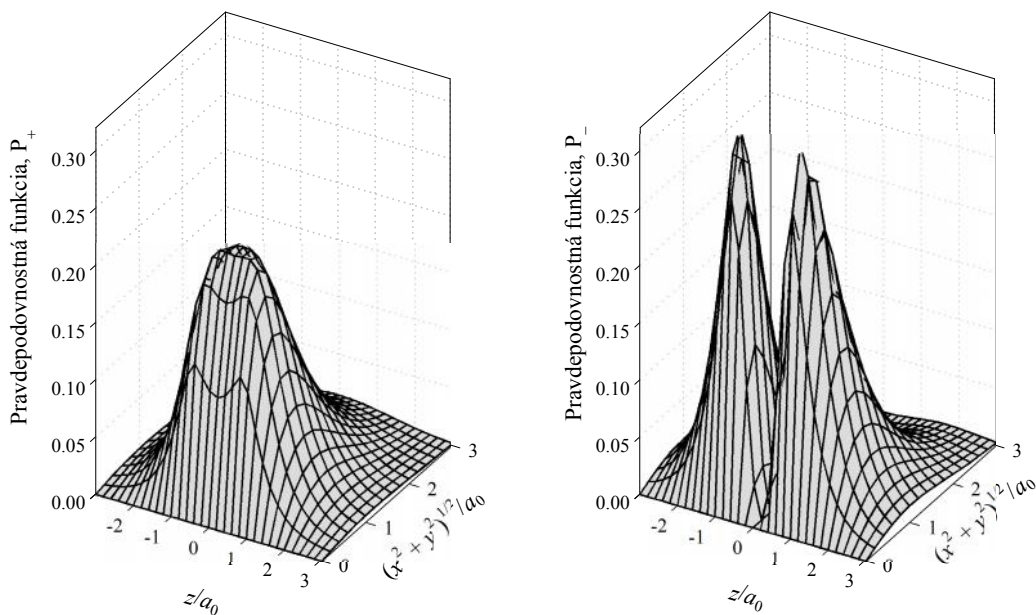
$$V = V_{\text{NN}} + V_{\text{ee}} + V_{\text{eN}} \quad (14.12)$$

V atóme je jediné jadro, a preto v atóme člen $V_{\text{NN}} = 0$. Pri utvorení chemickej väzby sú atómové jadrá v rovnovážnej vzdialenosti R_0 a ich odpudzovanie je vyjadrené ako $V_{\text{NN}} = (e^2/4\pi\epsilon_0) Z_A Z_B / R_0 > 0$. Konkrétne v molekule vodíka je $V_{\text{NN}} = 19,4 \text{ eV}$ (pri $R_0 = 74,1 \text{ pm}$). V molekule je viac elektrónov ako v jednotlivých izolovaných atómoch, a preto stredná hodnota elektrostatického odpudzovania V_{ee} bude v molekule väčšia než v atóme. Pri tvorbe molekuly sa teda člen V_{NN} zväčšuje, člen V_{ee} takisto zväčšuje, kým člen V_{eN} sa musí výrazne znižovať, aby celková potenciálna energia V klesla o hodnotu $2,4,7 = 9,4 \text{ eV}$. Z uvedeného vyplýva druhý záver: *Pri tvorbe chemickej väzby sa výrazne zväčšuje priťahovanie elektrónov k jadram (energia priťahovania je v absolútnej hodnote veľká).*

Z podrobných kvantovomechanických výpočtov vyplýva, že molekula H_2 sa môže nachádzať vo viacerých energetických stavoch. V základnom energetickom stave (v stave s najnižšou energiou) sú elektróny navzájom spárené (ich spiny sú antiparalelné) a zodpovedá im vlnová funkcia spinového singletu $^1\Psi$ reprezentujúca väzbový stav (obr. 14.2). Tejto vlnovej funkcii zodpovedá hustota pravdepodobnosti $P_+ = |^1\Psi|^2$, ktorá v medzijadrovej oblasti vykazuje zväčšenie vzhľadom na voľné atómy vodíka. Znamená to, že elektróny so zväčšenou pravdepodobnosťou sa vyskytujú v oblasti medzi jadrami, a teda vytvárajú podmienky pre vznik chemickej väzby (obr. 14.3). V energeticky vyššom stave sú elektróny nespárené (ich spiny sú paralelné), čomu zodpovedá vlnová funkcia spinového tripletu $^3\Psi$ predstavujúca protiväzbový stav. Príslušná hustota pravdepodobnosti $P_- = |^3\Psi|^2$ klesá v medzijadrovej oblasti na nulu. Znamená to, že elektróny sa s malou pravdepodobnosťou vyskytujú medzi jadrami. Ich urýchlenie spojeným pôsobením jadier je nedostatočné vzhľadom na medzijadrové odpudzovanie, takže chemická väzba nevzniká. Treba poznamenať, že spárovanie elektrónov nie je prvotnou príčinou vzniku chemickej väzby. Táto sa tvorí aj v prípade prítomnosti jediného elektrónu, napr. v častici H_2^+ .



Obr. 14.2. Amplitúda vlnových funkcií: vľavo – pre 1s-orbitály izolovaných atómov H, vpravo – pre dva elektrónové stavy molekuly H_2 .



Obr. 14.3. Hustota pravdepodobnosti výskytu elektrónov v molekule H_2 : vľavo – väzbový stav, vpravo – protiväzbový stav.

Z historického hľadiska mal pre pochopenie fyzikálnej podstaty chemickej väzby podstatný význam kvantovomechanický výpočet pre molekulu H_2 (W. Heitler a F. London, 1929). Nimi použitá výpočtová metóda bola po ďalšom rozpracovaní (J. C. Slater a L. Pauling, 1931) nazvaná metódou valenčných väzieb: VV (z angl. „Valence Bond“ – VB). Súčasne bola rozpracovaná teraz najviac rozšírená metóda molekulových orbitálov – MO (R. S. Mulliken, 1928). Metóda VV je menej univerzálna, než MO metóda. Zvyčajne operuje s neporušenými atómovými orbitálmi, prípadne jednocentrovými hybridnými orbitálmi: molekula sa tu považuje za sústavu atómov v interakcii. Pre opis chemickej väzby v tuhých látkach sa používa pásová teória (F. Bloch, 1933).

14.3 METÓDA MOLEKULOVÝCH ORBITÁLOV

Metóda molekulových orbitálov (skrátene MO metóda) patrí k teoretickým koncepciám opisujúcim chemickú väzbu a jej vlastnosti. Pomocou molekulových orbitálov a ich obsadenia elektrónmi možno objasniť tvar častíc, ich väzbové vlastnosti, elektrické, magnetické a optické vlastnosti, ako aj chemickú reaktivitu. Uvedená metóda je matematicky veľmi náročná a kvantitatívne výpočty pomocou nej sa uskutočňujú na výkonných číslicových počítačoch. Metóda operuje s viaccentrovými orbitálmi: molekula sa tu považuje za sústavu atómových jadier a elektrónov (atómových zvyškov a valenčných elektrónov).

Pri opise chemickej väzby sa vychádza z princípov kvantovej mechaniky, teda z jej základnej rovnice, ktorou je Schrödingerova rovnica

$$\hat{H}\Psi = E \cdot \Psi \quad (14.13)$$

Aby jej riešenie bolo možné, prijíma sa rad predpokladov a zjednodušení.

1. Atómové jadrá sú omnoho hmotnejšie než elektróny. Preto sa predpokladá, že elektróny sa pohybujú v potenciálovom poli jadier a pri pohybe jadier (napr. pri ich vibráciách) sa elektróny prispôbia okamžitej konfigurácii jadier. Preto v celkovej kinetickej energii molekuly možno kinetickú energiu jadier zanedbať – jadrá považovať za znehybnené.
2. Potenciálnu energiu molekuly možno rozpisovať na členy príťahovania elektróny-jadrá, odpudzovania elektróny-elektróny a odpudzovania jadrá-jadrá. Ak sa prijme *model nezávislých elektrónov* (orbitálová aproximácia), potom pre potenciálnu energiu dvoch elektrónov možno písať

$$V(r_1, r_2, r_{12}) = V_{\text{eff}}(r_1) + V_{\text{eff}}(r_2) \quad (14.14)$$

Operátor celkovej energie (hamiltonián) sa napíše v tvare

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{jadrá}} + \hat{T}_{\text{elektróny}} + \hat{V}_{\text{elektróny-jadrá}} + \hat{V}_{\text{elektróny}} + \hat{V}_{\text{jadrá}} \quad (14.15)$$

a zjednoduší sa nasledovne

$$\hat{H} = \hat{V}_{\text{jadrá}} + \sum_{i=1}^{\text{elektróny}} (\hat{T}_i + \hat{V}_{\text{eff}}(i)) \quad (14.16)$$

Molekulový orbitál (MO) je jedoelektrónová vlnová funkcia v molekule. Molekulový orbitál vyjadruje nezávislé správanie jediného elektrónu v elektrostatickom poli viacerých jadier a pri priemernom účinku ostatných elektrónov. Molekulové orbitály (ϕ_i) konštruujeme v tvare lineárnej kombinácie atómových orbitálov (ψ_k) z viacerých atómov

$$\phi_i = \sum_{\text{všetky atómy } k} c_{ik} \psi_k \quad (14.17)$$

Tento postup sa označuje ako metóda MO-LCAO (z angl. „Molecular Orbitals – Linear Combination of Atomic Orbitals“). Kombináciou M atómových orbitálov sa utvorí rovnaký počet M lineárne nezávislých molekulových orbitálov. Koeficienty lineárnej kombinácie c_{ik} treba vypočítať. (Zvyčajne sa pracuje s reálnymi atómovými orbitálmi, takže c_{ik} sú reálne čísla. Ak pracujeme s komplexnými funkciami ψ_k , potom koeficienty c_{ik} sú komplexné čísla.)

Základom výpočtu molekulových orbitálov je vyjadrenie energie E častice (molekuly, molekulového iónu) pomocou integrovaného tvaru Schrödingerovej rovnice

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi dV = E \cdot \int \Psi^* \Psi dV \quad (14.18)$$

Teraz zapíšeme viacelektrónovú vlnovú funkciu $\Psi(1, 2, \dots, n)$ molekuly pomocou spinovej časti χ (závisiacej iba od spinov častíc) a priestorovej časti, ktorá pozostáva zo súčinu obsadených molekulových orbitálov:

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \chi \cdot (\phi_1)^\uparrow \cdot (\phi_1)^\downarrow \cdot \dots \cdot (\phi_{n/2})^\uparrow \cdot (\phi_{n/2})^\downarrow \quad (14.19)$$

Týmto spôsobom sa energia molekuly stane funkciou LCAO koeficientov: $E = f(c_{ik})$. Neznáme koeficienty c_{ik} sa vypočítajú z podmienky minimálnej hodnoty celkovej energie, t.j.

$$\partial E / \partial c_{ik} = 0 \quad (14.20)$$

Každému molekulovému orbitálu ϕ_i prislúcha určitá charakteristická hodnota energie ε_i . Degenerovaným molekulovým orbitálom ($\phi_i \neq \phi_j$) prislúcha rovnaká hodnota orbitálnej energie $\varepsilon_i = \varepsilon_j$.

Umiestnenie elektrónov na molekulové orbitály sa riadi tromi pravidlami:

- Molekulové orbitály sa obsadzujú elektrónmi v poradí ich vzrastajúcej orbitálnej energie.
- Každý molekulový orbitál môže byť obsadený najviac dvojicou elektrónov (elektrónovým párom) s opačnými projekciami spinu, čo je obsahom tvrdenia Pauliho vylučovacieho princípu.
- Degenerované molekulové orbitály sa obsadzujú v súlade s Hundovým pravidlom maximálnej multiplicity, t.j. výsledný spin S molekuly má byť maximálny.

Molekulový ión H_2^+

Táto častica, ktorá existuje pri určitých podmienkach, je zložená z dvoch protónov a jediného elektrónu. Je to najjednoduchšia častica viazaná chemickou väzbou.

Priestorovú časť vlnovej funkcie častice hľadáme v tvare lineárnej kombinácie dvoch 1s-orbitálov atómov vodíka situovaných na jadrách A a B

$$\phi = c_A \psi_A + c_B \psi_B \quad (14.21)$$

Energiu častice vyjadríme v tvare

$$E = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi dV}{\int \phi^* \phi dV} = f(c_A, c_B) \quad (14.22)$$

Dosadením za vlnovú funkciu do čitateľa i menovateľa získame funkciu $E = f(c_A, c_B)$. Koefficienty lineárnej kombinácie vypočítame na základe kritéria minimálnej energie systému. Matematicky to znamená požiadavku

$$\partial E / \partial c_A = \partial E / \partial c_B = \partial E / \partial c_A^* = \partial E / \partial c_B^* = 0 \quad (14.23)$$

Z tejto požiadavky vplynú dve lineárne rovnice, ktoré možno napísať v maticovom tvare takto:

$$\begin{pmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{BB} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0 \quad (14.24)$$

Uvedený zápis sa nazýva *charakteristická rovnica*. V ňom vystupujú nasledujúce integrály:

a) Integrál typu

$$S_{AB} = \int \psi_A^* \psi_B dV \quad (14.25)$$

sa nazýva *prekryvnový integrál*. Vyjadruje rozsah, v akom dva atómové orbitály ψ_A a ψ_B zaberajú rovnaký priestor.

b) Integrál typu

$$H_{AA} = \int \psi_A^* \hat{H} \psi_A dV \quad (14.26)$$

sa nazýva *coulombicky integrál*. Vyjadruje interakciu atómových orbitálov na danom atóme A .

c) Integrál typu

$$H_{AB} = \int \psi_A^* \hat{H} \psi_B dV \quad (14.27)$$

sa nazýva *rezonančný integrál*. Vyjadruje interakciu atómových orbitálov medzi atómami A a B .

Pri riešení charakteristickej rovnice si uvedomíme, že predstavuje sústavu dvoch lineárnych homogénnych rovníc. Jej netriviálne (nenulové) riešenie existuje iba vtedy, ak determinant sústavy je nulový

$$\det \begin{pmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{BB} - E \end{pmatrix} = 0 \quad (14.28)$$

Po rozvinutí determinantu dostaneme rovnicu

$$(H_{AA} - E)(H_{BB} - E) - (H_{AB} - ES_{AB})^2 = 0 \quad (14.29)$$

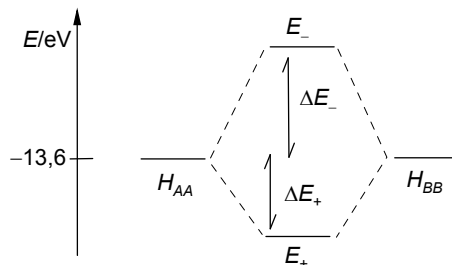
ktorá sa prevedie na štandardný tvar kvadratickej rovnice vzhľadom k premennej E

$$E^2(1 - S_{AB}^2) + E(2H_{AB}S_{AB} - 2H_{AA}) + (H_{AA}^2 - H_{AB}^2) = 0 \quad (14.30)$$

Riešením sú dva korene

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S_{AB}} \quad (14.31)$$

Zistili sme, že pri zavedených predpokladoch existujú dve riešenia Schrödingerovej rovnice pre energiu častice H_2^+ : E_+ a E_- , pričom platí $E_+ < H_{AA} < E_-$. Hodnota $H_{AA} = H_{BB}$ pre $R \rightarrow \infty$ má význam energie voľného atómu vodíka v základnom stave: $-(1/2)E_h$. Vzťah týchto energetických veličín je na obr. 14.4.



Obr. 14.4. Energie atómových a molekulových orbitálov v častici H_2^+ .

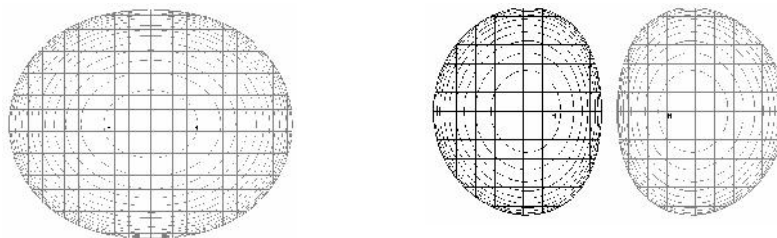
Zníženie energie $\Delta E_+ = |H_{AA} - E_+|$ pri tvorbe molekulového orbitálu ϕ_+ je menšie, než zvýšenie energie $\Delta E_- = |H_{AA} - E_-|$ pri tvorbe molekulového orbitálu ϕ_- . Vyplýva to z hodnoty menovateľa $(1 \pm S)$ vo vzťahu pre E_{\pm} , keďže hodnotu S nemožno zanedbať. Ďalej možno konštatovať, že zníženie energie ΔE_+ je predovšetkým dané hodnotou rezonančného integrálu H_{AB} : $\Delta E_+ \approx |H_{AB}|$.

Získané hodnoty E_{\pm} možno dosadiť do charakteristickej rovnice pre výpočet koeficientov lineárnej kombinácie. Výsledkom výpočtu sú hodnoty c_{A+} a c_{B+} pre molekulový orbitál ϕ_+ energie E_+ a hodnoty c_{A-} a c_{B-} pre molekulový orbitál ϕ_- energie E_- , t.j.

$$\phi_+ = [2(1 + S_{AB})]^{-1/2} (\psi_A + \psi_B) \quad (14.32)$$

$$\phi_- = [2(1 - S_{AB})]^{-1/2} (\psi_A - \psi_B) \quad (14.33)$$

Uvedené funkcie možno zobrazit' v priestore, ako to ilustruje obr. 14.5.



Obr. 14.5. Molekulové orbitály častice H_2^+ :
vľavo – väzbový orbitál σ_g , vpravo – protiväzbový orbitál σ_u .

Zo získanej závislosti vyplýva:

1. Molekulový orbitál ϕ_+ sa vyznačuje koncentráciou hustoty pravdepodobnosti $|\phi_+^* \phi_+|$ v medzijadrovej oblasti. V tejto oblasti sa zvyšuje pravdepodobnosť výskytu elektrónu a tvorí sa chemická väzba. Preto sa molekulový orbitál ϕ_+ nazýva väzbový orbitál („bonding“). Označuje symbolom σ_g , kde symbol σ vyjadruje druh symetrie (pozdĺž spojnice jadier) a g paritu – tento orbitál je párna funkcia vzhľadom k stredu inverzie molekuly (g – z nem. „gerade“);

2. Molekulový orbitál ϕ_- má v medzijadrovej oblasti uzlovú (nodálnu) plochu, v ktorej je pravdepodobnosť výskytu elektrónu nulová. Prítomnosť elektrónu v tomto orbitále pôsobí proti vzniku chemickej väzby. Preto molekulový orbitál ϕ_- sa nazýva protiväzbový orbitál („antibonding“). Značí sa symbolom σ_u , (u – z nem. „ungerade“ znamená nepárnu funkciu, ktorá mení znamienko preklopením cez stred inverzie molekuly).

Pri konkrétnom výpočte integrálov zohľadníme fakt, že častica H_2^+ pozostáva z dvoch protónov vzdialených od seba na vzdialenosť R a jediného elektrónu. Operátor energie možno napísať v tvare

$$\hat{H} = \hat{T}_A + \hat{T}_B + \hat{T}_1 + \hat{V}_{A1} + \hat{V}_{B1} + \hat{V}_{AB} \quad (14.34)$$

kde kinetická energia jadier A a B je

$$\hat{T}_A = -(\hbar^2 / 2m_A) \nabla_A^2 \quad (14.35)$$

$$\hat{T}_B = -(\hbar^2 / 2m_B) \nabla_B^2 \quad (14.36)$$

kinetická energia elektrónu je

$$\hat{T}_1 = -(\hbar^2 / 2m_e) \nabla_1^2 \quad (14.37)$$

potenciálna energia priťahovania elektrónu k jadrám je

$$V_{A1} = -(e^2 / 4\pi\epsilon_0) r_{A1}^{-1} \quad (14.38)$$

$$V_{B1} = -(e^2 / 4\pi\epsilon_0) r_{B1}^{-1} \quad (14.39)$$

a potenciálna energia odpudzovania jadier je

$$V_{AB} = (e^2 / 4\pi\epsilon_0) R^{-1} \quad (14.40)$$

Hmotnosť jadier m_A a m_B (rovná hmotnosti protónu m_p) je asi 1836-násobkom hmotnosti elektrónu m_e . Preto budú členy kinetickej energie jadier T_A a T_B veľmi malé vzhľadom na kinetickú energiu elektrónu T a vo vyhovujúcom priblížení ich možno zanedbať (tzv. Bornova-Oppenheimerova aproximácia). Potom približný operátor celkovej energie častice H_2^+ je

$$\hat{H} = -(\hbar^2 / 2m_e) \nabla_1^2 - (e^2 / 4\pi\epsilon_0) r_{A1}^{-1} - (e^2 / 4\pi\epsilon_0) r_{B1}^{-1} + (e^2 / 4\pi\epsilon_0) R^{-1} \quad (14.41)$$

Tvar atómových orbitálov $1s$ je

$$\psi_A = N_A e^{-r_{A1}/a_0} \quad (14.42)$$

$$\psi_B = N_B e^{-r_{B1}/a_0} \quad (14.43)$$

Teraz možno vyčíslit' potrebné integrály:

a) prekryvový integrál

$$S_{AB} = \int \psi_A^* \psi_B dV = e^{-R} (1 + R + R^2/3) \quad (14.44)$$

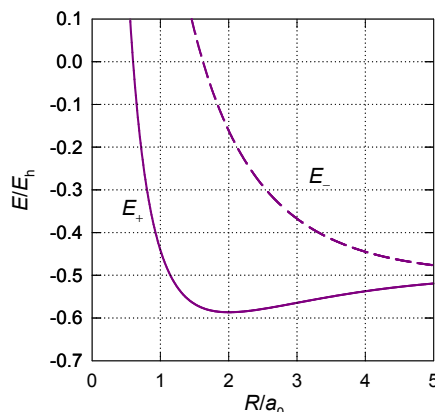
b) coulombický integrál

$$H_{BB} = H_{AA} = \int \psi_A^* \hat{H} \psi_A dV = \{-(1/R) [1 - e^{-2R}(1 + R)] + 1/R\} E_h \quad (14.45)$$

b) rezonančný integrál

$$H_{AB} = \int \psi_A^* \hat{H} \psi_B dV = \{-e^{-R}(1 + R) + (1/R)\} E_h \quad (14.46)$$

kde E_h je jednotka energie (*hartree*) zavedená pri riešení Schrödingerovej rovnice pre atóm vodíka. Znamená to, že príslušné integrály sú funkciami medzijadrovej vzdialenosti R .



Obr. 14.6. Závislosť energie častice H_2^+ od medzijadrovej vzdialenosti.

Pomocou funkcionálnej závislosti integrálov od medzijadrovej vzdialenosti možno vykresliť závislosť energie $E_+(R)$ a $E_-(R)$ v metóde molekulových orbitálov (obr. 14.6). Zo závislosti energie od vzdialenosti vyplýva, že funkcia E_+ vykazuje pri určitej hodnote R_e minimum, ktorého hĺbka zodpovedá disociačnej energii častice (v konkrétnom prípade energii dodanej častici H_2^+ za vzniku atómu H a voľného protónu p). R_e označuje rovnovážnu medzijadrovú vzdialenosť.

15.4. MO DVOJATÓMOVÝCH MOLEKÚL

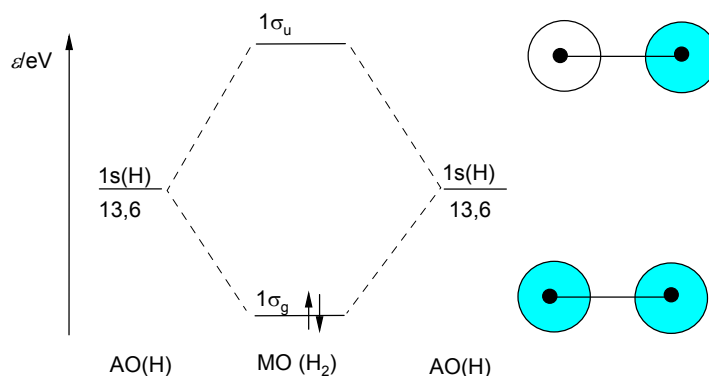
Elektrónová konfigurácia molekuly je vyjadrením obsadenia molekulových orbitálov elektrónmi. Zapisuje sa postupnosťou obsadených molekulových orbitálov od najnižšej hodnoty energie k najvyššej. Elektróny s projekciou spinu $m_s = +1/2$ vyznačujú šípkou smerom hore a elektróny s projekciou spinu $m_s = -1/2$ šípkou smerom dole.

Väzbový poriadok, N , v dvojatómovej molekule je číslo vyjadrujúce násobnosť chemickej väzby. Definovaný je ako polovica rozdielu počtu elektrónov na väzbových orbitáloch (n_b) a protiväzbových orbitáloch (n_a), teda

$$N = (n_b - n_a)/2 \quad (14.47)$$

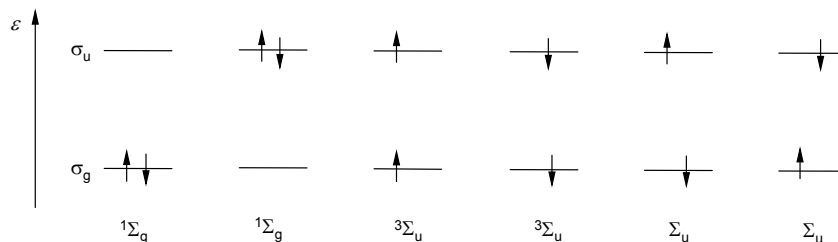
Molekuly H_2^g

Molekulové orbitály v molekule H_2 vytvoríme, podobne ako v prípade iónu H_2^+ , lineárnou kombináciou atómových orbitálov 1s dvoch atómov vodíka. Výsledkom sú dva molekulové orbitály: väzbový MO $1\sigma_g$ a protiväzbový MO $1\sigma_u$ (obr. 14.7). Elektrónová konfigurácia základného stavu molekuly H_2 je: $1\sigma_g^2$.



Obr. 14.7. MO diagram molekuly H_2 s vyznačením ionizačných energií.

Okrem základného stavu, molekula H_2 môže existovať vo viacerých excitovaných stavoch. Im zodpovedajúce elektrónové konfigurácie sú uvedené na obr. 14.8. Tvoríme ich iným umiestnením elektrónov na molekulových orbitáloch.



Obr. 14.8. Elektrónové konfigurácie molekuly H_2 .

Pri inom obsadení MO sa mení nielen priestorová (orbitálna) časť celkovej vlnovej funkcie, ale aj jej spinová časť: niektoré konfigurácie majú všetky elektróny spárené a spinová multiplicita vlnovej funkcie je $m = 1$ (singletové stavy). Iné konfigurácie zodpovedajú nespáreným elektrónom a spinová multiplicita je $m = 3$ (tripletové stavy). Niektoré elektrónové konfigurácie nezodpovedajú správne spinovému stavu: až lineárna kombinácia im zodpovedajúcich vlnových funkcií dáva správny spinový stav molekuly.

Ak k iónu H_2^+ postupne pridávame elektróny, tvoríme častice H_2 , H_2^- a nakoniec hypotetickú časticu H_2^{2-} . Väzbové charakteristiky týchto častíc sa menia podľa tab. 14.4 a zisťujeme:

1. Najväčšia stabilita sa zjavuje pri molekule H_2 , ktorá má najvyšší väzbový poriadok, korešpondujúci s najväčšou hodnotou disociačnej energie a najkratšou medzijadrovou vzdialenosťou.
2. Naproti tomu častica H_2^{2-} neexistuje, pretože jej väzbový poriadok je nulový. Obdobne je tomu v prípade hypotetickej častice He_2 : nulový väzbový poriadok je príčinou, prečo vzácne plyny existujú v podobe jednoatómových častíc.
3. Ióny H_2^+ a H_2^- majú zhodný väzbový poriadok $N = 0,5$ avšak stabilita častice H_2^- je znížená v dôsledku zaplnenia protiväzbového molekulového orbitálu.

Tabuľka 14.4

Väzbové charakteristiky častíc H_2^q

Obsadenie MO	$\begin{array}{c} \varepsilon \uparrow \\ \sigma_u \text{ ---} \\ \sigma_g \uparrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \varepsilon \uparrow \\ \sigma_u \text{ ---} \\ \sigma_g \uparrow\downarrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \varepsilon \uparrow \\ \sigma_u \uparrow \\ \sigma_g \uparrow\downarrow \end{array}$	$\begin{array}{c} \varepsilon \uparrow \\ \sigma_u \uparrow\downarrow \\ \sigma_g \uparrow\downarrow \end{array}$
Elektrónová konfigurácia	$1\sigma_g^1$	$1\sigma_g^2$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^1$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$
Väzbový poriadok, N	$(1 - 0)/2 = 0,5$	$(2 - 0)/2 = 1,0$	$(2 - 1)/2 = 0,5$	$(2 - 2)/2 = 0$
Častica	H_2^+	H_2	H_2^-	$H_2^{2-} = 2 H^-$
Disociačná energia, D_0/eV	2,79	4,75	1,7	–
Rovnovážna vzdialenosť, R_e/pm	106	74	80	–
Častica			He_2^+	$He_2 = 2 He$
Disociačná energia, D_0/eV			2,5	–
Rovnovážna vzdialenosť, R_e/pm			108	–

Efektívne kombinácie AO

Do molekulového orbitálu môžu vo všeobecnosti sa kombinovať všetky valenčné orbitály atómov prítomných v molekule. Jednako sa zistilo, že niektoré atómové orbitály prispievajú do určitého druhu MO buď iba malým príspevkom, alebo vôbec neprispievajú. Pri konštrukcii molekulových orbitálov sa uplatňujú tieto všeobecné pravidlá:

1. do molekulového orbitálu sa môžu efektívne prispievať iba také atómové orbitály, ktorých energie sú si navzájom blízke (rozdiel ich orbitálnych energií je menší ako 10 eV);
2. do molekulového orbitálu prispievajú iba také kombinácie atómových orbitálov, ktorých prekryvové integrály sú nenulové – tzv. efektívne prekryvy. Inými slovami, do MO určitej symetrie sa kombinujú iba niektoré AO vyhovujúcej symetrie.

Niektoré situácie sú zhrnuté v tab. 14.5.

Molekulový orbitál nemusí mať iba väzbový, alebo protiväzbový charakter. Niektoré molekulové orbitály klasifikujeme ako neväzbové: sú to také MO, ktoré nestabilizujú, ani nedestabilizujú chemickú väzbu. Neväzbové MO neprispievajú do väzbového poriadku molekuly. Pri viaccentrových MO môže byť daný molekulový orbitál väzbový vzhľadom na jednu spojnicu jadier (nemá uzlovú rovinu), napr. A–B, a súčasne buď väzbový, neväzbový, alebo protiväzbový vzhľadom na spojnicu iných jadier, napr. B–C. Pri takýchto molekulách sa väzbový poriadok vypočítava zložitejším spôsobom na základe znalosti jednotlivých LCAO koeficientov.

Tabuľka 14.5

Porovnanie efektívnych a neefektívnych prekryvov

Dvojica orbitálov	Typ väzby	Efektívne prekryvy	Neefektívne prekryvy
s – s	σ		
s – p	σ		
p – p	σ		
	π		
s – d	σ		
p – d	σ		
	π		
d – d	σ		
	π		
	δ		

Homojadrové molekuly A_2

K týmto časticiam radíme molekuly zložené z atómov 2. periódy, teda Li_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 , od nich odvodené katióny a anióny, napr. Li_2^+ , O_2^+ , O_2^- , C_2^{2-} , O_2^{2-} a pod. Medzi ich elektrónové analógy radíme za bežných podmienok existujúce častice S_2 , S_2^{2-} , Cl_2 , Br_2 , I_2 , Hg_2^{2+} a Ga_2^{4+} , ako aj za netypických podmienok existujúce Na_2 , K_2 , Cs_2 , prípadne aj Cu_2 , Ag_2 , Au_2 , Cr_2 , Mo_2 , W_2 a i.

Pri časticách zložených z s- a p-prvkov uvažujeme skupinu 8 valenčných atómových orbitálov: 4 AO ns , np_x , np_y a np_z od prvého atómu, ako aj 4 AO od druhého atómu. Z nich utvoríme 8 molekulových orbitálov. Uvedené molekuly majú stred inverzie, a preto pre klasifikáciu molekulových orbitálov sa používajú aj dolné indexy g a u vyjadrujúce ich paritu.

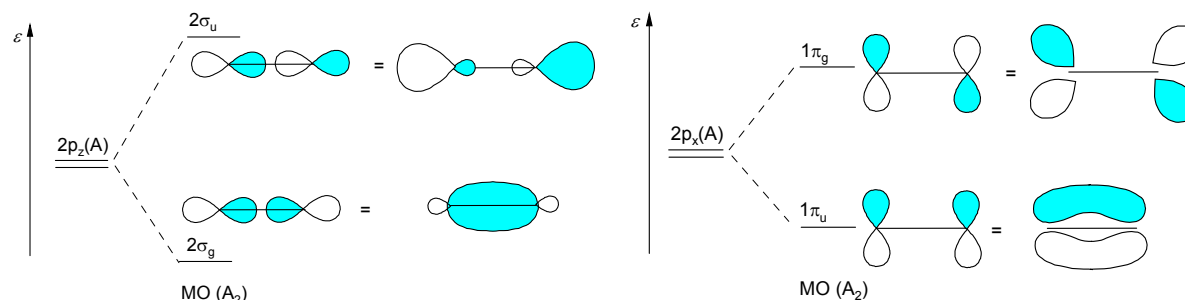
Z dvoch valenčných AO ns sa tvoria dva molekulové orbitály typu $1\sigma_g$ a $1\sigma_u$ v úplnej analógii s časticami H_2^q . Pokiaľ sme pri s-prvkoch, netreba uvažovať kombinácie od valenčných p-orbitálov, ktorých energie ležia dostatočne vysoko nad hladinami s-orbitálov. Väzbové charakteristiky takýchto častíc uvádza tab. 14.6.

Tabuľka 14.6

Väzbové charakteristiky častíc A_2^q od s-prvkov

Obsadenie MO	$\begin{array}{c} \epsilon \\ \uparrow \\ \sigma_u \\ \sigma_g \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow \\ \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \epsilon \\ \uparrow \\ \sigma_u \\ \sigma_g \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \\ \uparrow\downarrow \\ \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \epsilon \\ \uparrow \\ \sigma_u \\ \sigma_g \end{array} \begin{array}{c} \uparrow \\ \uparrow\downarrow \\ \text{---} \end{array}$	$\begin{array}{c} \epsilon \\ \uparrow \\ \sigma_u \\ \sigma_g \end{array} \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ \uparrow\downarrow \\ \text{---} \end{array}$
Elektrónová konfigurácia	$1\sigma_g^1$	$1\sigma_g^2$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^1$	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$
Väzbový poriadok, N	$(1 - 0)/2 = 0,5$	$(2 - 0)/2 = 1,0$	$(2 - 1)/2 = 0,5$	$(2 - 2)/2 = 0$
Častica	Li_2^+	Li_2	Li_2^-	$Li_2^{2-} = 2 Li^-$
Disociačná energia, D_e/eV	1,29	1,05	1,3	–
Rovnovážna vzdialenosť, R_e/pm	314	267	320	–

V molekule Li_2 sa tvorí jednoduchá σ -väzba dvojicou elektrónov obsadzujúcich väzbový MO $1\sigma_g$. Naproti tomu v molekule Be_2 je väzbový poriadok nulový, a preto takáto molekula nejestvuje: stabilizačný účinok väzbových elektrónov je prevýšený destabilizačným účinkom protiväzbových elektrónov na orbitále $1\sigma_u$.

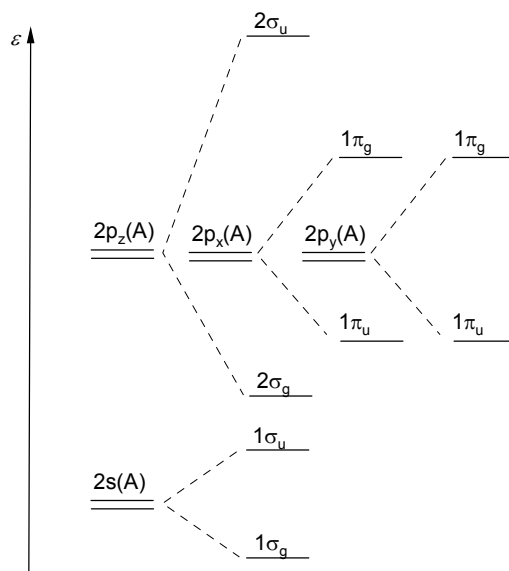


Obr. 14.9. Kombinácie AO p-typu do molekulových orbitálov.

Pri p-prvkoch pristupujú do molekulových orbitálov kombinácie atómových orbitálov np . Podľa ich vzájomnej orientácie rozlišujeme dva prípady (obr. 14.9):

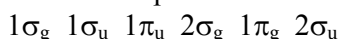
1. Dva p-orbitály ležiace na spojnici jadier (v smere osi z) dávajú lineárnou kombináciou dva molekulové orbitály: väzbový MO $2\sigma_g$ a protiväzbový MO $2\sigma_u$. Protiväzbový MO má navyše nodálnu rovinu, ktorá je kolmá na spojnicu jadier.
2. Dva p-orbitály ležiace mimo spojnice jadier (v smere osi x) dávajú lineárnou kombináciou dva molekulové orbitály: väzbový MO $1\pi_u$ a protiväzbový MO $1\pi_g$. Príslušný elektrónový oblak leží mimo spojnice jadier, a preto orbitály nesú označenie symetrie π . Protiväzbový MO má navyše nodálnu rovinu, ktorá je kolmá na spojnicu jadier, takže je tvorený štyrmi lalokmi so striedajúcimi sa znamienkami.
3. Zvyšné dva p-orbitály, taktiež ležiace mimo spojnice jadier (v smere osi y) dávajú rovnaký výsledok. Preto orbitály π -typu sú dvojnásobne degenerované a celkove môžu pojať 4 elektróny.

Prekryvový integrál π -typu má menšiu hodnotu než prekryvový integrál σ -typu. V dôsledku toho je „interakcia“ atómových orbitálov tvoriacich MO π -typu slabšia v porovnaní s MO σ -typu. Preto je stabilizačná (destabilizačná) energia pri tvorbe MO π -typu menšia. Výsledkom lineárnej kombinácie atómových orbitálov je situácia znázornená na obr. 14.10.

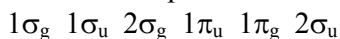


Obr. 14.10. Poradie energií molekulových orbitálov od počtu elektrónov $n \geq 11$.

V molekúlach s počtom valenčných elektrónov $n \leq 10$ je poradie energií MO nasledovné:



a v molekúlach s počtom valenčných elektrónov $n \geq 11$ je



(poradie $1\pi_u$ a $2\sigma_g$ sa vymenilo).

V homojadrových molekúlach A_2 typu zložených z p-prvkov nachádzame nasledovné situácie.

1. V molekule B_2 sa časť elektrónovej konfigurácie opakuje z prípadu molekuly Be_2 : $1\sigma_g^2 \ 1\sigma_u^2$. Túto elektrónovú štvoricu budeme ďalej zapisovať ako $[\sigma_g^4]$. Navyše sa však dvoma elektrónmi zaplňa väzbový MO $1\pi_u$ a to v súlade s Hundovým pravidlom maximálnej multiplicity: $[\sigma_g^4 \ 1\pi_u^{\uparrow\uparrow}]$. Preto táto molekula bude mať dva nespárené elektróny čo sa prejaví v jej magnetických vlastnostiach (pozri ďalej). Jej väzbový poriadok je $N = (4 - 2)/2 = 1,0$ čo znamená jednoduchú väzbu π -charakteru (mimo spojnice jadier).

2. Molekula C_2 má elektrónovú konfiguráciu: $[\sigma_g^4 \ 1\pi_u^4]$. V tejto molekule sú všetky elektróny spárené a väzbový poriadok $N = (6 - 2)/2 = 2,0$ ukazuje na dvojitú väzbu π -charakteru.

3. Molekula N_2 je dôležitým prípadom, pretože sa s ňou stretávame za bežných laboratórných podmienok. Jej elektrónová konfigurácia je: $[\sigma_g^4 \ 1\pi_u^4 \ 1\sigma_g^2]$. Vzázbový poriadok $N = (8 - 2)/2 = 3,0$ ukazuje na trojitú väzbu: dve väzby π -charakteru a jednu σ -charakteru. Väzba je teda veľmi pevná, čo sa odzrkadľuje vo veľkej hodnote disociačnej energie a v krátkej medzijadrovej vzdialenosti (tab. 14.7).

4. V molekule O_2 sa napoly zaplňa aj protiväzbový MO $1\pi_g$. Jej elektrónová konfigurácia je: $[\sigma_g^4 \ 2\sigma_g^2 \ 1\pi_u^4 \ 1\pi_g^{\uparrow\uparrow}]$; poradie MO $1\pi_u$ a $2\sigma_g$ sa vymenilo vzhľadom k molekule N_2 (obr. 14.11). Dva nespárené elektróny sú príčinou magnetoaktivity tejto molekuly. Vzázbový poriadok sa znižuje na hodnotu $N = (8 - 4)/2 = 2,0$ v dôsledku zaplňania protiväzbového MO $1\pi_g$, čo odpovedá pevnosti dvojitej väzby.

5. V molekule F_2 sa ukončuje zaplňanie protiväzbového MO $1\pi_g$. Jej elektrónová konfigurácia je: $[\sigma_g^4 \ 2\sigma_g^2 \ 1\pi_u^4 \ 1\pi_g^4]$. Všetky elektróny sú spárené a väzbový poriadok klesne na $N = (8 - 6)/2 =$

1,0. To znamená iba jednoduchú väzbu σ -typu, nakoľko stabilizačný účinok väzbových orbitálov $1\pi_u$ je kompenzovaný destabilizačným účinkom zaplnených protiväzbových orbitálov $1\pi_g$.

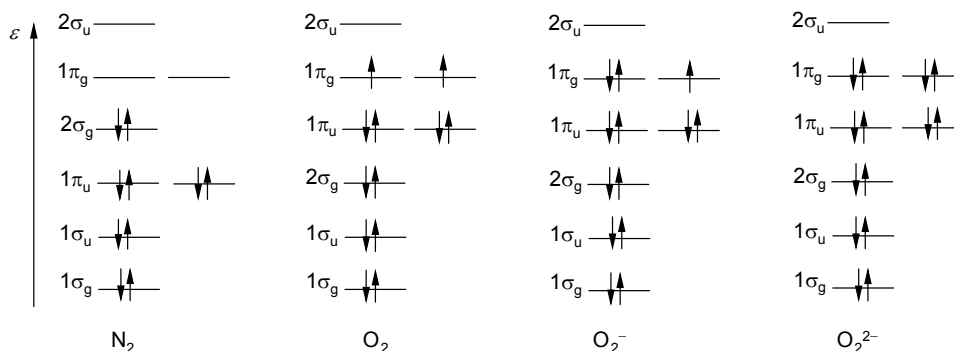
6. Hypotetická molekula Ne_2 má elektrónovú konfiguráciu $[\uparrow^4 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4 2\sigma_u^2]$ a väzbový poriadok je $N = (8 - 6)/2 = 0$, takže molekula v skutočnosti neexistuje. (Medzi atómami $\text{Ne} \dots \text{Ne}$ sa uplatňujú iba slabé príťažlivé sily, ktoré sú príčinou jestvovania kondenzovanej fázy.)

Tabuľka 14.7

Väzbové charakteristiky častíc A_2^q od p-prvkov

Počet valenčných elektrónov, n	Elektrónová konfigurácia	Väzbový poriadok, N	Častica	D_e /eV	R_e /pm
6	$[\uparrow^4 1\pi_u^{\uparrow\uparrow}]$	1,0	B_2	3,0	159
8	$[\uparrow^4 1\pi_u^4]$	2,0	C_2	6,36	124
10	$[\uparrow^4 1\pi_u^4 1\sigma_g^2]$	3,0	N_2 (C_2^{2-})	9,90	110
11	$[\uparrow^4 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{\uparrow}]$	2,5	O_2^+	6,78	112
12	$[\uparrow^4 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{\uparrow\uparrow}]$	2,0	O_2	5,21	121
13	$[\uparrow^4 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^{\uparrow\downarrow}]$	1,5	O_2^-	4,14	134
14	$[\uparrow^4 2\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4]$	1,0	F_2 (O_2^{2-})	1,65	142

Izoelektrónové ióny majú elektrónovú konfiguráciu zhodnú so svojimi elektroneutrálnymi modelmi. Napr. acetylid – C_2^{2-} má konfiguráciu zhodnú s molekulou N_2 (počet valenčných elektrónov $n = 10$), peroxid – O_2^{2-} a disulfid – S_2^{2-} kopírujú situáciu v molekule F_2 ($n = 14$) a pod.

Obr. 14.11. Obsadenie MO v časticiach A_2^q .

Heterojadrové molekuly AB

K týmto časticiam radíme predovšetkým molekuly a ióny 2p-prvkov, menovite CO , CN^- , NO^+ , NO , NO^- , ale aj ClF , IBr , TlCl , InBr a i. Na rozdiel od homojadrových molekúl nemajú stred inerzie, a preto značenie symbolmi g a u stráca význam: orbitály sú označené iba symbolmi $m\sigma$ a $m\pi$ kde m je ich poradové číslo od najnižšej energie. Keďže atómové orbitály vchádzajúce do lineárnej kombinácie majú v heteronukleárných časticiach rôzne hodnoty orbitálnych energií, premieta sa to do zmeneného väzbového charakteru jednotlivých MO.

Častice CO , CN^- a NO^+ sú izoelektrónové analógy molekuly N_2 . Ich elektrónová konfigurácia je: $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2$. Druhý atóm (B) je v týchto časticiach elektronegatívnejší, čo spôsobuje že prvý molekulový orbitál 1σ je prakticky čistým atómovým orbitálom $2s(\text{B})$ a preto ho treba považovať za *neväzbový*. Najvyšší obsadený MO 3σ je skoro čistý AO $2p_z(\text{A})$ a taktiež je *neväzbový*. Týmto orbitálom sa častica koordinuje v koordinačných zlúčeninách (karbonyl – CO

sa koordinuje cez atóm C, nitrozyl – NO^+ cez atóm N a kyanid – CN^- prednostne cez atóm C). MO 2σ a 1π sú väzbové, takže väzbový poriadok v týchto časticiach je $N = (6 - 0)/2 = 3,0$.

Molekula NO má jeden nespárený elektrón na protiväzbovom orbitále 2π , takže $N = (6 - 1)/2 = 2,5$. Zníženie väzbového poriadku pokračuje v anióne NO^- s elektrónovou konfiguráciou $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4 3\sigma^2 2\pi^{\uparrow\uparrow}$: $N = (6 - 2)/2 = 2,0$.

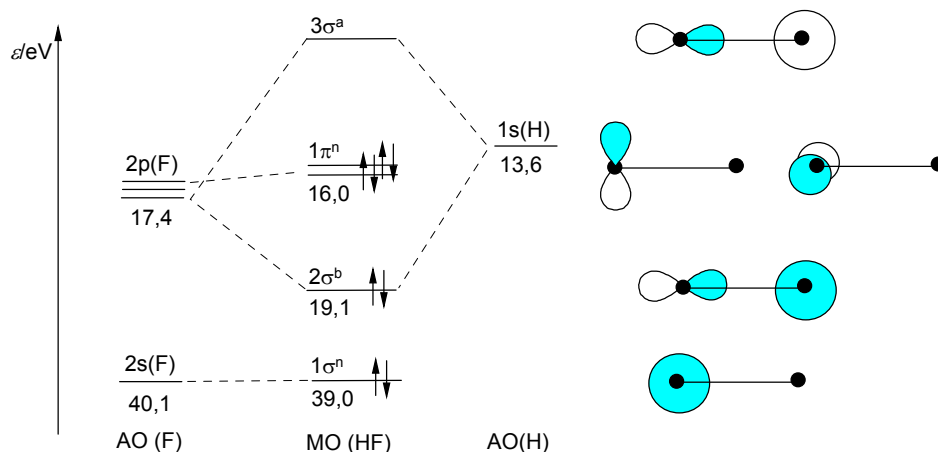
14.5. MO HYDRIDOV AH_n

Dvojitómové hydridy AH

Túto skupinu reprezentujú molekuly HF, HCl, HBr, HI a molekulové ióny OH^- , SH^- , NH_2^- a i. Za istých podmienok existujú aj neutrálne hydridy LiH, NaH, KH, CsH, ako aj radikály BeH, BH, CH, NH a OH. V plynnej fáze existujú hydridy CuH, AgH a CuH.

Atóm p-prvku poskytuje valenčné orbitály ns , np_x , np_y , np_z a atóm vodíka orbitál $1s$. Z 5 atómových orbitálov možno vytvoriť 5 molekulových orbitálov. Efektívne prekryvy s orbitálom $1s(\text{H})$ dávajú iba orbitály $2s(\text{A})$ a $2p_z(\text{A})$, keď spojnica jadier leží na osi z .

V molekule HF rozdiel v energiách atómových orbitálov spôsobuje, že sa kombinuje iba dvojica $1s(\text{H})$ a $2p_z(\text{F})$ za vzniku dvoch molekulových orbitálov: väzbového 2σ a protiväzbového 3σ . Prvý MO 1σ zostáva prakticky čistým orbitálom $2s(\text{F})$, a teda je neväzbovým. Zvyšné orbitály $2p_x(\text{F})$ a $2p_y(\text{F})$ taktiež zostávajú neväzbové, ale v molekule sú klasifikované symbolom 1π (obr. 14.12). Počet valenčných elektrónov je $n = 8$ a tieto obsadzujú štyri najnižšie molekulové orbitály. Väzbový poriadok molekuly je: $N = (2 - 0)/2 = 1,0$. Znamená to, že v molekule HF sa uplatňuje jednoduchá väzba H–F. Táto väzba je silne polárna, $\text{F}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$, pretože zastúpenie AO $2p_z(\text{F})$ v MO 2σ je väčšie než orbitálu $1s(\text{H})$ v dôsledku nižšej energie (17,4 eV oproti 13,6 eV). Elektrónová konfigurácia molekuly HF sa zapíše: $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4$. Z konfigurácie vyplýva predpoveď troch ionizačných energií, ktorých existenciu sa dokázala experimentálne.



Obr. 14.12. MO diagram molekuly HF s vyznačením ionizačných energií.

V molekule LiH sú pomery obrátené: orbitálna energia $2s(\text{Li})$ má hodnotu $-5,3$ eV. Preto prvý MO 1σ je väzbový a tvorený kombináciou AO $1s(\text{H})$ a $2s(\text{Li})$. Keďže zastúpenie $1s(\text{H})$ dominuje, táto väzba je silne polárna v zmysle $\text{Li}^{\delta+}-\text{H}^{\delta-}$ a blíži sa k charakteru iónovej väzby. Charakteristiky ostatných hydridov typu AH uvádza tab. 14.8.

Tabuľka 14.8

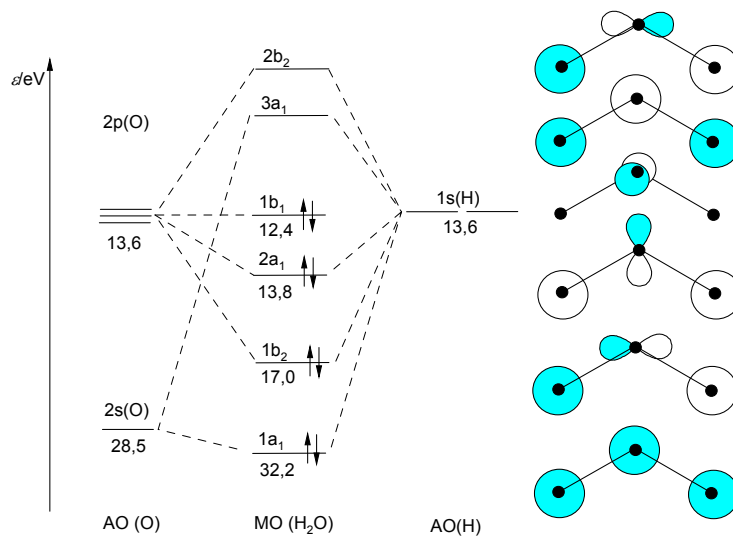
Charakteristiky chemickej väzby v molekulách AH

Častica AH	D_0 /eV	R_0 /pm	Elektrónová konfigurácia	Energia 2s(A) /eV	Energia 2p(A) /eV
LiH	2,5	160	$1\sigma^2$	-5,3	-3,5
BeH	2,6	134	$1\sigma^2 2\sigma^{\uparrow\downarrow}$	-8,4	-5,6
BH	3,6	124	$1\sigma^2 2\sigma^2$	-13,5	-8,4
CH	3,7	112	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^{\uparrow}$	-19,4	-11,1
NH	3,8	104	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^{\uparrow\uparrow}$	-26,2	-13,8
OH	4,6	97	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^{\uparrow\downarrow\uparrow}$	-34,0	-16,8
HF	6,1	92	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4$	-42,8	-19,9

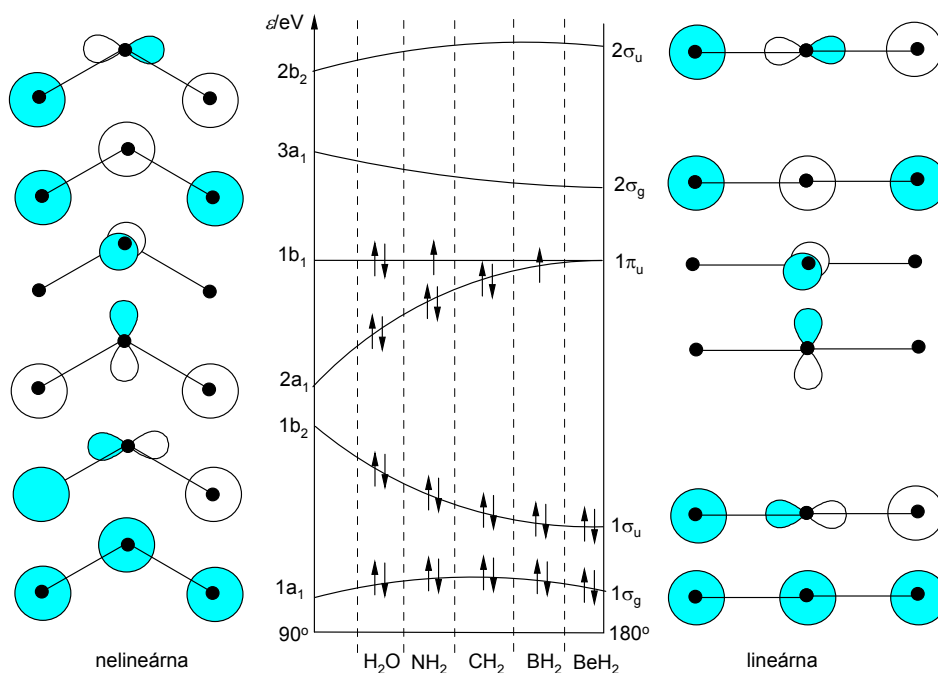
Trojatómové hydridy AH₂

Do tejto skupiny patria častice BeH₂ a BH₂⁺ s lineárnou geometriou a ďalej častice s lomenou štruktúrou (tvaru trojuholníka), menovite BH₂, CH₂, NH₂, NH₂⁻, H₂O a H₂F⁺. Medzi ich elektrónové analógy patria PH₂⁻, H₂S, H₂Se, H₂Te a i.

Atóm p-prvku poskytuje valenčné orbitály ns , np_x , np_y , np_z a každý atóm vodíka orbitál $1s$. Zo 6 atómových orbitálov možno utvoriť 6 molekulových orbitálov. Efektívne prekryvy budú rôzne v lineárnej geometrii a v zalomenej geometrii.

Obr. 14.13. MO diagram molekuly H₂O s vyznačením ionizačných energií.

Molekula H₂O je zalomená, čo znamená, že na označenie molekulových orbitálov nemožno použiť symboly σ resp. π . Namiesto nich sa používajú symboly tzv. *reprezentácií* teórie grúp (matematická teória symetrie), ktoré v danom prípade sú a_1 , a_2 , b_1 a b_2 . V tejto geometrii kombináciou AO 2s(O) a dvoch 1s(H) sa tvoria dva trojcentrové MO: orbitál $1a_1$ je väzbový vzhľadom na spojnice O–H a orbitál $3a_1$ je vzhľadom na ne protiväzbový. Podobne, kombináciou AO 2p_x(O) a dvoch 1s(H) sa tvoria dva trojcentrové MO, ktoré sú teraz symetrie b_2 : orbitál $1b_2$ je väzbový vzhľadom na spojnice O–H a orbitál $2b_2$ je vzhľadom na ne protiväzbový. Orbitál $1b_1$ je vlastne čistý AO 2p_y(O) a je neväzbový. Nakoniec kombináciou AO 2p_z(O) a dvoch 1s(H) sa tvorí trojcentrový MO $2a_2$, ktorý je väzbový vzhľadom na obe spojnice O–H (obr. 14.13). Elektrónovú konfiguráciu H₂O zapíšeme: $1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 1b_1^2$. Všetky štyri obsadené molekulové orbitály sú rôznej energie, a preto sa experimentálne pozorujú 4 ionizačné energie molekuly H₂O.

Obr. 14.14. Korelačný MO diagram hydridov AH_2 .

Problém geometrie molekuly sa rieši v MO metóde prostredníctvom Walshovho diagramu (korelačného diagramu) – závislosti energie molekulych orbitálov od geometrického parametra. V molekulách typu AH_2 je týmto parametrom väzbový uhol θ , ktorý sa môže meniť od hodnoty 180° (lineárna molekula) do 90° (silne zalomená molekula). Celková energia molekuly je v MO metóde určovaná súčtom energií obsadených molekulych orbitálov. Z obr. 14.14 vidieť, že pri zalamovaní molekuly výrazne klesá energia molekulych orbitálu $2a_1$, ktorý je tvorený kombináciou AO $2p_x(A)$ a dvoch $1s(H)$. Preto molekuly AH_2 s počtom valenčných elektrónov $n = 5$ a viac uprednostňujú zalomenú geometriu, na rozdiel od lineárneho tvaru pri počte $n \leq 4$. Pri $n = 10$ a viac opäť dávajú lineárnu geometriu (tab. 14.9).

Tabuľka 14.9

Elektrónová konfigurácia častíc AH_2

Častice	Elektrónová konfigurácia	Väzbový uhol, θ°	
BH_2^+ BeH_2	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$	180 (lineárny)	
CH_2^+ BH_2	$1a_1^2 1b_2^2 2a_1^1$	141, 131	
NH_2^+ CH_2 BH_2^-	$1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2$	150, 133, 102	
OH_2^+ NH_2 CH_2^-	$1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 1b_1^1$	110, 103, 102	
FH_2^+ OH_2 NH_2^-	$1a_1^2 1b_2^2 2a_1^2 1b_1^2$	120, 104, 100	
	FH_2^-	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\sigma_g^2$	180 (lineárny)

Molekula NH_3 a CH_4

Medzi častice typu AH_3 radíme najmä BH_3 , NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 a H_3O^+ . Ich geometria je buď rovinná (BH_3), alebo tvaru trojbokej pyramídy.

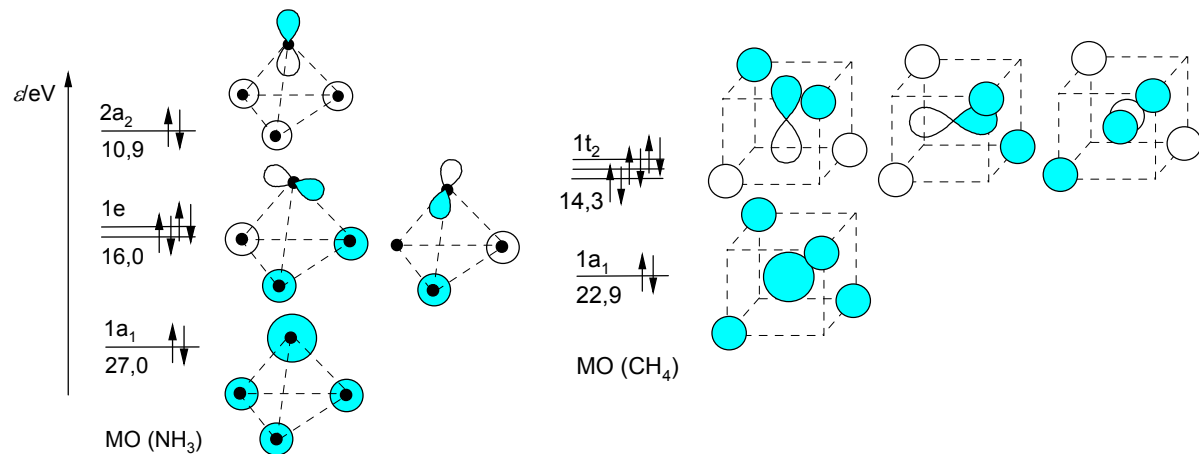
Atóm p-prvku poskytuje valenčné orbitály ns , np_x , np_y , np_z a každý atóm vodíka orbitál $1s$. Zo 7 atómových orbitálov možno utvoriť 7 molekulych orbitálov. Efektívne prekryvy budú rôzne v lineárnej geometrii a v zalomenej geometrii. Poradie molekulych orbitálov podľa vzrastajúcich energií je:

- a) pre rovinnú geometriu tvaru trojuholníka: $1a'_1$ $1e'$ $1a''_2$ $2a'_1$ $2e'$

b) pre nerovinnú geometriu tvaru pyramídy: $1a_1$ $1e$ $2a_1$ $3a_1$ $2e$.
V tomto značení e-typ orbitálu znamená dvojnásobne degenerovaný orbitál, ktorý môže byť obsadený dvoma elektrónovými párami.

Molekula NH_3 má elektrónovú konfiguráciu: $1a_1^2 1e^4 2a_1^2$. Znamená to, že sa pozorujú iba 3 ionizačné energie: pri 10,9, 16,0 a 27,0 eV. Molekulový orbitál $2a_1$ zodpovedá voľnému elektrónovému páru, ktorým sa molekula NH_3 (Lewisova zásada) zúčastňuje koordinačnej väzby.

Molekula CH_4 má tetraedrickú geometriu a elektrónovú konfiguráciu: $1a_1^2 1t_2^6$. Značenie molekulového orbitálu t_2 znamená, že je trojnásobne degenerovaný a môže byť obsadený tromi elektrónovými párami. V súlade s elektrónovou konfiguráciou sa experimentálne registrujú iba 2 ionizačné energie: pri 14,3 a 22,9 eV (obr. 14.15). Obdobnými časticami sú BH_4^- , NH_4^+ , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 a PH_4^+ .



Obr. 14.15. Porovnanie elektrónovej štruktúry molekúl NH_3 a CH_4 .

14.6. DELOKALIZOVANÉ MO

MO vo viacatómových molekulách zahŕňujú kombinácie všetkých atómových orbitálov dávajúcich efektívne prekryvy a sú vo všeobecnosti delokalizované. Osobitný význam majú molekulové orbitály v organických polyénoch a aromatických zlúčeninách (v tzv. konjugovaných systémoch). Opis elektrónovej štruktúry týchto látok nie je možný bez koncepcie delokalizovaných MO.

Pri polokvantitatívnom opise chemickej väzby tvorenej π orbitálmi sa používa *Hückelova metóda*, ktorá je založená na týchto predpokladoch a zjednodušeníach:

- 1) do valenčnej bázy atómových orbitálov sa berie z každého atómu po jednom atómovom orbitále (p_z), ktorý je orientovaný mimo rovinu molekuly;
- 2) do interakcií sa započítavajú iba:
 - a) coulombické integrály H_{AA} (označené ako α);
 - b) rezonančné integrály príľahlých orbitálov H_{AB} (označené ako β);
- 3) prekryvové integrály sa zanedbajú.

Molekula eténu CH_2CH_2 je rovinná (rovina x-y). Na každom atóme uhlíka možno vyčleniť po jednom orbitále p_z , ktorými sa realizuje π väzba. Molekulové orbitály π väzieb sa určia z charakteristickej maticovej rovnice

$$\begin{pmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (14.48)$$

Použitím substitúcie $x = (\alpha - \varepsilon)/\beta$ dostaneme podmienku

$$\det \begin{pmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{pmatrix} = 0 \quad (14.49)$$

ktorej riešením je $x = \pm 1$, a tak (obr. 14.16)

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta \quad (14.50)$$

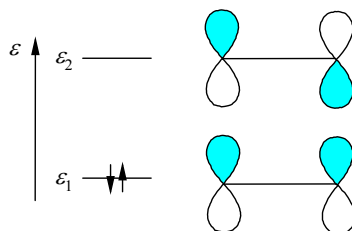
$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta \quad (14.51)$$

Zistili sme, že dva atómové orbitály rovnakej energie poskytujú dva molekulové orbitály rôznej energie. MO nižšej energie ε_1 je obsadený elektrónovým párom. Príslušné molekulové orbitály majú tvar

$$\phi_1 = (1/\sqrt{2})p_{z1} + (1/\sqrt{2})p_{z2} \quad (14.52)$$

$$\phi_2 = (1/\sqrt{2})p_{z1} - (1/\sqrt{2})p_{z2} \quad (14.53)$$

Molekulový orbitál ϕ_1 nemá uzlovú rovinu na spojnici C–C, a teda je väzbový, zatiaľ čo ϕ_2 má jednu uzlovú rovinu kolmú na spojnicu C–C (vlnová funkcia tu mení znamienko), a preto je protiväzbový.



Obr. 14.16. Obsadenie molekulových orbitálov π -typu v molekule eténu.

Butadién $\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2$ je rovinná molekula (rovina x-y) so štvoricou atómových orbitálov p_z orientovaných mimo roviny. Charakteristická rovnica pre výpočet molekulových orbitálov je

$$\det \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} = 0 \quad (14.54)$$

(započítali sa iba interakcie $\beta \rightarrow 1$ priľahlých atómov). Jej riešením sú hodnoty orbitálnych energií ε_i molekulových orbitálov, ako aj koeficienty LCAO c_{iu} tvorby jednotlivých molekulových orbitálov (obr. 14.17):

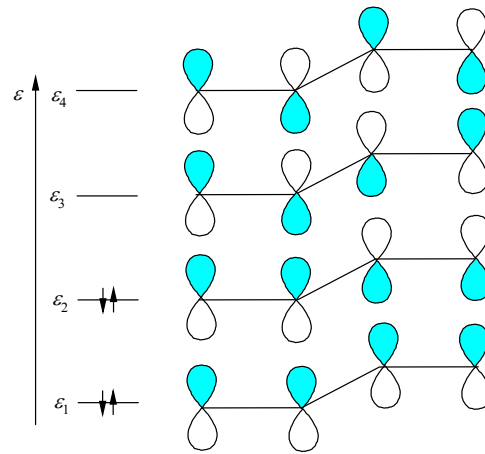
$$\varepsilon_1 = \alpha + 1,618 \beta; \quad \phi_1 = 0,37p_{z1} + 0,60p_{z2} + 0,60p_{z3} + 0,37p_{z4} \quad (14.55)$$

$$\varepsilon_2 = \alpha + 0,618 \beta; \quad \phi_2 = 0,60p_{z1} + 0,37p_{z2} - 0,37p_{z3} - 0,62p_{z4} \quad (14.56)$$

$$\varepsilon_3 = \alpha - 0,618 \beta; \quad \phi_3 = 0,60p_{z1} - 0,37p_{z2} - 0,37p_{z3} + 0,62p_{z4} \quad (14.57)$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - 1,618 \beta; \quad \phi_4 = 0,37p_{z1} - 0,60p_{z2} + 0,60p_{z3} - 0,37p_{z4} \quad (14.58)$$

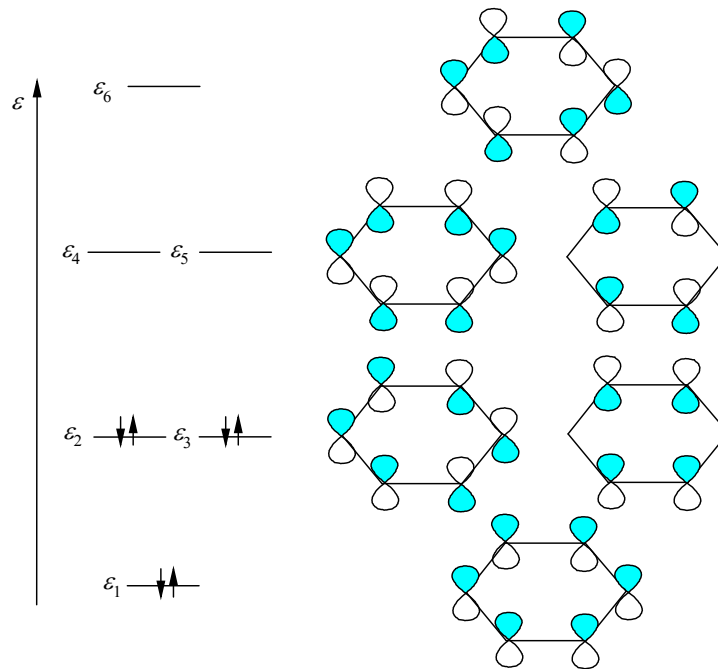
Zo znamienok LCAO koeficientov vidíme, že prvý MO ϕ_1 s najnižšou hodnotou orbitálnej energie ε_1 je väzbový vzhľadom na všetky dvojice C–C (nemá uzlovú rovinu); orbitál ϕ_2 má jednu uzlovú rovinu, orbitál ϕ_3 dve a orbitál ϕ_4 tri uzlové roviny. Posledný je protiväzbový vzhľadom na všetky priľahlé dvojice C–C. Keďže do jednotlivých molekulových orbitálov významne prispievajú všetky atómové orbitály, potom hovoríme, že molekulové orbitály sú *delokalizované*. Zistujeme, že nápis väzbovej situácie pomocou vzorca $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ s jednoduchými a dvojitými väzbami je neadekvátny.

Obr. 14.17. Obsadenie molekulových orbitálov π -typu v molekule butadiénu.

Molekula benzénu C_6H_6 je rovinná, pričom všetky vzdialenosti C–C priľahlých atómov sú rovnaké: $R_{C-C} = 139$ pm, čo ukazuje na prechod medzi jednoduchou a dvojistou väzbou. V molekule máme 6 atómových orbitálov p_z orientovaných mimo rovinu molekuly. Charakteristická rovnica pre výpočet molekulových orbitálov má tvar

$$\det \begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} = 0 \quad (14.59)$$

a poskytuje tieto riešenia:

Obr. 14.18. Obsadenie molekulových orbitálov π v molekule benzénu.

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta, \quad \phi_1 = (1/\sqrt{6})(p_{z1} + p_{z2} + p_{z3} + p_{z4} + p_{z5} + p_{z6}) \quad (14.60)$$

$$\varepsilon_2 = \alpha + \beta, \quad \phi_2 = (1/2)(p_{z2} + p_{z3} - p_{z5} - p_{z6}) \quad (14.61)$$

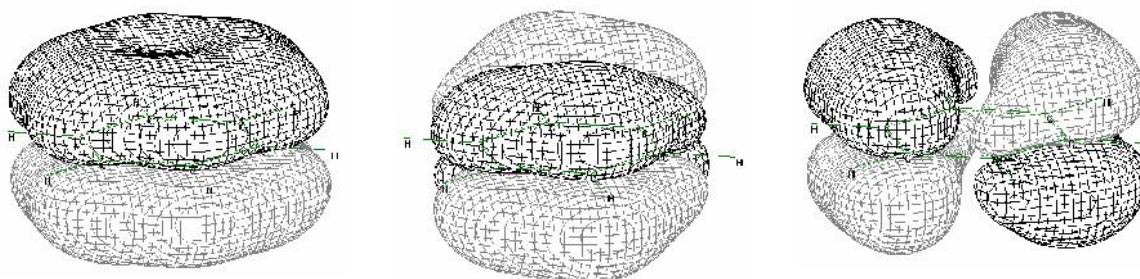
$$\varepsilon_3 = \alpha + \beta, \quad \phi_3 = (1/2\sqrt{3})(2p_{z1} + p_{z2} - p_{z3} - 2p_{z4} - p_{z5} + p_{z6}) \quad (14.62)$$

$$\varepsilon_4 = \alpha - \beta, \quad \phi_4 = (1/2)(p_{z2} - p_{z3} + p_{z5} - p_{z6}) \quad (14.63)$$

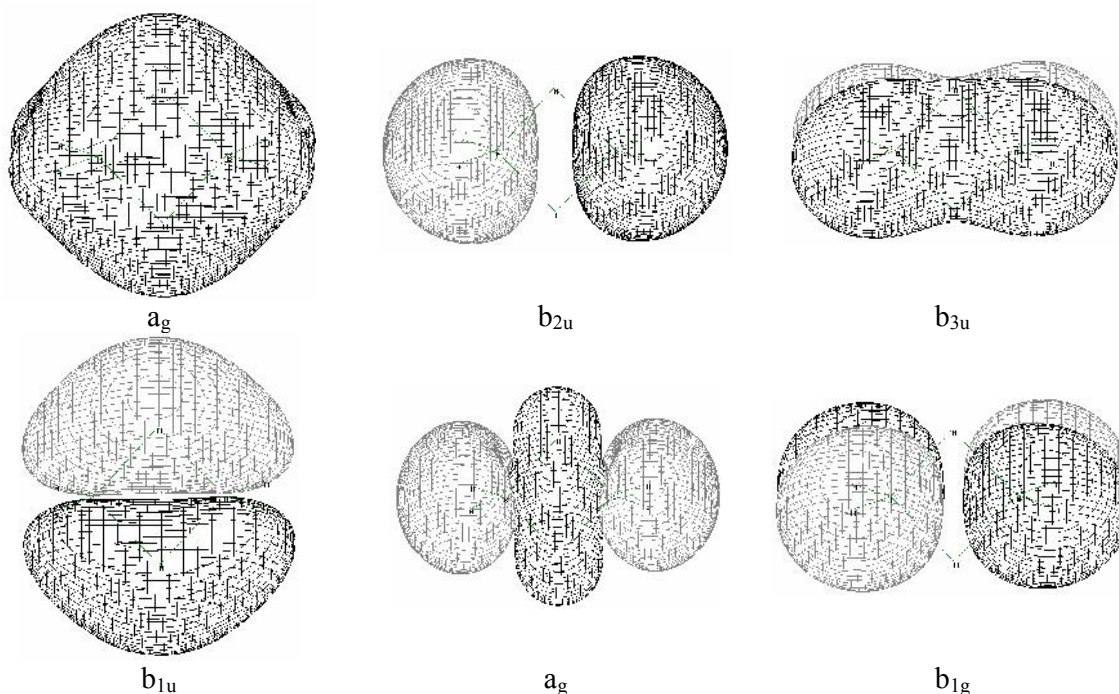
$$\varepsilon_5 = \alpha - \beta, \quad \phi_5 = (1/2\sqrt{3})(2p_{z1} - p_{z2} - p_{z3} + 2p_{z4} - p_{z5} - p_{z6}) \quad (14.64)$$

$$\varepsilon_6 = \alpha - 2\beta, \quad \phi_6 = (1/\sqrt{6})(p_{z1} - p_{z2} + p_{z3} - p_{z4} + p_{z5} - p_{z6}) \quad (14.65)$$

Vidíme, že molekulové orbitály ϕ_2 a ϕ_3 sú dvojnásobne degenerované (majú rovnakú hodnotu orbitálnej energie) a podobne aj ϕ_4 , ϕ_5 . Šesť elektrónov podieľajúcich sa na tvorbe π väzby v molekule benzénu obsadzujú 3 molekulové orbitály, pričom prvý je nedegenerovaný a nasledujúce dva sú dvojnásobne degenerované (obr. 14.18). Preto molekula benzénu bude mať iba dve ionizačné energie od MO π typu: $E_{\text{ion}}(e_{1g}) = 9,3$ a $E_{\text{ion}}(a_{2u}) = 12,2$ eV. (Medzi ne sa však vkladá ionizačná energia z MO tvorených v rovine molekuly). Molekulové orbitály v molekule benzénu sú delokalizované (obr. 14.19).



Obr. 14.19. Pohľad na obsadené delokalizované MO π -typu v molekule benzénu.



Obr. 14.20. Pohľad na obsadené delokalizované MO v molekule diboránu.

Molekula diboránu – B_2H_6 má nerovinnú geometriu s dvoma stredovými väzbami B-H-B kolmými na dve okrajové väzby H-B-H. Jej elektrónová konfigurácia je: $1a_g^2 1b_{2u}^2 1b_{3u}^2 1b_{1u}^2 2a_g^2 1b_{1g}^2$ (značenia MO sú podľa teórie grúp). Pohľad na jej obsadené MO dáva obr. 14.20. Podobnú elektrónovú štruktúru majú aj častice $Be_2H_6^{2-}$, Al_2Cl_6 , Fe_2Cl_6 a i.

Kontrolné otázky

1. Zopakujte si pojmy: (1) disociačná energia, (2) energia väzby, (3) zlomkový náboj, (4) kinetická energia, (5) potenciálna energia.
2. Definujte pojmy: (1) chemická väzba, (2) kovalentný polomer, (3) nepolárna väzba, (4) polárna väzba, (5) ionizačná energia molekuly, (6) elektrónový pár, (7) voľný elektrónový pár, (8) molekulový orbitál, (9) LCAO aproximácia, (10) prekryvový integrál, (11) väzbový stav, (12) protiväzbový stav, (13) elektrónová konfigurácia molekuly, (14) väzbový poriadok, (15) väzbový MO, (16) protiväzbový MO, (17) neväzbový MO, (18) MO σ - a π -typu, (19) efektívny prekryv, (20) neefektívny prekryv.
3. Objasnite: (1) rozdiel medzi chemickou väzbou a medzimolekulovými interakciami, (2) fyzikálnu podstatu chemickej väzby, (3) ako sa mení hustota pravdepodobnosti výskytu elektrónov v molekule H_2 pre väzbový a protiväzbový stav, (4) princíp metódy molekulových orbitálov, (5) postup výpočtu molekulových orbitálov v ióne H_2^+ .
4. Uveďte: (1) typickú hodnotu a jednotku energie chemickej väzby, (2) jednotku kovalentného polomeru, (3) tvrdenie viriálnej teóremy, (4) značenie molekulových orbitálov v molekule H_2 a jej iónoch, (5) vzťah medzi väzbovým poriadkom a pevnosťou väzby v dvojatómových molekulách, (6) vzťah medzi elektrónovou konfiguráciou a geometriou častíc AH_2 , (7) postup konštrukcie π -orbitálov v molekule eténu a benzénu.
5. Znázornite grafom: (1) závislosť energie molekuly AB od medzijadrovej vzdialenosti, (2) zmenu amplitúdy vlnovej funkcie pri tvorbe molekuly H_2 z atómov H , (3) MO diagram častíc H_2^+ , H_2 , H_2^- , He_2 , Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 a F_2 , Ne_2 , O_2^+ , O_2^- , O_2^{2-} , CO a NO , (4) tvar väzbového a protiväzbového MO v molekule H_2 a jej iónoch, (5) závislosť energie častice H_2^+ od medzijadrovej vzdialenosti, (6) tvar MO π_u a π_g a počet uzlových rovín v nich, (7) MO diagram HF , H_2O , NH_3 a CH_4 s uvedením počtu ionizačných energií.
6. Vymenujte: (1) tri charakteristické znaky chemickej väzby, (2) tri pravidlá pre obsadzovanie molekulových orbitálov elektrónmi, (3) tri druhy molekulových orbitálov podľa väzbovosti, (4) dve všeobecné pravidlá konštrukcie MO.

15 CHEMICKÁ VÄZBA A ŠTRUKTÚRA MOLEKÚL

15.1. TEÓRIA LOKALIZOVANÝCH ELEKTRÓNOVÝCH PÁROV

Teória lokalizovaných elektrónových párov slúži na predpoveď geometrie (tvary) molekúl typu AB_n , kde A je stredový atóm a B sú periférne atómy. Nesie označenie teória VSEPR (z angl. „Valence-Shell Electron Pair Repulsion“; R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, 1957).

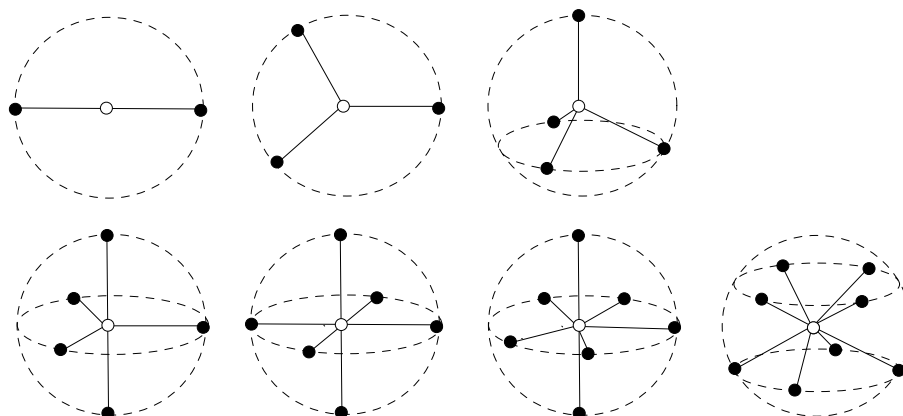
Základným predpokladom tejto teórie je, že valenčné elektróny sa zoskupujú do elektrónových párov, z ktorých časť je situovaná na spojnici jadier (väzbové elektrónové páry) a časť patrí jedinému atómu (voľné elektrónové páry). Elektrónové páry (E) sa navzájom odpudzujú elektrostatickou silou. Výsledkom odpudzovania elektrónových párov je ich ustálenie v takej pozícii, aby boli od seba čo najviac vzdialené. Vo výslednom usporiadaní sú elektrónové páry situované vo vrcholoch mnohostena, ktorý možno vpísať do gule, v strede ktorej je stredový atóm A (tab. 15.1 a obr. 15.1).

Tabuľka 15.1

Usporiadanie elektrónových párov podľa VSEPR

Počet E	Usporiadanie	Príklad
2	lineárne	BeH_2
3	rovnostranný trojuholník	BH_3
4	tetraéder	CH_4
5	trigonálna bipiramída	PF_5
6	oktaéder	SF_6
7	pentagonálna bipiramída	IF_7
8	štvorcová antiprizma	$[PbF_8]^{4-}$

V prípade, že stredový atóm A nemá voľné elektrónové páry, potom všetci väzboví partneri B ležia na spojniciach A–E–B. Tvar molekuly súhlasí s tvarom mnohostena vytvoreného väzbovými elektrónovými pámi stredového atómu. Ak stredový atóm má aj voľné elektrónové páry (ich počet je m), potom niektoré vrcholy mnohostena A–E nemajú na svojom predĺžení väzbového partnera B. Keďže geometriu molekuly charakterizuje rozmiestnenie atómov, potom tvar molekuly AB_n je určitým výsekom z mnohostena AB_nE_m . Ako príklad slúži rad molekúl CH_4 , NH_3 a H_2O , v ktorom je geometria elektrónových párov tetraedrická, pretože okolo stredového atómu je 8 valenčných elektrónov, čo sú 4 elektrónové páry. V uvedenom rade je geometria molekúl tetraéder, trigonálna pyramída a tvar písmena V (zalomený tvar, trojuholník). Pre ostatné prípady uvádza pomenovanie tvaru molekúl tab. 15.2.



Obr. 15.1. Priestorové rozmiestnenie elektrónových párov minimalizujúce ich odpudzovanie.

Tabuľka 15.2

Pomenovanie tvaru molekúl AB_nE_m

AB_2 lineárny	AB_2E trojuholník	AB_2E_2 trojuholník	AB_2E_3 lineárny
AB_3 rovnostranný trojuholník	AB_3E trigonálna pyramída	AB_3E_2 tvar písmena T	
AB_4 tetraéder	AB_4E tvar váh, tvar hojdačky	AB_4E_2 štvorec	
AB_5 pentagonálna bipyramída	AB_5E tetragonálna pyramída		
AB_6 oktaéder	AB_6E pentagonálna pyramída		

Pri určení tvaru molekuly postupujeme nasledovne.

1. Spočítame valenčné elektróny stredového atómu, periférnych atómov a počet elektrónov upravíme podľa náboja častice (napr. $N = 8$ pre NH_4^+).
2. Stanovíme počet elektrónových párov $P = N/2$. V prípade nepárneho počtu elektrónov zostáva jeden nespárený elektrón.
3. Urobíme náčrt molekuly. Na každú spojnicu jadier umiestnime jeden elektrónový pár. Ostatné elektrónové páry rozložíme tak, aby elektronegatívnejší p-prvok nadobudol elektrónový oktet (konfiguráciu vzácneho plynu).
4. Zvyšné elektrónové páry (E) zostávajú na stredovom atóme.
5. Elektrónové páry okolo stredového atómu rozmiestnime do vrcholov mnohostena podľa pravidla ich maximálneho odpudzovania.
6. Pomenovanie tvaru molekuly je podľa výseku zo základného mnohostena AB_nE_m .

Príklad: Určenie tvaru molekuly $TeCl_4$. Molekula má počet valenčných elektrónov daný súčtom $N = 6 + 4 \cdot 7 = 34$ čo dáva 17 elektrónových párov. Tento počet rozdelíme tak, aby periférne atómy Cl spĺňali oktetové pravidlo – teda mali 4 elektrónové páry. Zistíme, že centrálnemu atómu prináleží 5 elektrónových párov: štyri sú zdieľané s atómami Cl a jeden je voľný E. Ide teda o prípad častice AB_4E . Pri tejto situácii je rozdelenie elektrónových párov okolo stredového atómu k vrcholom trigonálnej bipyramídy. Iba štyri vrcholy tohto základného mnohostena sú obsadené atómami Cl a piate miesto je neobsadené: je to miesto v ekvatoriálnej rovine bipyramídy. Tvar molekuly je výsekom z trigonálnej bipyramídy, ktorý nazývame tvar hojdačky (tvar váh).

Mierne odchýlky od tvaru ideálneho mnohostena sa riadia týmito pravidlami.

1. Voľný elektrónový pár je situovaný bližšie k stredovému atómu než väzbový pár. Vzhľadom k nemu sa ostatné väzbové páry odpudzujú viac, a preto budú od neho vzdialenejšie. Prejaví sa to zväčšením uhla $E-A-B$ následkom čoho poklesne väzbový uhol $B-A-B$.
2. Ťažisko väzbového elektrónového páru sa posúva k atómu s väčšou elektronegativitou. Ak periférny atóm B zameníme za atóm X s väčšou elektronegativitou, potom elektrónový pár väzby $A-X$ bude menej odpudzovať väzbové páry $A-B$. Následkom toho poklesne uhol $X-A-B$ a súčasne vzrastie uhol $B-A-B$.
3. Násobná (dvojité, trojitá) väzba je kratšia, a tak ťažiská elektrónových párov sú bližšie k A než pri jednoduchej väzbe. Preto dvojice ($\sigma + \pi$) alebo trojice ($\sigma + 2\pi$) väzieb viac odpudzujú ostatné elektrónové páry. V dôsledku toho uhol $X=A-B$ alebo $X\equiv A-B$ vzrastie a následne uhol $B-A-B$ klesne.

Pri násobných väzbách (napr. v CO_2 , NO_2 , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}), d-prvkoch a f-prvkoch sú uvedené pravidlá menej univerzálne.

Príklad: Geometria častice NH₃ vzhľadom na CH₄, H₂O a NF₃. V molekule NH₃ je väzbový uhol H–N–H = 107,3 °, čo je menej než tetraedrický uhol 109,5 ° v CH₄. Je to dôsledok pravidla 1, pretože odpudzovanie elektrónového páru E–N–H je väčšie. Tento uhol je však väčší, než v molekule H₂O (104,5 °), kde odpudzovanie dvoch voľných elektrónových párov je efektívnejšie. Uvedený uhol H–N–H je väčší než uhol F–N–F v molekule NF₃ (102,1 °). Podľa pravidla 2 je ťažisko väzbového elektrónového páru posunuté smerom k atómu F. Následkom toho je odpudzovanie E–N–F väčšie a uhol väčší než v prípade E–N–H.

Kvantitatívne sa dá teória VSEPR generovať modelom podľa Kepperta (D. L. Keppert, 1982). V tomto modeli sa medzielektrónové odpudzovanie vyjadruje vzťahom

$$V = \sum_A \sum_{B < A} V_{AB} = \sum_A \sum_{B < A} \frac{C_n}{R_{AB}^n} = C_n \frac{X_n}{R^n} \quad (15.1)$$

kde stupeň repulzie n je empirickým parametrom. Do odpudzovania dvoch nábojov vchádza ich vzdialenosť R_{AB} , ktorú možno vyjadriť z trigonometrie v priestore, keď sa použijú polárne súradnice

$$R_{AB}^2 = (r_A - r_B)^2 + 2r_A r_B [1 - \cos \vartheta_A \cos \vartheta_B - \sin \vartheta_A \sin \vartheta_B \cos(\varphi_A - \varphi_B)] \quad (15.2)$$

(stretli sme sa s nimi pri riešení Schrödingerovej rovnice pre atóm vodíka).

15.2. HYBRIDIZÁCIA

Hybridizácia je spôsob konštrukcie ekvivalentných jednocentrových orbitálov so smerovými vlastnosťami. Hybridné orbitály (HO) χ_j utvárame lineárnou kombináciou valenčných atómových orbitálov s rôznym kvantovým číslom l na danom atóme

$$\chi_j = \sum_k^{atóm} a_{jk} \psi_k \quad (15.3)$$

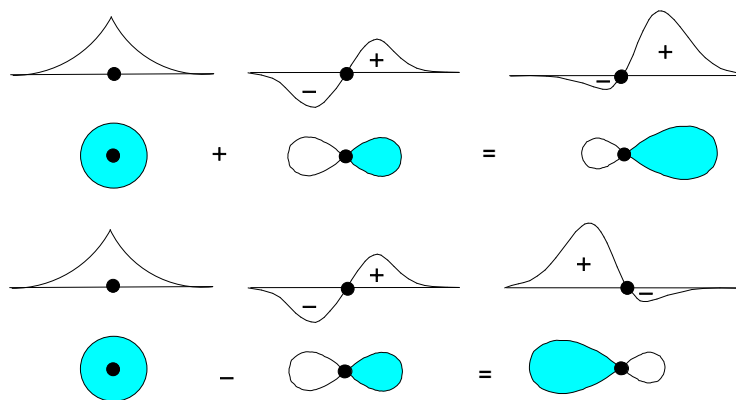
Z valenčných orbitálov s- a p-typu možno utvoriť tri druhy hybridných orbitálov.

Hybridné orbitály typu SP tvoríme lineárnou kombináciou atómového s-orbitálu a jedného p-orbitálu (obr. 15.2):

$$\chi_1(SP) = (s + p_x) / \sqrt{2} \quad (15.4)$$

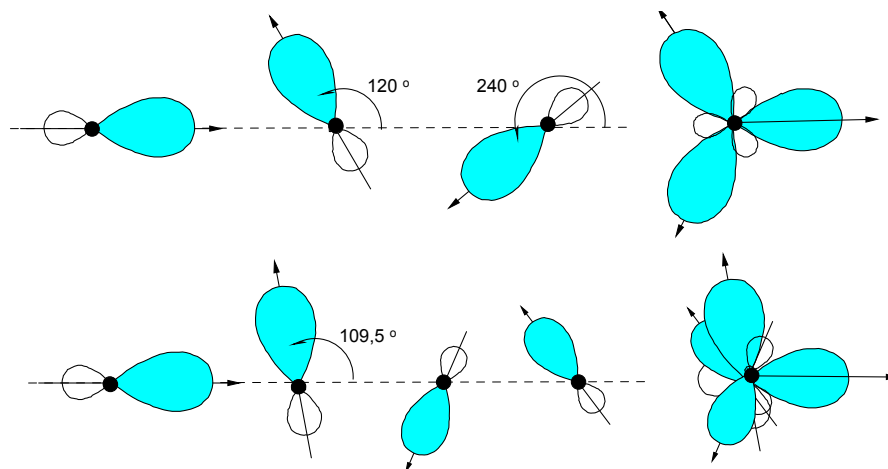
$$\chi_2(SP) = (s - p_x) / \sqrt{2} \quad (15.5)$$

Získané hybridné orbitály majú vlastnosť že ich kladná a záporná časť už nie je ekvivalentná: kladná časť sa zväčšila a záporná sa zmenšila. V dôsledku toho ťažisko hustoty pravdepodobnosti $|\chi|^2$ je situované mimo atómového jadra – hybridné orbitály nadobudli smerovú vlastnosť. Dvojica hybridných orbitálov typu SP leží na priamke (ich smerové vektory zvierajú uhol 180 °). Každý z nich obsahuje 50% s- a 50% p-orbitálu.



Obr. 152. Schéma konštrukcie hybridných orbitálov typu SP.

Hybridné orbitály typu SP^2 tvoríme lineárnou kombináciou atómového s-orbitálu a dvoch p-orbitálov (obr. 15.3). Výsledkom sú tri nové hybridné orbitály, ktoré sú orientované do vrcholov rovnostranného trojuholníka (ich smerové vektory navzájom zvierajú uhol 120°). Každý z nich obsahuje $1/3$ s-orbitálu a $2/3$ p-orbitálu.



Obr. 15.3. Hybridné orbitály typu SP^2 a SP^3 .

Hybridné orbitály typu SP^3 tvoríme lineárnou kombináciou atómového s-orbitálu a troch p-orbitálov (obr. 16.3). Výsledkom sú štyri hybridné orbitály orientované do vrcholov tetraédra (ich smerové vektory navzájom zvierajú uhol $109,5^\circ$). Každý z nich obsahuje $1/4$ s-orbitálu a $3/4$ p-orbitálu.

Prehľad typov hybridizácie je uvedený v tab. 15.3. Poradie orbitálov S-P-D znamená, že sa hybridizujú orbitály tej istej vrstvy (napr. pre atóm síry). Poradie D-S-P vyjadruje, že sa hybridizujú $(n-1)d$ -orbitály s ns - a np -orbitálmi.

Tabuľka 15.3

Prehľad typov hybridizácie

Typ	Použité atómové orbitály	Tvar	Príklady
SP	s, p_x	lineárny	HgCl ₂ , BeF ₂
SP^2	s, p_x , p_y	trojuholník	BF ₃ , SO ₃
SP^3	s, p_x , p_y , p_z	tetraéder	CF ₄ , NH ₃ , H ₂ O
SP^3D	s, p_x , p_y , p_z , d_{z^2}	trigonálna bipyramída	PCl ₅
SP^3D^2	s, p_x , p_y , p_z , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$	oktaéder	SF ₆ , [SiF ₆] ²⁻
D^2SP^3	d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$, s, p_x , p_y , p_z	oktaéder	[PtCl ₆] ²⁻
DSP^2	$d_{x^2-y^2}$, s, p_x , p_y	štvorec	[AuCl ₄] ⁻

Hybridné orbitály boli zavedené ako ekvivalentné jednocentrové vlnové funkcie. V niektorých molekulách (napr. v molekulách s voľnými elektrónovými párami) treba zaviesť neekvivalentné hybridné orbitály. Tieto orbitály sa navzájom líšia pomerným zastúpením atómových s- a p-orbitálov, prípadne d-orbitálov. Vo všeobecnosti platia tieto pravidlá:

1. Hybridný orbitál v systéme B–A–C orientovaný k elektronegatívnejšiemu väzbovému partnerovi C (na väzbe A–C) má väčší podiel atómového p-orbitálu a menší podiel s-orbitálu než hybridný orbitál na väzbe B–A.
2. Hybridný orbitál obsadený voľným elektrónovým párom má zvýšený podiel atómového s-orbitálu.

Zmena podielu atómových s- a p-orbitálov v hybridnom orbitále ovplyvňuje vzájomný uhol hybridných orbitálov. Tento efekt vidieť v rade podľa tab. 15.4. Vzájomný uhol hybridných orbitálov súvisí s väzbovým uhlom B–A–B, nie je však s ním totožný. Minimálny uhol hybridných orbitálov je 90° (ak ide o čisté p-orbitály), kým jestvujú molekuly s väzbovým uhlom menším než 90° (napr. v P_4 alebo cyklopropáne).

Tabuľka 15.4

Typ hybridizácie	SP	SP ²	SP ³	P ³
uhol/ ^o	180	120	109,5	90
% s	50	33,3	25	0

Priklad: Zmena väzbového uhla so zmenou s-charakteru hybridného orbitálu. V molekule NH_3 je väzbový uhol $\theta(H-N-H) = 107,3^\circ$ a v molekule NF_3 je $\theta(F-N-H) = 102,1^\circ$. V molekule NH_3 , podľa pravidla 2, má hybridný orbitál obsadený voľným elektrónovým párom zvýšený obsah s-orbitálu (vyše 25 %), a teda zvyšné tri neekvivalentné SP³ orbitály budú mať menší podiel atómového s-orbitálu (pod 25 %). Preto ich vzájomný uhol bude menší než $109,5^\circ$. V molekule NF_3 , podľa pravidla 1, má hybridný orbitál na väzbe N–F väčší podiel p-orbitálu (vyše 75 %) a menší podiel s-orbitálu (nižšie 25 %) než hybridný orbitál na väzbe N–H. Preto je väzbový uhol $\theta(F-N-F) < \theta(H-N-H)$.

15.3. LOKALIZOVANÉ ORBITÁLY

Viacere experimentálne údaje nasvedčujú, že v mnohých molekulách možno hovoriť o ekvivalentných chemických väzbách, ktoré majú dvojcentrový charakter. Napr. v molekule CH_4 majú všetky štyri väzby C–H rovnakú pevnosť (vyjadrenú rovnakou väzbovou dĺžkou R_{C-H} a rovnakou energiou väzby E_{C-H}), ako aj rovnakú polaritu (vyjadrenú rovnakým zlomkovým nábojom δ^+ na atónoch vodíka). Tieto veličiny súvisia so základným elektrónovým stavom molekuly. Vystáva preto potreba vyjadriť tvorbu lokalizovaných dvojcentrových väzieb náležitým opisom. Metóda molekulových orbitálov sa na tento účel nehodí, pretože molekulové orbitály sú už v zmysle svojej definície viaccentrové – delokalizované. Na druhej strane má molekula CH_4 dve rôzne ionizačné energie (odpovedajúce odtrhnutiu elektrónu z molekulových orbitálov t_2 a a_1), ktoré súvisia s molekulou ako celkom a nemožno ich vzťahovať na niektorú chemickú väzbu. Navyše ionizačné energie sa vzťahujú k dvom rôznym stavom molekuly: základnému a ionizovanému. Pre opis týchto veličín je metóda molekulových orbitálov vhodným prostriedkom.

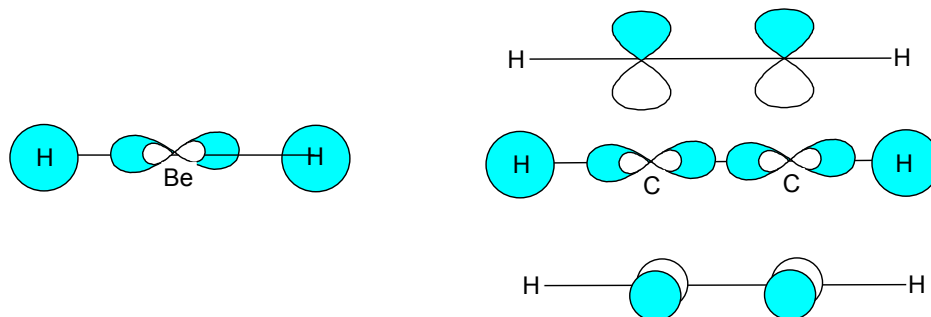
Lokalizované orbitály (LO) sú jednoelektrónové vlnové funkcie, ktorých hustota pravdepodobnosti $|\phi_i|^2$ sa koncentruje do oblasti medzi dvoma jadrmi. Lokalizované orbitály tvoríme lineárnou kombináciou dvoch hybridných orbitálov ležiacich na spojnici dvoch atómov A a B

$$\phi_i^{LO} = c_1\chi_1^A + c_2\chi_2^B \quad (15.6)$$

Čísla c_1 a c_2 sú koeficienty lineárnej kombinácie. Keďže hybridné orbitály majú svoju hustotu pravdepodobnosti orientovanú do smeru väzby, dávajú medzi sebou maximálny kladný prekryv vyjadrený hodnotou prekryvového integrálu $S = \int \chi_1^A \chi_2^B dV$. Sú teda viac spôsobilé na konštrukciu lokalizovaných dvojcentrových orbitálov než čisté atómové orbitály, ktoré nemajú smerové vlastnosti.

V molekule sú lokalizované molekulové orbitály obsadzované elektrónovými párami (dvojicou elektrónov s opačnými spinmi). Majú blízku súvislosť s klasickými chemickými predstavami (napr. Lewisovou koncepciou) o podstate chemickej väzby. Opisujú teda správanie elektrónových párov situovaných na spojnici jadier. Prirodzenou vlastnosťou lokalizovaných orbitálov je, že pomocou nich možno vyjadriť stredné hodnoty fyzikálnych veličín (energia molekuly, dipólový moment, diamagnetická susceptibilita) v tvare aditívnych ekvivalentných príspevkov.

Na niekoľkých príkladoch uvedieme opis väzbovej situácie za použitia lokalizovaných orbitálov.

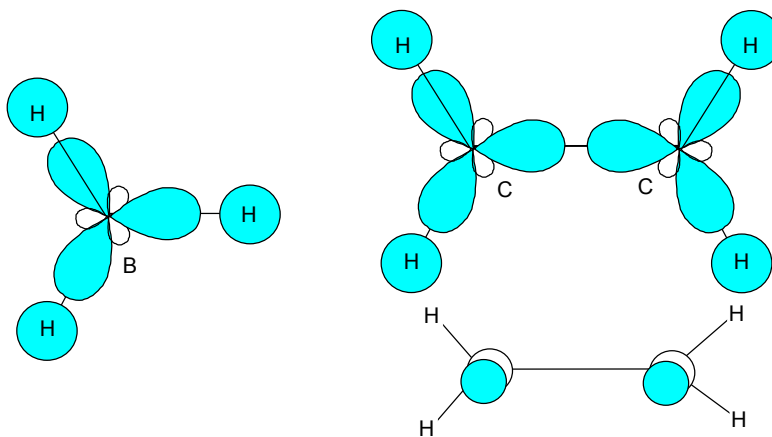


Obr. 15.4. Hybridné orbitály v molekule BeH_2 a C_2H_2 .

1. Molekula BeH_2 má lineárnu geometriu. Na stredovom atóme utvoríme dva hybridné orbitály typu SP, ktorých vzájomný uhol je 180° . Každý hybridný orbitál vytvára prekryvom s $1s$ -orbitálom atómu vodíka lokalizovaný (dvojcentrový) orbitál, ktorý opisuje väzbu $\sigma_{\text{Be-H}}$. Väzbové orbitály obsadíme elektrónovými páriami. Zvyšné valenčné atómové orbitály ($2p_y$ a $2p_z$) atómu Be sa na väzbe nezúčastňujú (obr. 15.4).

2. V lineárnej molekule etínu C_2H_2 utvoríme na každom atóme uhlíka po dva hybridné orbitály typu SP. Dvojica hybridných orbitálov orientovaných proti sebe z dvoch atómov uhlíka sa použije na konštrukciu lokalizovaného orbitálu, ktorý opisuje väzbu $\sigma_{\text{C-C}}$. Hybridný orbitál atómu C orientovaný smerom k atómu H vytvára prekryvom s $1s$ -orbitálom atómu H lokalizovaný orbitál, ktorý reprezentuje väzbu $\sigma_{\text{C-H}}$. Táto situácia sa opakuje aj na druhej väzbe $\sigma_{\text{C-H}}$. Zatiaľ nepoužité atómové orbitály p_y atómov uhlíka svojim bočným prekryvom vytvárajú lokalizovaný π -orbitál, ktorý reprezentuje väzbu $\pi_{\text{C-C}}$. Analogicky sa utvorí druhá π -väzba, bočným prekryvom atómových orbitálov p_z atómov uhlíka. Získané väzbové molekulové orbitály obsadíme elektrónovými páriami, takže v molekule C_2H_2 budú väzby $\sigma_{\text{C-C}}$, $\pi_{\text{C-C}}$ ($2\times$) a $\sigma_{\text{C-H}}$ ($2\times$).

3. Molekula BH_3 má geometriu rovnostranného trojuholníka. Preto na stredovom atóme utvoríme tri hybridné orbitály typu SP^2 . Každý z nich vytvára prekryvom s $1s$ -orbitálmi atómu vodíka lokalizovaný orbitál opisujúci väzbu $\sigma_{\text{B-H}}$. Tieto väzbové orbitály obsadíme elektrónovými páriami. Zvyšný p_z -orbitál atómu B sa na väzbe nezúčastňuje (obr. 15.5).



Obr. 15.5. Hybridné orbitály v molekule BH_3 a C_2H_4 .

4. Molekula eténu C_2H_4 má rovinnú geometriu s uhlom H–C–C približne 120° . Na každom atóme uhlíka utvoríme tri hybridné orbitály typu SP^2 , ktoré smerujú do vrcholov trojuholníka. Dvojica hybridných orbitálov z dvoch rôznych atómov uhlíka, orientovaná proti sebe, vytvára lokalizovaný orbitál, ktorý reprezentuje väzbu σ_{C-C} . Hybridné orbitály atómov C orientované smerom k atómom H vytvárajú lokalizované orbitály opisujúce väzby σ_{C-H} . Zvyšné atómové orbitály p_z bočným prekryvom vytvárajú lokalizovaný orbitál π -typu, ktorý opisuje väzbu π_{C-C} . Získané väzbové lokalizované orbitály obsadíme elektrónovými párami, takže v molekule C_2H_4 budú väzby σ_{C-C} , π_{C-C} a σ_{C-H} (4×).

5. V tetraedrickej molekule CH_4 na stredovom atóme uhlíka utvoríme štyri hybridné orbitály typu SP^3 , ktoré smerujú do vrcholov tetraédra. Každý hybridný orbitál vytvára prekryvom s 1s-orbitálom vodíka lokalizovaný orbitál, ktorý opisuje väzbu σ_{C-H} (4×).

Ak chceme zladit' opis vlastností molekúl podľa teórie molekulových orbitálov s teóriou lokalizovaných orbitálov treba pripomenúť, že koncepcia lokalizovaných orbitálov je použiteľná iba pre základný elektrónový stav molekuly. Celý proces konštrukcie vlnovej funkcie molekuly rekapitulujeme nasledovne.

1) V koncepcii MO sa z atómových orbitálov utvárajú prostredníctvom lineárnej kombinácie molekulové orbitály, teda

$$\phi_i^{MO} = \sum_k^{\text{všetky atómy}} c_{ik} \psi_k^{AO} \quad (15.7)$$

Následne sa do elektrónovej konfigurácie vyberú molekulové orbitály s najnižšou energiou obsadené v súlade s Pauliho princípom a Hundovým pravidlom. Z nich sa konštruuje mnohoelektrónová vlnová funkcia molekuly v tvare súčinu (správnejšie antisymetrizovaného súčinu) obsadených molekulových orbitálov

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = (\phi_1^{MO})^\uparrow \cdot (\phi_1^{MO})^\downarrow \cdot \dots \cdot (\phi_{n/2}^{MO})^\uparrow \cdot (\phi_{n/2}^{MO})^\downarrow \quad (15.8)$$

2) V koncepcii LO sa z atómových orbitálov osobitne na každom atóme utvoria najprv hybridné orbitály

$$\chi_j^{HO} = \sum_k^{\text{atóm}} a_{jk} \psi_k^{AO} \quad (15.9)$$

Potom lineárnou kombináciou páru hybridných orbitálov smerovaných proti sebe sa tvoria LO, teda

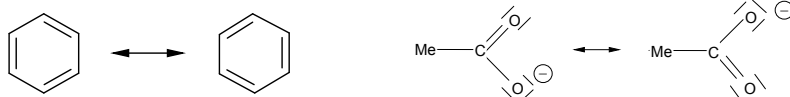
$$\phi_i^{LO} = c_1 \chi_1^A + c_2 \chi_2^B \quad (15.10)$$

Nakoniec sa z obsadených LO sa utvorí mnohoelektrónová vlnová funkcia v tvare súčinu (antisymetrizovaného súčinu)

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = (\phi_1^{LO})^\uparrow \cdot (\phi_1^{LO})^\downarrow \cdot \dots \cdot (\phi_{n/2}^{LO})^\uparrow \cdot (\phi_{n/2}^{LO})^\downarrow \quad (15.11)$$

Výsledná vlnová funkcia je pre základný stav molekuly identická (skoro identická) s takou, ktorá sa získa z molekulových orbitálov.

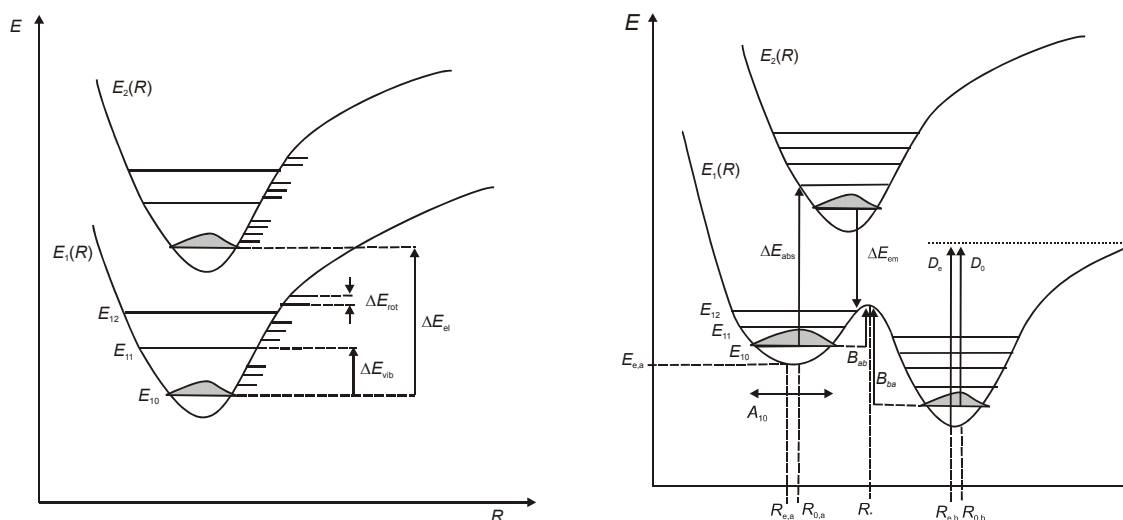
Koncepcia hybridizácie je frekventovaná pri opise väzbových vlastností mnohých nearomatických organických molekúl: molekula sa buduje zo štruktúrnych a elektrónových jednotiek (blokov) s hybridizáciou SP^3 , SP^2 , prípadne SP . Pri aromatických zlúčeninách je koncepcia lokalizovaných väzieb nevhodná. Napr. v molekule benzénu nevystačíme s jedným Kékuleho vzorcom (6σ - a 3π -väzby), ale treba uvažovať tzv. *rezonanciu* aspoň dvoch Kékuleho vzorcov (prípadne ďalších Dewarových štruktúr)



Analogický problém nastane napr. pri opise karboxylátov. Problém výberu najvhodnejšieho elektrónového štruktúrneho vzorca, ako aj umelo zavedený pojem rezonancie odpadnú, ak sa používa univerzálnejšia teória molekulových orbitálov.

15.4. CHEMICKÁ ŠTRUKTÚRA

Pri vzniku molekuly z izolovaných atómov sa atómové jadrá ustália na určitej pozícii, ktorá odpovedá minimu celkovej energie molekuly. Pri zobrazení takejto funkcie pri približovaní atómov energia molekuly pozvoľne klesá a keď dosiahne minimum, potom prudko stúpa (obr. 15.6). Poloha minima energie (hodnota geometrických parametrov) vyjadruje rovnovážnu geometriu molekuly. V chémii je bezprostrednejšie vyjadrovať vzájomné pozície atómových jadier prostredníctvom väzbových súradníc – väzbových vzdialeností A–B, väzbových uhlov A–B–C a dihedrálnych uhlov A–B–C–D (uhla polroviny D–C–B vzhľadom k polrovine C–B–A).



Obr. 15.6. Energia molekuly v závislosti od medzijadrovej vzdialenosti.

Rozdiel energie základného stavu molekuly E_0 a energie fragmentov vzniknutých disociáciou (homolytickým štiepením) určitej väzby dáva disociačnú energiu D_0 . Ak na krivke závislosti celkovej energie častice od geometrie sa nachádza viacej miním, tieto minimá odpovedajú rozličným štruktúrnym formám tej istej látky – *izomérom*. Niekedy sa izomérmie formy bližšie špecifikujú ako konformácie, tautomérne formy a pod. Minimá sú navzájom oddelené lokálnymi maximami (sedlovými bodmi), ktoré znamenajú stav aktivovaného komplexu pri prechode od jednej štruktúrnej formy k inej.

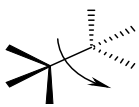
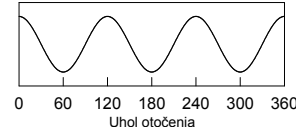

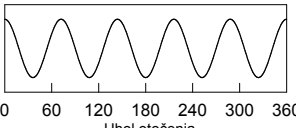
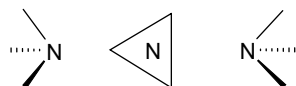

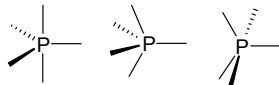
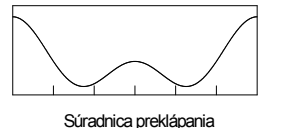
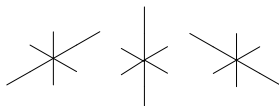
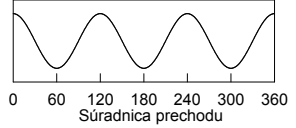
Väčšina molekúl má rigídnu štruktúru: atómové jadrá kmitajú (vibrujú) okolo určitej rovnovážnej polohy, takže sa s veľkou pravdepodobnosťou nachádzajú v malej, dobre vymedzenej oblasti priestoru. Takáto oblasť sa v trojrozmernom priestore ohraničuje istým elipsoidom (gulou deformovanou do troch smerov). Vibrácie atómov, prípadne atómových skupín, nemenia základný tvar molekuly – jej symetriu. Energiu vibrácie molekuly treba pripočítať k energii elektrónového pohybu. Energia vibračného pohybu je tiež kvantovaná – mení sa iba po diskretných dávkach (vibračných kvantách). Vibračný pohyb prispieva k celkovej energii častice aj pri nulovej teplote a pri zvyšovaní teploty sa vibračná energia zvyšuje.

Pokiaľ je látka v plynnom alebo v kvapalnom stave, jej molekuly konajú aj *rotačný pohyb* – rotáciu okolo troch rotačných osí molekuly. Tento pohyb charakterizuje rotačná energia, ktorá je taktiež kvantovaná. Na energetické hladiny molekúl teraz nazeráme takto: molekula sa môže nachádzať v rôznych elektrónových stavoch, ktoré určujú jej rovnovážnu geometriu. V danom elektrónovom stave sa molekula môže nachádzať v rôznych vibračných stavoch a v danom vibračnom stave sa môže nachádzať v rôznych rotačných stavoch.

Popri rigidných molekulách poznáme aj nerigidne molekuly: tieto molekuly vykonávajú vnútorné pohyby, ktorými sa mení ich geometria v čase od jednej štruktúrnej formy k inej. Tento prechod je vnútornou vlastnosťou molekuly a nie je vyvolaný vonkajšími vplyvmi alebo asistenciou iných častíc. Niekoľko príkladov nerigidných molekúl uvádza tab. 15.5. Najznámejším prípadom nerigidného správania sa je *inverzia* pyramídálnej štruktúry molekuly NH_3 : molekula koná periodické preklápanie svojej pyramídálnej štruktúry cez prechodný stav rovinného trojuholníka. Iným príkladom je prechod molekuly PF_5 od štruktúry trigonálnej bipyramídy k identickej geometrii cez prechodný stav tetragonálnej pyramídy (tzv. *Berryho pseudorotácia*).

Tabuľka 15.5

Niektoré nerigidne molekuly

Druh nerigidity	Príklad	Zmena geometrie	Zmena energie
Rotácia metylskupiny	Etán, CH_3CH_3	zACLONENÝ KONFORMÉR – ZABRZDENÝ KONFORMÉR 	
Rotácia kruhu	Ferocén, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$	zACLONENÝ KONFORMÉR – ZABRZDENÝ KONFORMÉR 	
Inverzia pyramídy	NH_3 , PH_3	pyramída – trojuholník – pyramída 	
Berryho pseudorotácia	PF_5 , $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	trigonálna bipyramída – tetragonálna pyramída – trigonálna bipyramída 	
Efekt Jahn-Tellera	$[\text{CuCl}_6]^{4-}$ $[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]^{4-}$	predĺžená bipyramída – oktaéder – predĺžená bipyramída 	

Niektoré látky sa vyskytujú súčasne vo viacerých štruktúrnych formách – *tautoméroch*, ktoré sú zvyčajne vo vzájomnej rovnováhe. Napr. pre kyselinu dusitú a hydroxylamín píšeme



Kontrolné otázky

1. Zopakujte si pojmy: (1) elektrónový pár, (2) voľný elektrónový pár.
2. Definujte pojmy: (1) hybridizácia, (2) hybridný orbitál, (3) neekvivalentné hybridné orbitály, (4) lokalizovaný orbitál, (5) rigidná štruktúra, (6) izomér, (7) nerigidná molekula
3. Objasnite: (1) princíp teórie lokalizovaných elektrónových párov (VSEPR), (2) odchýlky od ideálneho tvaru v teórii VSEPR, (3) smerové vlastnosti hybridných orbitálov, (4) postup konštrukcie lokalizovaných orbitálov, (5) podstatu koncepcie molekulovej štruktúry.
4. Uveďte: (1) tvar častíc BeH_2 , BH_3 , CH_4 , PF_5 , SF_6 , IF_7 , NH_3 , ClF_3 , SF_4 , SF_2 , TeCl_4 , XeF_4 podľa teórie VSEPR, (2) typ hybridizácie v molekulách BeF_2 , BF_3 , CF_4 , PF_5 a SF_6 , (3) konštrukciu lokalizovaných orbitálov v molekulách BeH_2 , C_2H_2 , BH_3 , C_2H_4 , CH_4 , C_2H_6 , (4) dva príklady nerigidných molekúl.
5. Znázornite grafom: (1) priestorové rozmiestnenie elektrónových párov minimalizujúce ich odpudzovanie, (2) tvorbu hybridných orbitálov SP typu, (3) tvar hybridných orbitálov, (4) závislosť energie molekuly od geometrie.
6. Vymenujte: (1) druhy koordinačných polyédrov v molekulách typu AB_n , (2) druhy hybridizácie.

16 CHEMICKÁ VÄZBA V TUHÝCH LÁTKACH

16.1. IÓNOVÁ VÄZBA

Mnohé tuhé látky sú iónové zlúčeniny, ktoré pozostávajú z iónov – katiónov a aniónov. Tieto jedno- alebo viacatómové jednotky predstavujú dobre definované útvary schopné aj samostatnej existencie (napr. v roztoku alebo v tavenine). Preto každá iónová častica je opísaná svojou vlnovou funkciou a má svoju charakteristickú elektrónovú konfiguráciu (v prípade atómových iónov vyjadrenú obsadením atómových orbitálov, v prípade molekulových iónov vyjadrenú obsadením molekulových orbitálov elektrónmi). Preto navonok ióny neprejavujú charakteristické črty kovalentnej väzby, ale správajú sa akoby (pružné) gule nesúce elektrický náboj. Napr. na častice NH_4^+ a SO_4^{2-} možno nazerať ako na elektricky nabitú guľovité útvary.

Iónová väzba vyjadruje príťažlivé elektrostatické interakcie v tuhej látke pozostávajúcej z iónov. Vzájomné pôsobenie iónov v tuhej látke sa odlišuje od typickej kovalentnej väzby najmä v týmito vlastnosťami:

1. nezávisí od kvality atómov,
2. nemá smerový charakter,
3. nemá násobný charakter.

Energiu iónovej väzby vyjadruje *mriežková energia* alebo *mriežková entalpia*. Pre potenciálnu energiu interakcie dvoch iónov platí vzťah vyplývajúci z Coulombovho zákona

$$V_{12} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{z_1 z_2}{r_{12}} \quad (16.1)$$

kde r_{12} je vzdialenosť iónov, z_1 (z_2) sú nábojové čísla (náboje iónov v jednotkách elementárneho náboja e); $z_1 > 0$ pre katión a $z_2 < 0$ pre anión. Celková elektrostatická energia interakcie iónov v tuhej látke je vyjadrená súčtom

$$V_M = \sum_i \sum_{j < i} V_{ij} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \sum_i \sum_{j < i} \frac{z_i z_j}{r_{ij}} \quad (16.2)$$

kde sumácia prebieha cez všetky páry iónov. Polohy iónov v tuhej látke sú fixované v uzloch kryštálovej mriežky, a tak ľubovoľnú vzdialenosť iónov r_{ij} možno vyjadriť ako násobok niektorého parametra základnej bunky kryštálu, napr. $r_{ij} = k \cdot r_0$. Túto vlastnosť možno využiť na vykonanie sumácie, ktorá sa prevedie sa sčítateľný číselný rad dávajúci určitú konštantu.

Tabuľka 16.1

Madelungova konštanta pre niektoré štruktúry

Typ	Štruktúra (názov)	A_M	Príklady
AB	NaCl (halit)	1,748	MgO, PbS
	CsCl	1,763	NH_4Cl , TiCl
	ZnS (sfalerit)	1,638	CuCl, HgS
AB ₂	ZnS (wurtzit)	1,641	ZnO, NH_4F
	CaF ₂ (fluorit)	2,519	SrCl_2 , CeO ₂
	TiO ₂ (rutil)	2,385	MnO ₂ , NiF ₂
A ₂ B	β -SiO ₂ (kremeň)	2,201	
	Cu ₂ O (kuprit)	2,221	
A ₂ B ₃	Al ₂ O ₃ (korund)	4,040	

Madelungova konštanta, A_M , predstavuje geometrický faktor elektrostatickej energie v iónovom kryštále a vchádza do vzťahu pre *Madelungovu energiu*

$$V_M = A_M \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{z_1 z_2}{r_0} \quad (16.3)$$

Hodnota A_M závisí iba od typu štruktúry tuhej látky (tab. 16.1) a vyjadruje stupeň stesnenia štruktúry. Rovnaká je napr. pre NaCl (typicky iónová látka) a MgO (látka s polárnymi kovalentnými väzbami).

Příklad: Výpočet Madelungovej konštanty pre NaCl. V kryštálovej štruktúre NaCl je každý ión Na^+ obklopený 6 iónmi Cl^- vo vzdialenosti $r_0 = 282$ pm a naopak každý ión Cl^- je obklopený 6 iónmi Na^+ . Pre referenčný ión Na^+ môžeme započítať tieto interakcie

s iónmi	počet	vzdialenosť
Cl^-	6	r_0
Na^+	12	$r_0\sqrt{2}$
Cl^-	8	$r_0\sqrt{3}$
Na^+	12	$r_0\sqrt{4}$

atď. Potom elektrostatická interakčná energia je

$$V_M = - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left(\frac{6}{r_0} - \frac{12}{\sqrt{2}r_0} + \frac{8}{\sqrt{3}r_0} - \frac{12}{\sqrt{4}r_0} + \dots \right) \quad (16.4)$$

Súčet pomaly konvergujúceho radu dáva Madelungovu konštantu

$$A_M = \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{12}{\sqrt{4}} + \dots \right) \quad (16.5)$$

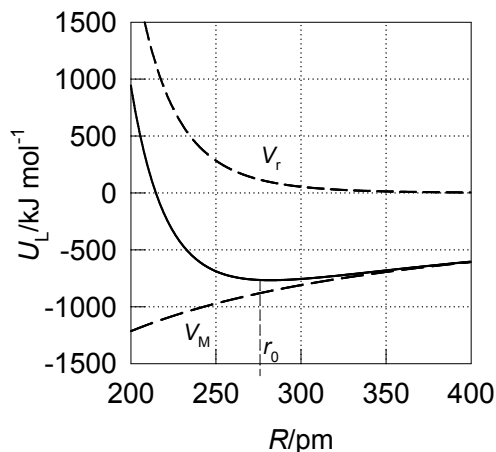
Madelungova energia poskytuje znižovanie energie kryštálu pri skracovaní medziiónových kontaktov, ktoré by však pri malých vzdialenostiach pokračovalo k neprípustne nízkym hodnotám. Preto pri krátkych vzdialenostiach sa musí prejaviť ďalší faktor odpudivého charakteru, ktorý sa uplatňuje vtedy, keď elektrónové obaly iónov sa začnú významne prekrývať. Zvyčajný tvar odpudivého potenciálu je (*Bornov-Mayerov potenciál*)

$$V_r = be^{-r/c} \quad (16.6)$$

kde b a c sú určité konštanty. Konštanta b sa dá určiť z rovnovážnej vzdialenosti medzi iónmi a konštanta c z merania koeficientu stlačiteľnosti tuhej látky. Pre väčšinu kryštálov je $c \approx 30$ pm. *Mriežková energia* U_L sa dá teoreticky vypočítať zložením príťažlivého a odpudivého potenciálu

$$U_L = V_M + V_r + \Delta \quad (16.7)$$

kde Δ je súčet niektorých korekcií na reálne správanie kryštálu. Priebeh príspevkov k mriežkovej energii vyjadruje obr. 16.1 odkiaľ vidieť, že mriežková energia prechádza minimom pri rovnovážnej vzdialenosti iónov r_0 .



Obr. 16.1. Závislosť mriežkovej energie iónového kryštálu od vzdialenosti iónov.

17.2. VLASTNOSTI IÓNOV

Iónový polomer, r_i , je empiricky zistená veličina, ktorá vyjadruje veľkosť iónu. Vyjadruje sa v dĺžkových jednotkách (zvyčajne v pm). Iónové polomery (pre katión r_i^+ , pre anión r_i^-) sa vyčísľujú tak, aby čo najlepšie reprodukovali medzijadrové vzdialenosti r_{AB} v iónových zlúčeninách

$$r_{AB} = r_i^+ + r_i^- \quad (16.8)$$

Existuje viacero publikovaných súborov iónových polomerov (podľa Goldschmidta, Arhensa, Zachariasena, Paulinga a iných). Niektoré hodnoty sú zhromaždené v tab. 16.2. Hodnoty iónových polomerov sa zvyčajne vzťahujú ku koordinačnému číslu $N = 6$ a pri aplikácii na iné koordinačné čísla ich treba preškálovať, napr.

$$r_i(N=4) = 0,94 r_i(N=6) \quad (16.9)$$

$$r_i(N=8) = 1,08 r_i(N=6) \quad (16.10)$$

$$r_i(N=12) = 1,12 r_i(N=6) \quad (16.11)$$

Tabuľka 16.2

Iónové polomery (pm) pre niektoré katióny (podľa Arhensa) a anióny (podľa Goldschmidta).

						H ⁻ , 154
Li ⁺ , 68	Be ²⁺ , 35	B ³⁺ , 23			O ²⁻ , 132	F ⁻ , 133
Na ⁺ , 97	Mg ²⁺ , 66	Al ³⁺ , 51	Si ⁴⁺ , 42	P ⁵⁺ , 35	S ²⁻ , 174	Cl ⁻ , 181
K ⁺ , 133	Ca ²⁺ , 99	Ga ³⁺ , 62	Ge ⁴⁺ , 53	As ⁵⁺ , 43	Se ²⁻ , 191	Br ⁻ , 196
Rb ⁺ , 147	Sr ²⁺ , 112	In ³⁺ , 81	Sn ⁴⁺ , 71	Sb ⁵⁺ , 62	Te ²⁻ , 211	I ⁻ , 220
Cs ⁺ , 167	Ba ²⁺ , 134	Tl ³⁺ , 95	Pb ⁴⁺ , 84	Bi ⁵⁺ , 74		
		Tl ⁺ , 147	Pb ²⁺ , 120	Bi ³⁺ , 96		
pre 3d-prvky						
Sc ³⁺ , 81	Ti ³⁺ , 76	V ³⁺ , 74	Cr ³⁺ , 63	Mn ³⁺ , 66	Fe ³⁺ , 64	Co ³⁺ , 63
	Ti ²⁺ , 80	V ²⁺ , 88	Cr ²⁺ , 83	Mn ²⁺ , 80	Fe ²⁺ , 74	Co ²⁺ , 72
Ni ²⁺ , 69	Cu ²⁺ , 72	Zn ²⁺ , 74				
pre 4f-prvky						
Ce ³⁺ , 107	Pr ³⁺ , 106	Nd ³⁺ , 104	Pm ³⁺ , 106	Sm ³⁺ , 100	Eu ³⁺ , 98	Gd ³⁺ , 97
Tb ³⁺ , 93	Dy ³⁺ , 92	Ho ³⁺ , 91	Er ³⁺ , 89	Tm ³⁺ , 87	Yb ³⁺ , 86	Lu ³⁺ , 85

Iónové polomery vykazujú určité systematické trendy, ktoré sú známe ako tri Fajansove pravidlá:

1. pre izoelektrónové ióny sa ich polomer znižuje so zväčšovaním kladného náboja; napr. $r_i(\text{F}^-) > r_i(\text{Na}^+) > r_i(\text{Mg}^{2+})$,
2. pre katióny toho istého prvku sa ich polomer znižuje so zväčšovaním kladného náboja; napr. $r_i(\text{Fe}^{2+}) > r_i(\text{Fe}^{3+})$,
3. pre katióny d-prvkov a f-prvkov s rovnakým nábojom sa ich polomer znižuje so zväčšovaním protónového čísla prvku; napr. $r_i(\text{Ti}^{3+}) > r_i(\text{V}^{3+}) > r_i(\text{Cr}^{3+})$.

Tvorba iónov sleduje nasledovné vzťahy.

1. Pri s-prvkoch sa tvoria katióny M^+ a M^{2+} s konfiguráciou najbližšieho nižšieho vzácneho plynu.
2. Pri p-prvkoch z počiatku skupín sa môžu tvoriť ióny M^{3+} . Tvorba iónov M^{4+} a M^{5+} je už nepravdepodobná a zvyčajne sa jedná o zlúčeniny iba s formálnym oxidačným číslom E^{IV} a E^{V} .
3. Pri p-prvkoch z konca skupín sa tvoria anióny X^- a X^{2-} s konfiguráciou najbližšieho vyššieho vzácneho plynu. Tvorba aniónov X^{3-} a X^{4-} je značne nepravdepodobná.
4. Pri 3d-prvkoch z počiatku radu sa typicky tvoria katióny M^{3+} a z konca radu typicky M^{2+} .

- Pri 4d- a 5d-prvkoch je tvorba katiónov omnoho pestrejšia.
- Pri 4f-prvkoch sa preferenčne tvoria ióny M^{3+} . Výnimku tvoria Ce^{4+} , Tb^{4+} , Eu^{2+} a Yb^{2+} s neobsadenou, napoly obsadenou, alebo celkom obsadenou vrstvou 4f. Existujú aj homonukleárne viacatómové ióny, ako sú Hg_2^{2+} , Ga_2^{4+} , C_2^{2-} (acetylid), N_3^- (azid), O_2^- (hyperoxid), O_2^{2-} (peroxid), O_3^- (ozonid), S_n^{2-} (polysulfid), I_3^- (trijodid) a i.

Deformovateľnosť iónu vyjadruje schopnosť elektrónového obalu častice podvoliť sa účinku vonkajšieho elektrostatického poľa. Zvyčajne ide o elektrostatický účinok malého katiónu na objemnejší anión: časť elektrónového obalu iónu sa priťahuje ku kladnému elektrickému pólu v dôsledku čoho sa tvar iónu odchyľuje od guľovitého útvaru. Deformovateľnosť častice sa dá kvantitatívne vyjadriť veličinou *elektrickej polarizovateľnosti* α (pozri ďalej).

Deformovateľnosť iónov závisí od ich náboja a objemu (t.j. od iónového polomeru). Riadi sa týmito trendmi:

- deformovateľnosť aniónov stúpa s hodnotou ich záporného náboja; napr. rastie v rade Cl^- , S^{2-} , P^{3-} ,
- deformovateľnosť katiónov klesá so zväčšovaním ich kladného náboja; napr. klesá v rade Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} ,
- deformovateľnosť iónov rovnakého náboja rastie s ich objemom (s iónovým polomerom); napr. rastie v rade K^+ , Rb^+ , Cs^+ alebo v rade O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} ,
- pri rovnakom náboji aj objeme deformovateľnosť iónu s 18-elektrónovou konfiguráciou alebo s neúplne zaplnenou valenčnou vrstvou je väčšia než iónu s konfiguráciou vzácneho plynu; napr. väčšia je pre Hg^{2+} než pre Sr^{2+} ,
- najmenšiu deformovateľnosť majú malé katióny s veľkým nábojom, ako sú Be^{2+} a Al^{3+} .

Polarizačný účinok katiónu na anión je vyjadrením priťahovania valenčných elektrónov aniónu katiónom, a tak schopnosti deformovať elektrónový obal aniónu. Stúpa s intenzitou elektrického poľa katiónu, teda čím je náboj katiónu väčší a jeho objem menší.

- Najväčší polarizačný účinok majú katióny s elektrónovou konfiguráciou $1s^2$ (Li^+ a Be^{2+}), s 18-elektrónovou konfiguráciou $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$ (teda Ag^+ a Zn^{2+}) a s elektrónovou konfiguráciou inertného elektrónového páru $[Xe]6s^2$ (Tl^+ a Pb^{2+}).
- Menší polarizačný účinok majú ióny 3d-prvkov s otvorenou elektrónovou d-vrstvou (Cr^{3+} a Fe^{2+}).
- Najmenší je pri iónoch s elektrónovou konfiguráciou vzácnych plynov (K^+ , Ca^{2+}).

Polarizačný účinok aniónu na katión je spravidla veľmi malý. Prejavuje sa len v prípade pôsobenia malého aniónu (F^- , O^{2-}) na objemný ľahko deformovateľný katión (Ag^+ , Hg^{2+}).

16.3. KOVOVÁ VÄZBA

Kovy sa v tuhom skupenstve vyznačujú viacerými charakteristickými vlastnosťami, ktoré ich odlišujú od nekovov. Sú to: kovový lesk, kujnosť, ťažnosť, vedenie tepla a vedenie elektrického prúdu. Charakteristické vlastnosti kovov sú podmienené osobitným druhom chemickej väzby, ktorá dáva predpoklad vysokej mobility elektrónov.

Kovová väzba sa vytvára pri tesnom usporiadaní atómov s nízkou hodnotou elektronegativity. Vyznačuje sa nasledovnými vlastnosťami:

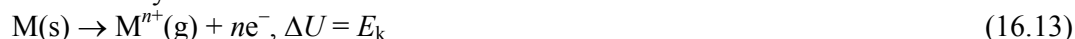
- je trojrozmerné delokalizovaná,
- nemá smerový charakter,
- nemá násobný charakter,
- uplatňujú sa vysoké koordinačné čísla atómov (12, 8+6).

Pevnosť kovovej väzby vyjadrujú tieto veličiny:

1. **atomizačná entalpia** $\Delta_{\text{at}}H^\ominus$, ktorá predstavuje teplo dodané za štandardných podmienok kovu, aby sa premenil na izolované atómy v plynnom skupenstve



2. **kohézna energia** E_k – práca potrebná na rozloženie kovu na voľné katióny (atómové zvyšky) a voľné elektróny



Kohézna energia je teda súčtom atomizačnej entalpie a ionizačných energií, opravená o hodnotu objemovej práce. Napr. kohézna energia hliníka sa vypočíta:

$$E_k = \Delta_{\text{at}}H^\ominus + E_{\text{ion},1} + E_{\text{ion},1} + E_{\text{ion},1} - RT = (654 + 577 + 1816 + 2744 - 2) \text{ kJ mol}^{-1} \\ = 5789 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (16.14)$$

Typické kovy sa vyznačujú nízkymi hodnotami ionizačných energií, a tak valenčné elektróny kovov môžu byť ľahko uvoľňované od atómov. V určitom priblížení možno prijať model, v ktorom sa na kov nazerá ako na sústavu katiónov (atómových zvyškov) lokalizovaných v uzloch kryštálovej mriežky a voľne sa pohybujúcich elektrónov. Elektrón neopúšťa samovoľne kov, pretože tomu bráni príťažlivá potenciálna energia celého kovového kryštálu.

Elektrónový plyn (Fermiho plyn) je model valenčných elektrónov kovu pohybujúcich sa nezávisle v potenciálovom poli atómových zvyškov.

Pre opis správania elektrónového plynu možno použiť model elektrónu v trojrozmernej potenciálovej jame: predpokladáme, že elektrón sa nachádza vo vnútri kocky s hranou L , kde je potenciálna energia nulová ($V = 0$). Mimo kocky potenciálna energia rastie nad všetky medze ($V \rightarrow \infty$), pretože elektrón neopustí kov. Za týchto predpokladov možno zostaviť Schrödingerovu rovnicu, ktorej tvar pre jednorozmerný prípad je

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right\} \psi(x) = E \cdot \psi(x) \quad (16.15)$$

Pri uvedených okrajových podmienkach jej riešením sú vlnové funkcie typu (obr. 16.2)

$$\psi(x) = \sqrt{2/L} \sin(n_x \pi x / L) \quad (16.16)$$

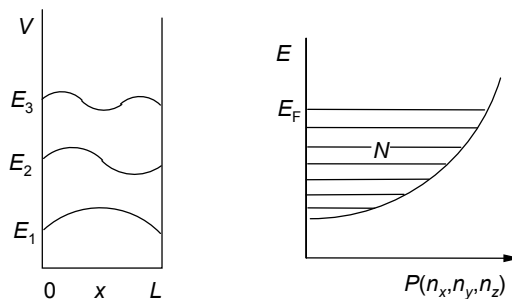
a diskkrétne hodnoty energie

$$E_x = \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \left(\frac{n_x \pi}{L} \right)^2 \quad (16.17)$$

Rozšírením modelu do troch smerov sa získa riešenie

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2}{2m_e} \cdot \left[\left(\frac{n_x \pi}{L} \right)^2 + \left(\frac{n_y \pi}{L} \right)^2 + \left(\frac{n_z \pi}{L} \right)^2 \right] \quad (16.18)$$

V týchto vzťahoch vystupujú prirodzené kvantové čísla n_x , n_y a n_z s hodnotami 1, 2, 3, ... pre ktoré je riešenie možné. Vzhľadom k týmto číslam majú príspevky k energii tvar paraboly.



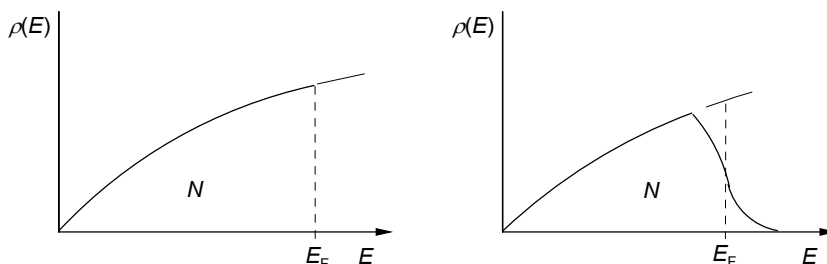
Obr. 16.2. Vlnové funkcie a energie pre model elektrónu v potenciálovej jame.

Diskrétné energetické hladiny v kovovom kryštále sú natesnané blízko k sebe – ich rozdiel ΔE je veľmi malé číslo. Pri počte N nezávislých valenčných elektrónov je celková energia Fermiho plynu súčtom energií hladín obsadených dvojicami elektrónov.

Hustota stavov, $\rho(E)$, je spojitá funkcia vyjadrujúca počet energetických stavov v kovovom kryštále na interval energie

$$\rho(E) = \frac{dP}{dE} = C \cdot V \sqrt{E} \quad (16.19)$$

kde $P(n_x, n_y, n_z)$ je celkový počet energetických stavov, ktoré majú energiu menšiu než E , $V = L^3$ je objem kovu a C je konštanta (obr. 16.3).



Obr. 16.3. Hustota stavov pri nulovej teplote (vľavo) a pri nenulovej teplote (vpravo).

Elektróny obsadzujú hladiny v súlade s Pauliho princípom, teda po dvojiciach s opačným spinom. Pri nulovej teplote pri počte N elektrónov je obsadených $N/2$ hladín energie. Fermiho hladina E_F je najvyššia obsadená energetická hladina pri nulovej teplote. Súčet počtu všetkých hladín energie až po Fermiho hladinu sa rovná celkovému počtu elektrónov, teda platí

$$N = \sum_i^{E_F} E_i = \int_0^{E_F} \rho(E) dE = CV \int_0^{E_F} E^{1/2} dE = CV(2/3)E_F^{3/2} \quad (16.20)$$

Pri znalosti strednej elektrónovej hustoty (N/V) možno teraz vypočítať energiu Fermiho hladiny.

Pri nenulovej teplote príspevok tepelnej energie spôsobuje, že časť elektrónov obsadzuje energetické hladiny nad úroveň Fermiho hladiny. Niektoré hladiny pod úroveň Fermiho hladiny budú teraz neobsadené alebo iba čiastočne obsadené. Výsledná hustota elektrónových stavov v kove bude vyjadrená súčinom hustoty stavov a rozdeľovacej funkcie (v tomto prípade tzv. *Fermiho-Diracovej rozdeľovacej funkcie*) a je taktiež zobrazená na obr. 16.3.

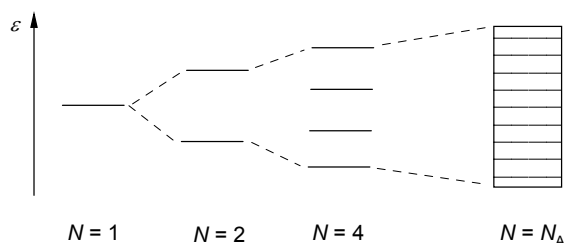
Zavedený model nezávisle sa pohybujúcich elektrónov v kove dokáže interpretovať tepelné a elektrické vlastnosti kovov. Jeho použiteľnosť je však obmedzená, pretože nedokáže vysvetliť vlastnosti izolátorov a najmä polovodičov.

16.4. PÁSOVÁ TEÓRIA TUHÝCH LÁTOK

Pásová teória tuhých látok je model opisujúci správanie elektrónov v tuhých látkach, teda v látkach s periodicky sa opakujúcim potenciálom atómových zvyškov. Pásová teória zohľadňuje kvalitu atómov tvoriacich tuhú látku, a preto je univerzálnou teóriou chemickej väzby v tuhých látkach.

K pojmu pásovej štruktúry sa možno dopracovať z dvoch odlišných východiskových situácií. V prvom náhľade budujeme tuhú látku postupným pridávaním atómov (napr. do reťazca, do roviny, alebo do priestorovej siete). Uvažujme, že k atómu A, ktorý má k dispozícii jeden valenčný orbitál (napr. atóm Li), pridávame ďalšie atómy. V častici A_2 sa z dvoch atómových orbitálov vytvoria dva molekulové orbitály s rôznou energiou, v častici A_4 to budú 4 molekulové

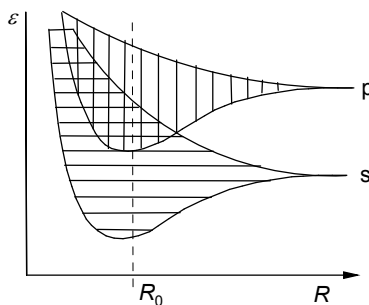
orbitály, v častici A_{100} ich bude už 100, atď (obr. 16.4). Ak uvažujeme 1 mol častíc, potom sa v ňom utvorí rádovo 10^{23} delokalizovaných molekulových orbitálov. Rozdiel energie najvyššieho a najnižšieho molekulového orbitálu je iba niekoľko eV a na tomto intervale je natesnaných enormné množstvo diskretných energetických hladín. Rozdiel energií po sebe nasledujúcich hladín je iba $\Delta\varepsilon \approx 10^{-22}$ eV.



Obr. 16.4. Vznik energetického pásu v tuhej látke postupným pridávaním atómov.

Energetický pás je interval husto natesnaných energetických hladín v tuhej látke. Charakterizovaný je svojou polohou v energetickej škále a šírkou. Energetické hladiny v páse sa obsadzujú elektrónmi v súlade s Pauliho princípom: na danej hladine môže byť najviac dvojica elektrónov s opačným spinom. Ak napr. interagujúce atómy mali jediný valenčný elektrón, potom energetický pás bude napoly zaplnený elektrónovými pármami. Ak atómy mali dva valenčné elektróny, potom energetický pás bude úplne zaplnený.

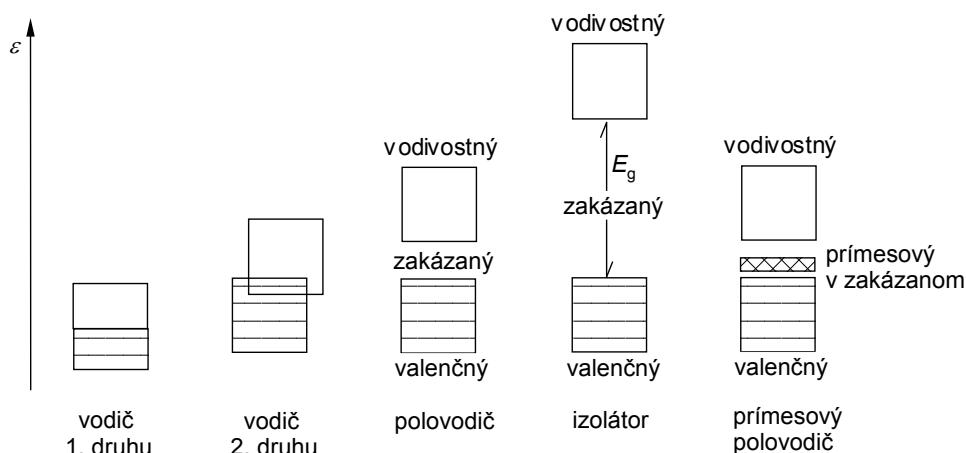
Ak má častica A (napr. atóm Mg) k dispozícii ďalšie valenčné atómové orbitály, potom ich interakciou v agregáte A_N vznikajú ďalšie energetické pásy. Z valenčných s-orbitálov vzniká s-pás, z p-orbitálov p-pás a z d-orbitálov d-pás. Pásy nemusia byť navzájom separované: ich energie sa môžu prekrývať. Na vzniku daného pásu sa môžu podieľať nielen čisté atómové orbitály, ale aj hybridné orbitály (napr. sp^3). Šírka pásu, a teda aj ich možný prekryv je funkciou medziatómovej vzdialenosti (obr. 16.5).



Obr. 16.5. Znáznornenie prekryvu pásov v závislosti od medzijadrovej vzdialenosti.

V rôznych typoch tuhých látok rozlišujeme nasledujúce druhy energetických pásov (obr. 16.6).

1. Vnútorne hladiny atómov navzájom interagujú nepatrne a ostávajú diskretnými atómovými orbitálmi, ktoré sú obsadené elektrónovými pármami.
2. Valenčný pás je tvorený z interagujúcich valenčných atómových orbitálov a je úplne obsadený elektrónovými pármami.
3. Vodivostný pás je pás čiastočne zaplnený alebo neobsadený elektrónmi.
4. Zakázaný pás je interval energie bez výskytu dovolených energetických hladín.
5. Hladiny prímiesi sú diskretné energetické hladiny v zakázanom páse, ktorých pôvod je v elektrón-donorových prímiesiach, alebo v elektrón-akceptorových prímiesiach.
6. Hladiny porúch sú diskretné energetické hladiny v zakázanom páse spôsobené narušením periodicity kryštálovej mriežky.



Obr. 16.6. Schéma rôznych typov energetických pásov.

Pásová teória poskytuje výklad elektrickej vodivosti tuhých látok nasledovne.

1. Vodič 1. druhu (napr. Na, Cu) má iba čiastočne obsadený vodivostný pás. Účinkom elektrického potenciálu sú elektróny vynášané na vyššie energetické hladiny a transportované cez celú tuhú látku.
2. Vodič 2. druhu (napr. Mg) má zaplnený valenčný s-pás a neobsadený vodivostný p-pás. Keďže sa tieto pásy prekrývajú, elektróny z valenčného pásu prechádzajú do vodivostného pásu a zúčastňujú sa transportných javov.
3. Vlastný polovodič (napr. Ge) má malú šírku zakázaného pásu E_g oddeľujúceho elektróny v zaplnenom valenčnom pásu a v prázdnom vodivostnom pásu. Energetická medzera $E_g < 2$ eV môže byť prekonaná dodaním tepla (tepelná vodivosť) alebo dodaním kvanta elektromagnetického žiarenia (fotovodivosť).
4. Prímesový polovodič (napr. Si dopovaný určitými atómami) má v zakázanom pásu ďalšie energetické hladiny pochádzajúce od atómov prímiesí. Dopanty s nadbytočnými elektrónmi (napr. P) spôsobujú *elektrónovú vodivosť* (vodivosť n-typu). Oproti tomu dopanty s nedostatkom elektrónov (napr. Ga) spôsobujú tzv. *dierovú vodivosť* (vodivosť p-typu).
5. Izolátor (napr. diamant alebo NaCl) je látka s príliš veľkou šírkou zakázaného pásu.

Iónové látky sú spravidla izolátory. Spôsobuje to najmä Madelungov potenciál V_M , ktorý dostatočne od seba oddeľuje interagujúce hladiny atómov. Preto najvyššiu hodnotu energetickej medzery $E_g = 14$ eV má LiF. Niektoré hodnoty E_g uvádza tab. 16.3.

Tabuľka 16.3

Šírka zakázaného pásu E_g v tuhých látkach

Látka	C(diamant)	Si	Ge	Sn	NaCl	CuBr	ZnSe	GaAs
E_g/eV	5,5	1,1	0,7	0,1	8,5	3,5	2,8	1,5

Druhý spôsob opisu pásovej štruktúry vychádza z úvahy, že translačná periodicitá polôh atómov v tuhej látke spôsobuje, že aj potenciálna energia pôsobiaca na elektróny má translačnú periodicitu. Dôsledkom toho je, že rovinná vlna opisujúca pohyb elektrónu (čelo vlny je rovina) je modulovaná periodickým potenciálom a taktiež nadobúda periodický charakter. Takáto vlnová funkcia sa nazýva *Blochov orbitál* $\psi(k; x + ma) = e^{ikma} \cdot \psi(k; x)$, kde k je vlnové číslo definované v tzv. *reciprokome priestore*. Prídružené orbitálne energie $\varepsilon_n = f(k)$ sú funkciami vlnového čísla a predstavujú energetický pás, ktorý je tiež periodický v reciprokome priestore. Takýto opis sa používa vo fyzike tuhých látok pre objasnenie transportných javov.

Kontrolné otázky

1. Zopakujte si pojmy: (1) ión, (2) kation, (3) anión, (4) mriežková energia, (5) mriežková entalpia
2. Definujte pojmy: (1) iónová väzba, (2) Madelungova konštanta, (3) Madelungova energia, (4) Bornov-Mayerov potenciál, (5) iónový polomer, (6) deformovateľnosť iónu, (7) polarizačný účinok iónu, (8) kovová väzba, (9) atomizačná entalpia, (10) kohézna energia, (11) elektrónový plyn, (12) hustota stavov, (13) Fermiho hladina, (14) energetický pás, (15) valenčný pás, (16) vodivostný pás, (17) zakázaný pás, (18) vodič, (19) vlastný polovodič, (20) prímiesový polovodič, (21) fotovodivosť, (22) elektrónová vodivosť, (23) dierová vodivosť, (24) izolátor.
3. Objasnite: (1) tvorbu iónov, (2) model kovovej väzby, (3) princíp pásovej teórie tuhých látok, (4) elektrickú vodivosť podľa pásovej teórie, (5) prečo iónové látky sú izolátory.
4. Uveďte: (1) poradie častíc Fe^{2+} , Fe^{3+} a Fe podľa vzrastajúceho polomeru, (2) poradie častíc Na^+ , F^- a Mg^{2+} podľa vzrastajúceho iónového polomeru, (3) poradie častíc K^+ , Cs^+ a Rb^+ podľa vzrastajúcej deformovateľnosti, (4) poradie častíc S^{2-} , Se^{2-} a O^{2-} podľa vzrastajúcej deformovateľnosti, (5) poradie tuhých látok C, Sn, Si a Ge podľa vzrastajúcej vodivosti.
5. Znázornite grafom: (1) závislosť mriežkovej energie iónového kryštálu od vzdialenosti iónov, (2) tvorbu energetických pásov v tuhej látke.
6. Vymenujte: (1) tri charakteristické znaky iónovej väzby, (2) tri Fajansove pravidlá pre iónové polomery, (3) štyri charakteristické znaky kovovej väzby.

17 MEDZIMOLEKULOVÉ INTERAKCIE

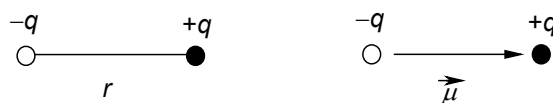
17.1. ELEKTRICKÉ MOMENTY

Elektrický dipól je konštrukcia zavedená ako dvojica rovnako veľkých nesúhlasných elektrických nábojov, $q < 0$ a $q > 0$, umiestnených v určitej vzdialenosti r . Napr. kovalentná väzba v heteronukleárnej dvojatómovej molekule predstavuje elektrický dipól (obr. 17.1).

Dipólový moment ($\vec{\mu}$) je vektorová veličina definovaná súčinom náboja $|q|$ v ťažisku a vektora vzdialenosti \vec{r} medzi ťažiskami oboch nábojov

$$\vec{\mu} = q\vec{r} \quad (17.1)$$

Smer vektora dipólového momentu je daný spojnicou oboch nábojov, smerujúcou od záporného náboja ku kladnému (obr. 17.1). Jednotkou dipólového momentu je Cm.



Obr. 17.1. Dipól (vľavo) a dipólový moment (vpravo).

V sústave SI je pre dipólový moment vhodná jednotka aCpm (attocoulomb pikometer). V staršej literatúre sa možno stretnúť s jednotkou *debye*, čítaj „debaj“: $1 \text{ D} = (1/3) 10^{-29} \text{ Cm} = 3,33 \text{ aCpm}$.

Nepolárna molekula má ťažisko kladného a záporného náboja v jednom bode. Jej dipólový moment je nulový. Polárna molekula má ťažiská kladných a záporných nábojov v odlišných bodoch. Jej dipólový moment je $\mu \neq 0$. V tab. 17.1 sú uvedené hodnoty dipólových momentov niektorých polárnych molekúl.

Tabuľka 17.1

Dipólové momenty niektorých molekúl

Molekula	$\mu / 10^{-30} \text{ Cm}$	Molekula	$\mu / 10^{-30} \text{ Cm}$
HCl	3,44	NH ₃	4,97
HCN	9,77	NF ₃	0,67
H ₂ O	6,17	PH ₃	1,83
H ₂ S	3,17	SO ₂	5,37

Matematicky je dipólový moment sústavy nábojov vyjadrený vzťahom

$$\vec{\mu} = \sum_k q_k \vec{r}_k \quad (17.2)$$

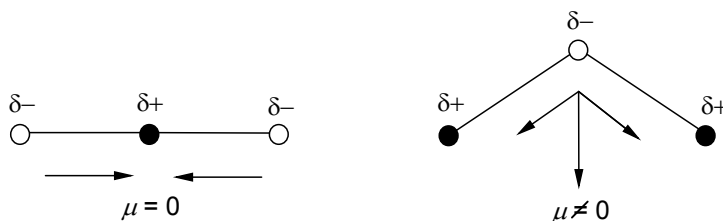
kde q_k sú náboje a \vec{r}_k ich polohové vektory. Výsledný dipólový moment molekuly možno vyjadriť ako vektorový súčet dvoch príspevkov:

- dipólových momentov jednotlivých väzieb (orientovaných od atómu s väčšou k atómu s menšou elektronegativitou),
- dipólových momentov voľných elektrónových párov (orientovaných od ťažiska hybridného atómového orbitálu ležiaceho mimo jadra smerom k jadrú).

Hodnota dipólového momentu preto súvisí s priestorovým usporiadaním atómov v molekule, ktoré takto možno určovať alebo overovať.

Dvojatómové molekuly, ktoré pozostávajú z rovnakých atómov, sú nepolárne (napr. Cl₂). V prípade dvojatómovej molekuly zloženej z rôznych atómov dipólový moment charakterizuje polaritu väzby v tejto molekule (napr. ICl).

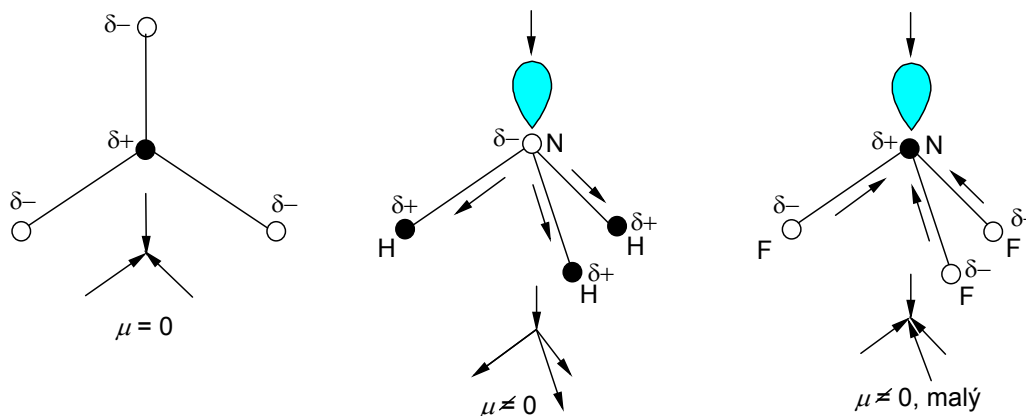
Ak má trojatómová molekula B-A-B lineárny tvar (napr. CO₂), dipólové momenty obidvoch väzieb sa navzájom rušia a výsledný moment je nulový (obr. 17.2). Naproti tomu pri zalomenej molekule (napr. H₂O, SO₂) dáva vektorové sčítanie výsledný dipólový moment rôzny od nuly.



Obr. 17.2. Skladanie dipólových momentov v molekule AB₂:
vľavo – lineárna molekula, vpravo – lomený tvar molekuly.

Štvoratómová molekula AB₃ štruktúry rovinného trojuholníka má nulový dipólový moment (obr. 17.3). Napr. molekula SO₃ vykazuje výsledný dipólový moment nulový, pretože má rovinné usporiadanie atómov. Pri pyramidálnej štruktúre molekule prislúcha nenulový výsledný dipólový moment, napr. v NH₃ a PH₃.

Molekuly NH₃ a NF₃ sú obe pyramidálne, avšak ich dipólové momenty sa značne líšia: NH₃ má hodnotu 4,97 aCpm, zatiaľ čo NF₃ len 0,67 aCpm. V molekule NH₃ je smer dipólového momentu voľného elektrónového páru a dipólových momentov jednotlivých väzieb súhlasný, tieto momenty sa skladajú a dávajú výsledný (veľký) dipólový moment molekuly (obr. 17.3). Naproti tomu smer dipólových momentov jednotlivých väzieb v molekule NF₃ je opačný ako smer dipólového momentu voľného elektrónového páru, preto sa tieto príspevky navzájom z veľkej časti rušia.

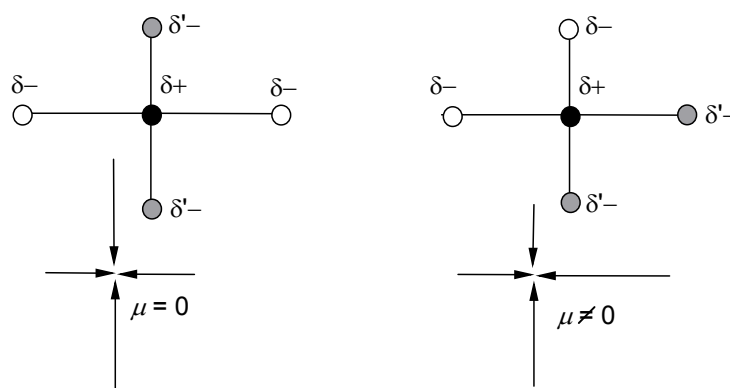


Obr. 17.3. Skladanie dipólových momentov v molekule AB₃:
a – molekula tvaru trojuholníka, b – pyramidálny tvar NH₃, c – pyramidálny tvar NF₃.
 μ_e je dipólový moment voľného elektrónového páru.

Molekuly AB₄ majú nulový dipólový moment pri tetraedrickej aj štvorcovej geometrii. Molekuly AB₃C a AB₂C₂ tvaru deformovaného tetraédra (napr. CH₃Cl a CH₂Cl₂) sú polárne. Pri molekulách AB₂C₂ štvorcového tvaru je v prípade *trans*-formy dipólový moment nulový, no v prípade *cis*-formy rôzny od nuly (obr. 17.4).

Nulový dipólový moment molekúl AB₅ (napr. PF₅) poukazuje na trigonálne bipyramidálnu konfiguráciu, pri ktorej sa dipólové momenty troch väzieb v základni, ako aj momenty dvoch väzieb v osi bipyramídy navzájom rušia. Ak má molekula AB₅ tvar tetragonálnej pyramídy (napr. IF₅), je polárna, lebo nie je kompenzovaný dipólový moment piatej väzby v osi pyramídy.

Molekuly AB_6 (napr. SF_6) a $trans$ - AB_4C_2 oktaedrického tvaru sú nepolárne, lebo dipólové momenty štyroch väzieb v základni, ako aj dvoch axiálnych väzieb sa navzájom rušia.



Obr. 17.4. Skladanie dipólových momentov v rovinnej molekule AB_2C_2 :
a – *trans* forma, b – *cis* forma.

Elektrický náboj (q) a dipólový moment (μ) predstavujú prvé členy elektrických multipólov, ktoré vyjadrujú priestorovú distribúciu elektrického náboja. Ďalšími členmi sú kvadrupólový moment, oktapólový moment, hexadekapólový moment atď.

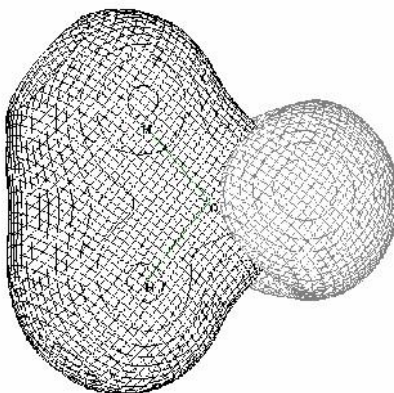
Elektrický kvadrupólový moment (Q) vyjadruje rozdelenie náboja v tvare elipsoidu (vretena). Napr. molekula H_2 má $q = 0$, $\mu = 0$, avšak nenulový kvadrupólový moment $Q \neq 0$, pretože nemá tvar gule. Molekula NH_3 má $q = 0$, $\mu \neq 0$ a $Q \neq 0$.

Kvadrupólový moment má vo všeobecnosti 9 zložiek Q_{ij} , ktoré tvoria kartézsky tenzor 2. rádu. Matematicky sú zložky kvadrupólového momentu sústavy nábojov vyjadrené vzťahom

$$Q_{ij} = (1/2) \sum_k q_k (3r_{ki}r_{kj} - r_k^2 \delta_{ij}) \quad (17.3)$$

kde i, j sú kartézské súradnice (x, y, z) a index k prebieha cez všetky náboje v sústave. Jednotkou kvadrupólového momentu je Cm^2 . Jednoznačne merateľné sú tri zložky kvadrupólového momentu (v smeroch poloosí elipsoidu) a veľkosť kvadrupólového momentu vyjadruje skalárna veličina $Q = (Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz})/3$.

Elektrostatický potenciál vyjadruje priestorové rozdelenie náboja okolo molekuly a v jej vnútri. Definovaný je ako potenciálna energia interakcie jednotkového kladného náboja s molekulou v danom bode priestoru, $V(r)$. Vyjadruje sa kontúrovými čiarami s rovnakou hodnotou potenciálu (obr. 17.5). Informuje nás o kladných a záporných častiach (centrách) v molekule.



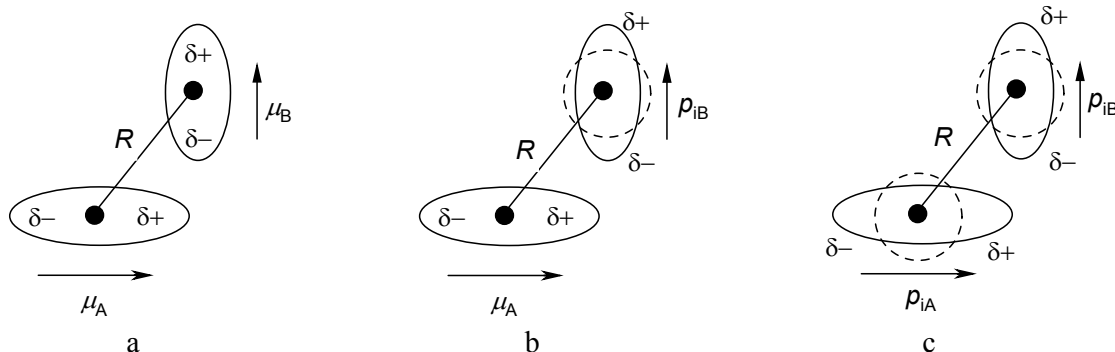
Obr. 17.5. Molekulový elektrostatický potenciál H_2O . Vpravo – záporná hodnota.

17.2. DRUHY MEDZIMOLEKULOVÝCH INTERAKCIÍ

Medzi molekulami sa uplatňuje silové pôsobenie označované ako medzimolekulové interakcie. Medzimolekulové interakcie sú interakcie elektrostatickej povahy medzi časticami, ktorých vlnové funkcie sa málo prekrývajú. Tieto interakcie sú slabšie ako sily valenčné (ktoré dávajú vznik kovalentným väzbám). Chemická individualita jednotlivých častíc sa medzimolekulovými interakciami nenarušuje.

Častice (zvyčajne neutrálne molekuly) viazané medzimolekulovými silami sú na takej veľkej rovnovážnej vzdialenosti, že prekryv vlnových funkcií podsystémov je malý. V samotných molekulách je priestorové rozdelenie náboja neguľové a dá sa vyjadriť postupnosťou elektrických momentov molekúl. Potom medzimolekulové interakcie možno opísať ako elektrostatické interakcie medzi elektrickými momentmi molekúl.

Van der Waalsove sily sú slabé medzimolekulové interakcie medzi elektricky neutrálnymi molekulami. Triedime na *coulombické*, *indukčné* a *disperzné* (obr. 17.6). Interakcie dvoch nabitých častíc (iónov) v tuhých látkach nezahrňujeme k medzimolekulovým interakciám, pretože dávajú vznik pevnej iónovej väzby.



Obr. 17.6. Príklady van der Waalsových interakcií: a – coulombická interakcia dvoch dipólov, b – indukčná interakcia typu dipól – dipól, c – disperzná interakcia dvoch okamžitých dipólov.

Coulombické interakcie sú interakcie medzi permanentnými elektrickými momentmi častíc. Ak molekula má permanentné elektrické momenty (náboj – q , dipólový moment – μ , kvadrupólový moment – Q), potom možno rozoznať nasledujúce typy coulombických interakcií:

- interakcie náboj – náboj ($q-q$). Tieto medziiónové interakcie sa uplatňujú v iónových taveninách a v roztokoch.
- interakcie náboj – dipól ($q-\mu$). Stretávame sa s nimi napr. pri solvácii iónov polárnymi molekulami.
- interakcie náboj – kvadrupól ($q-Q$). Uplatňujú sa pri solvácii iónov nepolárnymi molekulami.
- interakcie dipól – dipól ($\mu-\mu$). Ide o orientačné sily, ktorými sa približujú dva dipóly opačne nabitými pólmi.
- interakcie dipól – kvadrupól ($\mu-Q$). Taktiež ide o orientačné sily, ktoré sú však slabšie než predchádzajúce.
- interakcie kvadrupól – kvadrupól ($Q-Q$). Tieto interakcie sú veľmi slabé (napr. medzi molekulami dusíka).

Ak je pohyb častíc neusporiadaný (plyn, kvapalina), potom interakčnú energiu treba spriemerniť cez všetky orientácie dipólov, resp. kvadrupólov. Výsledná teplotná závislosť coulombickej interakčnej energie od teploty pre prvé štyri typy interakcií v látke pozostávajúcej z rovnakého druhu častíc je (W. H. Keeson, 1921)

$$E_{\text{cou}} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{q^2}{R} - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{2q^2\mu^2}{3kTR^4} - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{2q^2Q^2}{20kTR^6} - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{2\mu^4}{3kTR^6} \quad (17.4)$$

kde k je Boltzmanova konštanta. Výsledná interakcia môže byť príťažlivá ($E_{\text{cou}} < 0$) alebo odpudivá ($E_{\text{cou}} > 0$).

Indukčné interakcie sú interakcie medzi molekulami a nepolárnymi molekulami, v ktorých sa indukujú dipólové momenty.

Ak niektoré molekuly majú permanentné elektrické momenty (q , μ), ich účinkom sa indukujú dipólové momenty aj v pôvodne nepolárnych molekulách. Indukčné interakcie pozostávajú z príspevkov:

- interakcia náboj – indukovaný dipól ($q-p_i$),
- interakcia permanentný dipól – indukovaný dipól ($\mu-p_i$).

Po spriemernení cez všetky orientácie dipólov dostaneme vzťah pre energiu indukčných interakcií (P. Debye, 1920)

$$E_{\text{ind}} = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{\alpha q^2}{R^4} - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{2\alpha\mu^2}{R^6} \quad (17.5)$$

kde α je elektrická polarizovateľnosť molekuly. Indukčné interakcie sú len príťažlivé ($E_{\text{ind}} < 0$) a pomerne malé. Na rozdiel od coulombických interakcií indukčné interakcie nezávisia od teploty.

Disperzné interakcie sú druhom príťažlivých síl (tzv. Londonove sily), ktoré sa uplatňujú medzi molekulami všetkých látok. Súvisia s čiastočnou penetráciou (prienikom) elektrónových obalov molekúl. Ich veľkosť závisí najmä od elektrickej polarizovateľnosti molekúl podľa vzťahu (F. London, 1930)

$$E_{\text{dis}} = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{3\alpha^2 \bar{E}_{\text{exc}}}{4R^6} \quad (17.6)$$

kde \bar{E}_{exc} je stredná excitačná energia molekúl nahradená ionizačnou energiou E_{ion} .

V interpretácii klasickej fyziky sa pôvod disperzných interakcií vysvetľuje ako interakcia okamžitého dipólového momentu systému A s indukovaným dipólovým momentom systému B a naopak. Okamžité dipóly vznikajú aj v nepolárnych molekulách v dôsledku ustavičného pohybu elektrónov. Napr. guľovosymetrický atóm vodíka predstavuje okamžitý dipól typu $p^+ \leftarrow e^-$. Keďže disperzné interakcie závisia od elektrickej polarizovateľnosti molekúl, potom budú výrazne vzrastať so zväčšovaním rozmerov atómov alebo molekúl, prípadne s odchýlkami od guľového tvaru častíc.

Van der Waalsov polomer je empirický parameter v jednotkách dĺžky používaný k vyčísleniu geometrie medzimolekulových kontaktov. Molekuly navzájom viazané van der Waalsovými silami (napr. v tuhej fáze) sú situované na určitých vzdialenostiach. Analýzou týchto vzdialeností sa získali číselné hodnoty van der Waalsových polomerov r_{vdw} atómov.

Napr. v kryštalickom jóde, tvorenom molekulami I_2 , je medzijadrová vzdialenosť I–I rovná 272 pm, čo dáva hodnotu kovalentného polomeru $r_k(I) = 136$ pm. Medzimolekulový kontakt I...I je 427 pm a poskytuje hodnotu van der waalsovského polomeru $r_{\text{vdw}}(I) = 214$ pm.

V dobrom priblížení platí nasledujúci odhad van der waalsovských polomerov

$$r_{\text{vdw}} = r_k + 80[\text{pm}] \quad (17.7)$$

Zo známych hodnôt van der waalsovských polomerov možno odhadnúť medzimolekulové kontakty.

17.3. VODÍKOVÁ VÄZBA

Vodíková väzba (väzba vodíkovým mostíkom) je osobitný druh chemickej väzby tvoriaci sa medzi donorom protónu (A) a akceptorom protónu (B) prostredníctvom atómu vodíka H. Vodíková väzba sa zvyčajne vyjadruje zápisom A–H...B. Má tieto vlastnosti.

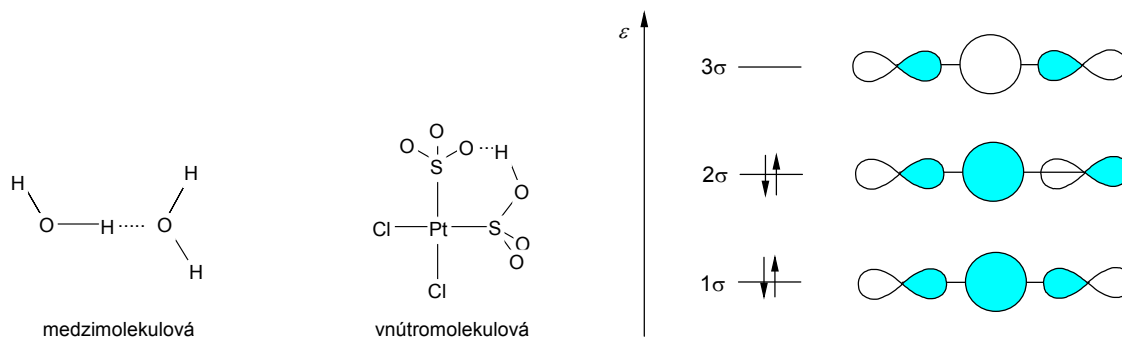
- Tvoria ju prvky s vysokou hodnotou elektronegativity, teda F, O a Cl, v menšej miere N a zriedkavo S a P. Najčastejšie sa tvoria vodíkové väzby typu O–H...O, O–H...N, N–H...O a N–H...H.
- Pri vodíkovej väzbe sú zúčastnené atómy (A, H, B) situované približne na priamke; odchýlka od linearitý nepresahuje 5°. Atóm H je zdieľaný oboma elektronegatívnymi partnermi majúcimi voľné elektrónové páry.
- Typická hodnota energie vodíkovej väzby pre systém O–H...O je $\Delta E = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ (tab. 17.2). Je teda omnoho slabšia než energia typickej kovalentnej väzby ($E_{\text{C-H}} = 400 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Tabuľka 17.2

Hodnoty energie vodíkovej väzby (kJ mol^{-1})

Druh	ΔE	Druh	ΔE
$\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_3\text{O}^+$	128	$\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$	20
$\text{H}_2\text{O} \dots \text{NH}_4^+$	100	$\text{NH}_3 \dots \text{NH}_3$	10
$\text{H}_2\text{O} \dots \text{OH}^-$	92	$\text{NH}_3 \dots \text{HCl}$	40
$\text{H}_2\text{O} \dots \text{Cl}^-$	52	$\text{HCl} \dots \text{HCl}$	8

Podľa počtu zúčastňujúcich sa častíc vodíkovú väzbu triedime na vnútromolekulovú (1 častica) a medzimolekulovú (2 a viac častíc) – obr. 17.7. Vodíková väzba môže stabilizovať určitý typ molekulej alebo kryštálovej štruktúry. Uplatňuje sa v tuhom, kvapalnom i plynnom skupenstve. Výrazne ovplyvňuje teploty topenia a varu molekulejých hydridov. Dôležitú úlohu hrá pri interakciách konštituentov biomolekúl (napr. DNK).



Obr. 17.7. Príklady vodíkovej väzby a opis vodíkovej väzby metódou molekulejých orbitálov

Tvorbu vodíkovej väzby možno objasniť pomocou metódy molekulejých orbitálov. Atómy A a B (p-prvky) disponujú valenčnými orbitálmi np_x a atóm H orbitálom 1s. Z týchto troch atómových orbitálov možno lineárnou kombináciou utvoriť tri molekulejé orbitály, ktoré sú trojcentrové (obr. 17.7). Keďže k dispozícii sú 4 valenčné elektróny, dva molekulejé orbitály najnižšej symetrie sú obsadené elektrónovými pármami. Molekulejý orbitál najnižšej energie (1σ) je väzbový vzhľadom na obidve spojnice A–H aj H–B. Molekulejý orbitál strednej energie (2σ) je väzbový vzhľadom na dvojicu A–B a protiväzbový vzhľadom na H–B. Preto dĺžka väzby A–H bude menšia než väzby H–B. Molekulejý orbitál najvyššej energie (3σ) je neobsadený a neprispieva k energii vodíkovej väzby.

17.4. VPLYV MEDZIMOLEKULOVÝCH INTERAKCIÍ NA SKUPENSKÉ PREMENY

Medzimolekulové interakcie sú zodpovedné za agregátový (skupenský) stav látok. Výrazne ovplyvňujú skupenské premeny, najmä teploty topenia a varu látok, ako aj entalpie fázových premien (entalpiu topenia, výparnú entalpiu, entalpiu varu, atomizačnú entalpiu a pod.).

Tuhé látky s atómovou štruktúrou (diamant – α -C, oxid kremičitý – SiO_2 , oxid hlinitý – Al_2O_3) majú veľmi vysoké teploty topenia, ktoré sú podmienené štiepením veľmi pevných kovalentných väzieb. Napr. v diamante je energia väzby $E(\text{C}-\text{C}) = 341 \text{ kJ mol}^{-1}$ a teplota topenia je $\theta_f = 3550 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tuhé iónové zlúčeniny (iónové kryštály) majú spravidla vysoké hodnoty teploty topenia (vyše $400 \text{ }^\circ\text{C}$). Je to spôsobené veľkou energiou iónovej väzby (veľkou mriežkovou entalpiou). Táto energia rastie s nábojom častíc a s poklesom ich rovnovážnej medzijadrovej vzdialenosti. Napr. teploty topenia iónových látok NaCl , KCl , MgO a CaO (všetko sú to štruktúrne typy NaCl) je $\theta_f = 801, 768, 2820$ a $2620 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pri kovoch je situácia zložitá v tom, že kovy vykazujú veľmi široký interval teplôt topenia. Niektoré kovy sú už za laboratórnej teploty, alebo tesne nad ňou, kvapalinami (ortuť, francium, cézium, gálium), iné majú veľmi vysoké teploty topenia (volfrám).

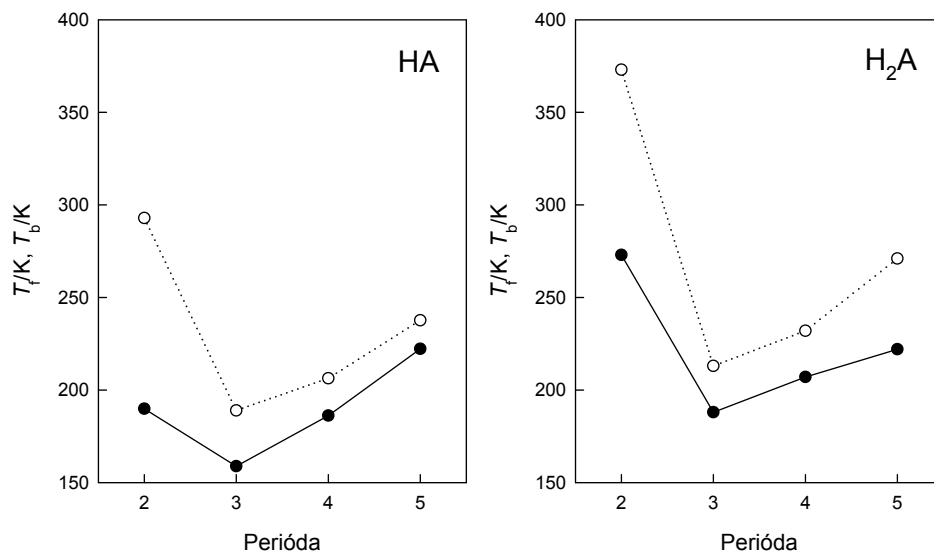
Látky zložené z nepolárnych molekúl (alebo iba z atómov) vykazujú najslabšie súdržné sily – iba disperzné sily, a preto majú najmenšie teploty topenia a varu (sú najprchavejšie). Napr. teploty topenia vzácnych plynov He, Ne, Ar, Kr, Xe a Rn rastú v rade $T_f = 3, 25, 84, 116, 161$ a 202 K a teploty varu v rade $T_b = 4, 27, 87, 120, 165$ a 211 K . Tento vzrast je podmienený zväčšovaním hodnoty polarizovateľnosti uvedených atómov. Aj iné nepolárne látky, ako sú O_2 a N_2 majú veľmi nízke teploty topenia/varu: $54/90$ a $63/77 \text{ K}$, pretože dávajú iba coulombické interakcie typu kvadrupól-kvadrupól. So zväčšovaním hmotnosti častíc a so znižovaním ich súmernosti rastie ich polarizovateľnosť. V rade F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 a At_2 vzrastajú teploty topenia/varu nasledovne: $54/85$, $172/239$ (plyn), $266/334$ (kvapalina), 387 (tuhá látka)/ 456 a $575/650 \text{ K}$. Tetrafosfor – P_4 a cyklooktasíra – S_8 sú za laboratórnej teploty tuhé látky: $T_f/T_b = 317/357$ resp. $392/718 \text{ K}$.

Aj keď je molekula navonok nepolárna, účinky polárnych väzieb sa premietnu to medzimolekulových interakcií, čo sa prejaví zvýšením teploty topenia. Napr. teplota varu CO_2 je $T_b = 194 \text{ K}$ (tuhý CO_2 za atmosférického tlaku sublimuje do plynnej fázy). Metán – CH_4 má teplotu varu $T_b = 112 \text{ K}$, ktorá je omnoho väčšia než pre hmotnosťou porovnateľný neón, $T_b = 25 \text{ K}$.

Pri látkach tvorených molekulami s permanentným dipólovým momentom sa prejavuje menšia prchavosť vzhľadom k hmotnosťou porovnateľným nepolárnym molekulám. Uplatňujú sa tu coulombické interakcie orientačnej povahy a indukčné interakcie. V rade HCl , H_2S a PH_3 sú teploty topenia/varu $159/188$, $188/213$ a $139/185 \text{ K}$ pričom dipólové momenty sú $3,4$, $3,2$ a $1,8 \text{ aCpm}$.

Najvýraznejšie ovplyvnenie prchavosti látok je spôsobené asociáciou molekúl prostredníctvom vodíkových väzieb (obr. 17.8). V rade hydridov HCl , HBr a HI teploty topenia/varu pravidelne stúpajú, teda klesá ich prchavosť ($T_f/T_b = 159/188, 186/206, 222/238 \text{ K}$). Dalo by sa teda očakávať, že na začiatku tohto radu bude stáť HF . V tejto látke je však energia vodíkovej väzby veľmi veľká, a preto vykazuje nie najväčšiu, ale naopak, najmenšiu prchavosť: $T_f/T_b = 190/293 \text{ K}$. Obdobne je tomu v rade hydridov H_2S , H_2Se a H_2Te , pričom anomálne vysokú teplotu topenia/varu prejavuje H_2O v dôsledku silných vodíkových väzieb. Metán – CH_4 vodíkové väzby

netvorí, a preto je jeho teplota varu vzhľadom k silánu – SiH_4 regulárne zmenšená: $T_b = 112$ resp. 161 K. Teplota topenia však nevykazuje regulárny trend ($T_f = 91$ resp. 88 K), čo pravdepodobne súvisí s väčšou polaritou väzieb C–H v porovnaní s Si–H v navonok nepolárnych molekulách.



Obr. 17.8. Teploty topenia a teploty varu molekulových hydridov typu HA a H₂A.

Kontrolné otázky:

- Zopakujte si pojmy: (1) teplota topenia, (2) teplota varu, (3) entalpia fázovej premeny, (4) iónová väzba, (5) vodíková väzba, (6) efektívny náboj, (7) molekulový orbitál.
- Definujte pojmy: (1) dipól, (2) dipólový moment, (3) dipólový moment kovalentnej väzby, (4) dipólový moment voľného elektrónového páru, (5) elektrický kvadrupólový moment, (6) elektrostatický potenciál, (7) medzimolekulové interakcie, (8) van der Waalsov polomer, (9) vodíková väzba.
- Uveďte: vzťah definujúci dipólový moment, (2) či je dipólový moment nenulový pre molekuly CO_2 , SO_2 , H_2O , NH_3 , BH_3 , NF_3 , SO_3 , CH_4 , CH_3Cl , PCl_5 , PCl_3O , SF_6 , *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂], *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂], pričom zohľadnite tvar molekuly podľa teórie VSEPR a prítomnosť voľných elektrónových párov, (3) jednotku dipólového momentu, (4) druhy van der Waalsových síl, (5) ako sa mení teplota varu hydridov H_2O , H_2S , H_2Se a H_2Te , (6) ako sa mení teplota topenia hydridov HF, HCl, HBr a HI, (7) ktoré atómy sa zúčastňujú vodíkovej väzby.
- Odôvodnite: (1) rozdiel v hodnotách dipólového momentu NH_3 a NF_3 , (2) či coulombické interakcie závisia od teploty, (3) či indukčné interakcie závisia od teploty.
- Charakterizujte: (1) coulombické interakcie, (2) indukčné interakcie, (3) disperzné interakcie, (4) zmenu teploty topenia nepolárnych látok so zväčšovaním ich molovej hmotnosti, (5) ovplyvnenie teploty topenia molekulových hydridov vodíkovými väzbami.

18 ELEKTRICKÉ A MAGNETICKÉ VLASTNOSTI LÁTOK

18.1. ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI LÁTOK

Dielektrikum je látka, ktorá nevedie elektrický prúd. Dielektriká charakterizujeme týmito veličinami:

- permitivitou, ε ,
- polarizovateľnosťou, α ,
- molovou polarizáciou, P_m .

Permitivita prostredia (látky), ε , je veličina charakterizujúca interakciu nábojov v dielektriku. Dva bodové náboje q_1 a q_2 , ktoré sa nachádzajú v dielektriku vo vzdialenosti r_{12} , pôsobia na seba silou F danou *Coulombovým zákonom*

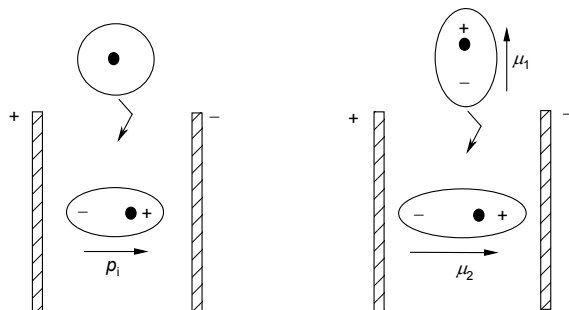
$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon r_{12}^2} \quad (18.1)$$

kde v menovateli vystupuje permitivita ε . Relatívna permitivita ε_r sa vzťahuje na permitivitu vákua ε_0 , a teda je bezrozmernou veličinou

$$\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0 \quad (18.2)$$

Permitivita vákua je univerzálna fyzikálna konštanta, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ s}^4$. Hodnoty ε_r plynov sú okolo 1, pri kvapalinách sa hodnoty ε_r menia v rozmedzí 1 – 120 a pri tuhých látkach má ε_r hodnotu niekoľkých jednotiek. (Hodnotu ε_r možno stanoviť ako pomer kapacity doskového kondenzátora, medzi ktorého doskami sa nachádza príslušná látka, a kapacity toho istého kondenzátora vo vákuu.)

Vplyv prostredia na coulombovskú silu možno objasniť zmenou jeho elektrického stavu vo vonkajšom elektrickom poli. Táto zmena spočíva v posune elektrónov vo vnútri molekúl smerom ku kladne nabitému pólu. Tým sa oddelí v molekulách ťažisko kladného a záporného náboja a vzniká *indukovaný dipól* (obr. 18.1).



Obr. 18.1. Správanie sa molekúl v elektrickom poli:
vľavo – vznik indukovaného dipólu, vpravo – orientácia polárnej molekuly.

Indukovaný dipólový moment p_i je dipólový moment molekuly vyvolaný účinkom elektrického poľa o intenzite E

$$p_i = \alpha E \quad (18.3)$$

Koeficient úmernosti α sa nazýva elektrická polarizovateľnosť molekuly. Veľkosť elektrickej polarizovateľnosti α vyjadruje deformovateľnosť elektrónového obalu molekuly vplyvom elektrického poľa. Podmienená je pevnosťou väzby elektrónov v elektrónovom obale molekuly, a teda závisí od molekulovej štruktúry. V uvedenom zápise je α skalárna (izotropná) veličina. V kryštáloch platí všeobecnejší zápis $\vec{p}_i = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}$ pričom α je kartézskym tenzorom 2. poriadku (má 9 zložiek).

Podľa správania α dielektriká triedime na:

- lineárne dielektriká, v ktorých α je konštanta nezávislá od intenzity elektrického poľa;
- nelineárne dielektriká, pri ktorých α je funkciou intenzity elektrického poľa, $\alpha = f(E)$.

Polarizácia dielektrika označuje dva deje prebiehajúce v polárnych molekulách umiestnených do elektrického poľa (obr. 18.1):

- proces vzniku indukovaných dipólov, P_i ;
- proces orientácie dipólov do smeru poľa, P_o

Polarizácia dielektrika spôsobuje zoslabenie výslednej intenzity elektrického poľa E vzhľadom na intenzitu E_0 , aká by bola vo vákuu, a to v pomere $E_0/E = \epsilon_r$.

Molová polarizácia, P_m , je veličina, ktorá kvantitatívne vyjadruje polarizáciu molekúl v elektrickom poli. Táto veličina sa dá vyjadriť prostredníctvom relatívnej permitivity ϵ_r (tzv. *Clausiova-Mosottiho rovnica*)

$$P_m = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M_r}{\rho} \quad (18.4)$$

kde M_r je molová hmotnosť (kg mol^{-1}) a ρ – hustota (kg m^{-3}) daného dielektrika. Jednotkou molovej polarizácie je $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$. Možno ju interpretovať ako vlastný objem molekúl v 1 mol daného dielektrika (čo dobre súhlasí v prípade nepolárnych molekúl).

Molová polarizácia v sebe zahŕňa *indukovanú polarizáciu* P_i , ktorá nastáva posunom elektrónov v molekulách vplyvom elektrického poľa, a *orientačnú polarizáciu* P_o , spôsobenú orientáciou permanentných dipólov v elektrickom poli. Indukovaná polarizácia nezávisí od teploty, no orientačná polarizácia závisí, lebo orientačný efekt je rušený neusporiadaným pohybom molekúl tým viac, čím je teplota vyššia. Príspevky oboch týchto zložiek k molovej polarizácii možno vyjadriť vzťahom

$$P_m = P_i + P_o = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (18.5)$$

kde N_A je Avogadrova konštanta, k – Boltzmannova konštanta a T – termodynamická teplota. Tento vzťah možno skrátene vyjadriť v tvare

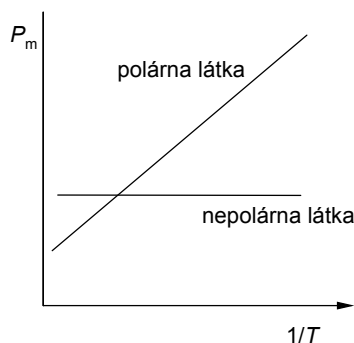
$$P_m = P_i + B/T \quad (18.6)$$

kde pre konštanty P_i a B platí:

$$P_i = N_A \alpha / 3\epsilon_0 \quad (18.7)$$

$$B = N_A^2 \mu^2 / 9\epsilon_0 \quad (18.8)$$

Ak zistíme P_m pri rôznych teplotách, možno z grafu P_m vs T^{-1} určiť dipólový moment molekuly (obr. 18.2). Napr. benzén a oxid uhličitý majú nulový dipólový moment a prislúchajú im priamky s nulovou smernicou. Naproti tomu HCl, NH₃ a H₂O majú dipólový moment rôzny od nuly (sú to polárne látky) a patria im priamky so stúpajúcou smernicou v uvedenom grafe.



Obr. 18.2. Závislosť molovej polarizácie od inverznej teploty.

18.2. DRUHY ELEKTRICKÝCH MATERIÁLOV

Elektrostrikcia je deformácia štruktúry látky účinkom elektrického poľa. Elektrostrikcii prejavujú všetky tuhé dielektriká (kryštály).

V tuhých látkach permanentné dipólové momenty jednotlivých skupín atómov alebo molekúl, tvoriacich základnú bunku, sa usilujú orientovať určitým spôsobom. Spôsobujú tak existenciu spontánnej polarizácie P_s dielektrika.

Pyroelektrický efekt je závislosť spontánnej polarizácie od teploty. Tento efekt prejavuje početná skupina látok, ktorú členíme na pyroelektriká, feroelektriká a antiferoelektriká (tab. 18.1).

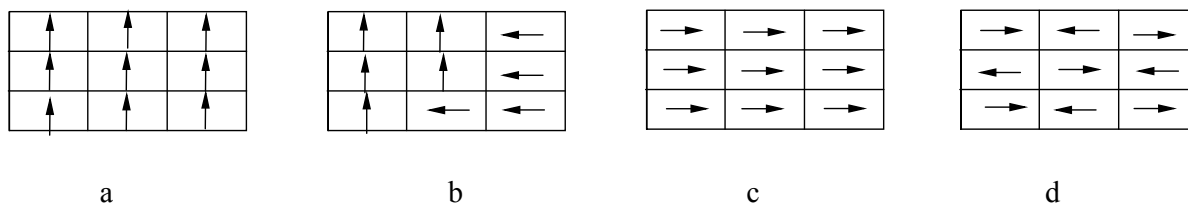
Tabuľka 18.1

Typy dielektrík

Typ	Vlastnosť
Dielektriká	elektrostrikcia
– pyroelektriká	stála orientácia dipólov
– feroelektriká	paralelná orientácia dipólov
– antiferoelektriká	antiparalelná orientácia dipólov

Pyroelektriká sú lineárne dielektriká vyznačujúce sa spontánnou polarizáciou (obr. 18.3a). V pyroelektriku sú dipólové momenty všetkých základných buniek orientované súhlasne a nemožno ich preorientovať účinkom vonkajšieho elektrického poľa. Spontánna polarizácia pyroelektrík existuje pri všetkých teplotách (až do teploty rozkladu kryštálu), hoci sa s teplotou mení. K pyroelektrikám patria napr. $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sacharóza – $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, vínan draselný – $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ a iné.

Feroelektriká sú nelineárne dielektriká schopné nachádzať sa v dvoch (viacerých) orientovaných elektrických stavoch. Účinkom vonkajšieho elektrického poľa možno vektor spontánnej polarizácie preorientovať. Príkladom feroelektrík sú KH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaNO_2 , BaTiO_3 , LiNbO_3 , SbSi , BaNiF_4 a iné. Bez účinku vonkajšieho elektrického poľa je feroelektrikum rozložené na domény.



Obr. 18.3. Dielektriká so spontánnou polarizáciou: a – pyroelektrikum, b – feroelektrikum rozložené na domény pri $E=0$, c – feroelektrikum pri $E \neq 0$, d – antiferoelektrikum.

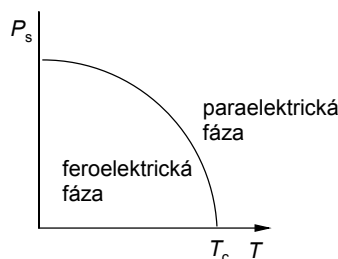
Elektrická doména je časť kryštálu s paralelnou orientáciou dipólových momentov jej zložiek (základných buniek). Veľkosť a tvar domény môžu byť rôzne. Doména (d) sa vyznačuje určitým vektorom polarizácie (obr. 18.3b)

$$\vec{P}_d = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (18.9)$$

ktorý je súčtom dipólových momentov jej zložiek. Kryštál ako celok sa usiluje nadobudnúť čo najnižšiu hodnotu energie (Helmholtzovej energie pri konštantnej teplote a objeme $[T, V]$). Dosiahne sa to čiastočnou kompenzáciou náhodne orientovaných vektorov polarizácie domén, takže platí

$$\vec{P} = \sum_d \vec{P}_d \approx 0 \quad (18.10)$$

Účinkom dostatočne intenzívneho vonkajšieho elektrického poľa možno vyvolať paralelnú orientáciu vektorov polarizácie všetkých domén (obr. 18.3c), takže výsledný vektor polarizácie kryštálu je $\vec{P} = \vec{P}_{\max}$. Spontánna polarizácia feroelektrika existuje iba v určitom teplotnom intervale (obr. 18.4) v tzv. *feroelektrickej fáze*. Spontánna polarizácia typických feroelektrík vymizne pri *Curieho teplote* T_c (spojito alebo skokom), keď feroelektrická fáza prejde na tzv. *paraelektrickú fázu*.



Obr. 18.4. Teplotná závislosť polarizácie feroelektrík.

Feroelektriká sa v niektorej literatúre nazývajú aj ako *seignetoelektriká*. Názov je odvodený od Seignettovej soli (tetrahydrát vínanu sodno-draselného, $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), pri ktorej sa feroelektrické správanie prvýkrát intenzívne študovalo. Feroelektrické vlastnosti kryštálov majú značné technické využitie, najmä v elektronike.

Antiferoelektriká (antiseignetoelektriká) sú nelineárne dielektriká antiparalelnou orientáciou dipólov v susedných základných bunkách (obr. 18.3d). Príkladom antiferoelektrík sú $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, RbNO_3 , $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a i.

18.3. MAGNETICKÉ VLASTNOSTI LÁTOK

Základnou veličinou v magnetizme je magnetický tok $\vec{\Phi}$. Predstavujeme si ho ako sústavu (pole) siločiar schopných konať magnetickú prácu. Magnetický tok vychádza zo severného pólu (N) magnetu a vchádza do jeho južného pólu (S).

Magnetická indukcia \vec{B} je intenzitná veličina definovaná ako magnetický tok cez jednotkovú plochu S , teda

$$\vec{B} = \frac{d\vec{\Phi}}{dS} \quad (18.11)$$

Je to vektorová veličina, ktorej základnou jednotkou je *tesla*, $\text{T} = \text{kg s}^{-2} \text{A}^{-1}$.

Nositeľmi magnetických vlastností látok na mikroskopickej úrovni sú pohybujúce sa náboje (elektróny). Pohyb nabitej častice vytvára magnetický moment (magnetický dipól), \vec{m} , ktorý je definovaný ako súčin intenzity uzavretého prúdu I a plochy \vec{S} ním obtekanej

$$\vec{m} = I \cdot \vec{S} \quad (18.12)$$

(Smer vektora \vec{S} je daný obehom prúdu v kladnom smere, t.j. proti hodinovým ručičkám.) Jednotkou magnetického momentu je J T^{-1} . Magnetický moment je vektorová veličina a vo vnútri mikročastice (atómu, iónu, molekuly) sa skladá z príspevkov jednotlivých konštituentov (elektrónov). Spárené elektróny sa skladajú na nulový magnetický moment, takže výsledný magnetický moment \vec{m}_i mikročastice reprezentuje príspevok iba od nespárených elektrónov (od nekompensovaného orbitálneho a spinového momentu hybnosti).

Magnetický moment látky je vektorovým súčtom magnetických momentov jednotlivých mikročastíc

$$\vec{m} = \sum_i \vec{m}_i \quad (18.13)$$

Magnetizácia je definovaná ako magnetický moment látky vzťahnutý na jednotku množstva látky. Rozlišujeme:

- objemovú magnetizáciu, $\vec{M} = \vec{m} / V$ (jednotkou je $\text{J T}^{-1} \text{m}^{-3}$);
- hmotnostnú magnetizáciu, $\vec{M}_\rho = \vec{m} / m = \vec{M} / \rho$ (jednotkou je $\text{J T}^{-1} \text{kg}^{-1}$);
- molovú magnetizáciu, $\vec{M}_m = \vec{m} / n = \vec{M}_\rho \cdot M_r = \vec{M} \cdot M_r / \rho$ (jednotkou je $\text{J T}^{-1} \text{mol}^{-1}$);

kde M_r – molová hmotnosť, ρ – hustota látky.

Magnetoaktívna látka, interaguje s magnetickým poľom a dáva s ním interakčnú energiu

$$E_{\text{int}} = -\vec{B} \cdot \vec{m}, \quad [\text{J}] \quad (18.14)$$

alebo vo vyjadrení na jednotku látkového množstva

$$E_{\text{int}} = -\vec{B} \cdot \vec{M}_m, \quad [\text{J mol}^{-1}] \quad (18.15)$$

Podľa toho možno magnetický moment definovať aj prostredníctvom derivácie energie podľa magnetickej indukcie, teda

$$\vec{m} = -\frac{dE}{d\vec{B}} \quad (18.16)$$

Magnetický moment je teda záporne vzatá zmena energie sústavy pri zmene magnetickej indukcie.

Magnetické vlastnosti látok charakterizujeme týmito veličinami:

- permeabilitou, μ ,
- magnetickou susceptibilitou, χ ,
- magnetizáciou \vec{M} .

Základné charakteristiky magnetizmu uvádza tab. 18.2 a porovnáva ich s elektrickými vlastnosťami.

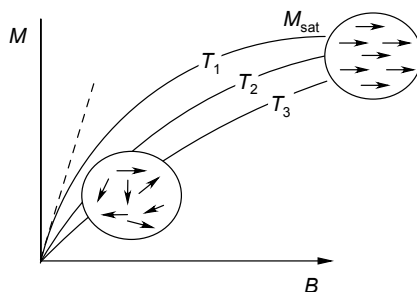
Tabuľka 18.2

Porovnanie magnetických a elektrických veličín

Magnetické veličiny	Elektrické veličiny
magnetický moment $\vec{m} = I \cdot \vec{S}$	dipólový moment $\vec{\mu} = q \cdot \vec{r}$
magnetizácia lineárneho magnetika $\vec{M} = \chi \cdot \vec{H}$, \vec{H} – intenzita magnetického poľa	polarizácia lineárneho dielektrika $\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E}$, \vec{E} – intenzita elektrického poľa
relatívna permeabilita ^{a)} $\mu_r = \mu / \mu_0 = 1 + \chi$	relatívna permitivita $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$
molová susceptibilita $\chi_m = (\mu_r - 1) \frac{M_r}{\rho}$ $\chi_m = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{para}}$	molová polarizácia $P_m = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M_r}{\rho}$ $P_m = P_i + P_o$
diamagnetická susceptibilita χ_{dia}	indukovaná polarizácia $P_i = N_A \alpha / 3 \epsilon_0$
paramagnetická susceptibilita $\chi_{\text{para}} = \mu_0 N_A \mu_{\text{eff}}^2 / 3kT$	orientačná polarizácia $P_o = N_A \mu^2 / 9 \epsilon_0 kT$

^{a)} Permeabilita vákua $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ J A}^{-2} \text{ m}^{-1}$; $\mu_0 \epsilon_0 c^2 = 1$.

Základným javom v magnetizme je usporiadanie magnetických momentov častíc: v magnetickom poli sa magnetické momenty častíc orientujú tak, aby sa zarovnali do smeru magnetického poľa. Pri tomto zarovnaní sa uvoľní maximálna interakčná energia (skalárny súčin $\vec{B} \cdot \vec{M}$ je najväčší, keď sú vektory kolineárne). V dostatočne silnom magnetickom poli sa dosiahne maximálne zarovnanie magnetických momentov častíc a tak magnetizácia dosiahne maximálnu (saturačnú) hodnotu M_{sat} . Proti usporiadaniu magnetických momentov pôsobí tepelný pohyb – pri nenulovej teplote je látka pod neustálym účinkom neusporiadaného tepelného pohybu. Magnetizačná krivka M vs. B teda závisí od teploty (obr. 18.5).



Obr. 18.5. Typické magnetizačné krivky pri rôznych teplotách a vyznačenie oblasti lineárneho magnetika.

Magnetická susceptibilita (magnetická vnímavosť), χ , je definovaná ako zmena magnetizácie pri zmene magnetického poľa (teda ako magnetizačná rýchlosť)

$$\chi = \frac{d\vec{M}}{d\vec{H}} = \mu_0 \frac{d\vec{M}}{d\vec{B}} \quad (18.17)$$

Rozlišujeme:

- objemovú susceptibilitu, χ (bezrozmerná veličina);
- hmotnostnú susceptibilitu, $\chi_\rho = \chi / \rho$ (jednotkou je $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$);
- molovú susceptibilitu, $\chi_m = \chi_\rho \cdot M_r = \chi \cdot M_r / \rho$ (jednotkou je $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$).

Podľa správania susceptibility v magnetickom poli rozlišujeme:

- lineárne magnetiká, pri ktorých χ nezávisí od magnetického poľa, teda $M = \chi H$;
- nelineárne magnetiká, pri ktorých je χ závislá od veľkosti poľa.

Typická magnetizačná krivka má oblasť lineárneho magnetického správania (pri malých magnetických poliach, spravidla do $B = 1 \text{ T}$).

18.4. DRUHÝ MAGNETICKÝCH MATERIÁLOV

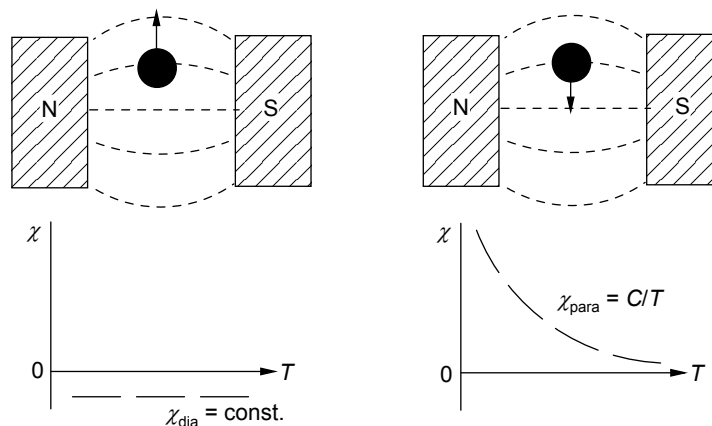
Látky možno podľa ich správania sa v nehomogénnom magnetickom poli (obr. 18.6) klasifikovať na dve základné skupiny (M. Faraday, 1845):

a) diamagnetické látky (diamagnetiká), ktoré sa usilujú presunúť sa do miest nižšej intenzity magnetického poľa (z poľa sú vytláčané). Susceptibilita diamagnetických látok, χ_{dia} , je záporná, nezávislá od teploty a nezávislá od intenzity magnetického poľa. Teda pre magnetizáciu platí

$$M = -|\chi_{\text{dia}}| \cdot H \quad (18.18)$$

b) paramagnetické látky (paramagnetiká), ktoré sa usilujú presunúť sa do oblasti vyššej intenzity magnetického poľa (do poľa sú vťahované). Ich susceptibilita, χ_{para} , je kladná, tiež nezávislá od intenzity poľa, ale závislá od teploty.

Pohybom elektrónov vytvárajú sa v mikročastici (atóme, ióne, molekule) magnetické polia, ktoré sa superpozíciou vzájomne rušia. Ak sa však častica nachádza vo vonkajšom magnetickom poli, zmení sa pohyb elektrónov (elektróny konajú precesné pohyby, čiže sa stávajú zotrvačníkmi), a tým sa indukuje magnetický moment orientovaný proti smeru vonkajšieho poľa. (Smer indukovaného momentu vyplýva z Lencovho pravidla magnetizmu). Tento dej je príčinou diamagnetizmu látok, ktorý je teda všeobecnou vlastnosťou všetkých látok. Registrovať ho možno vtedy, keď častice majú výsledný magnetický moment rovný nule. Keďže elektromagnetická indukcia nie je ovplyvňovaná tepelným pohybom častíc, susceptibilita diamagnetických látok nezávisí od teploty. Ak elektrónový oblak častice vykazuje nenulový moment hybnosti, stáva sa častica magnetickým dipólom, ktorý sa usiluje orientovať sa vo vonkajšom magnetickom poli v jeho smere. Tým je spôsobený paramagnetizmus látok. Proti orientácii magnetických dipólov pôsobí tepelný pohyb molekúl, a preto susceptibilita paramagnetických látok je nepriamo úmerná termodynamickej teplote T .



Obr. 18.6. Správanie sa látok v magnetickom poli:
vľavo – diamagnetikum, vpravo – paramagnetikum.

Paramagnetická susceptibilita χ_{para} je nameraná molová susceptibilita látky χ_{m} , opravená odčítaním molovej susceptibility χ_{dia} podmienenej diamagnetizmom látky

$$\chi_{\text{para}} = \chi_{\text{m}} - \chi_{\text{dia}} \quad (18.19)$$

Curieov zákon (P. Curie, 1895) vyjadruje teplotnú závislosť magnetickej susceptibility paramagnetických látok v tvare hyperboly

$$\chi_{\text{para}} = \frac{C}{T} \quad (18.20)$$

kde C je *Curieova konštanta*. Teplotnú závislosť susceptibility lepšie vystihuje všeobecnejší **Curieov-Weissov zákon**

$$\chi_{\text{para}} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (18.21)$$

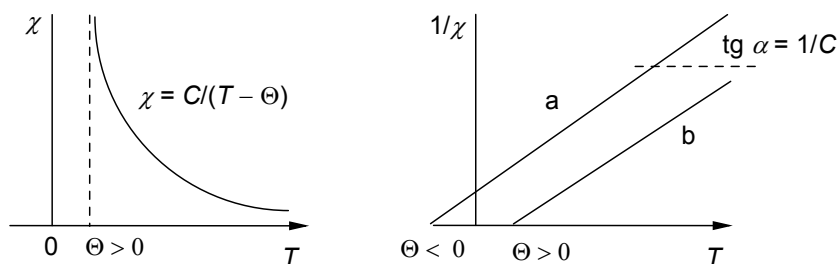
kde navyše vystupuje Weissova konštanta Θ (môže mať záporné aj kladné hodnoty). Konštanty C a Θ sa empiricky určujú z grafov lineárnej závislosti $1/\chi_{\text{m}}$ vs T (obr. 18.7), pretože vtedy máme rovnicu priamky

$$\frac{1}{\chi_{\text{para}}} = -\frac{\Theta}{C} + \frac{T}{C} \quad (18.22)$$

Curieova konštanta pre prípad molovej susceptibility jednojadrového komplexu (Curieho paramagnetu) sa podľa teoretického rozboru dá rozpisovať nasledovne

$$C = \frac{N_{\text{A}} \mu_0 \mu_{\text{B}}^2}{3k} g^2 S(S+1) \quad (18.23)$$

kde g je *spektroskopický rozlišovací faktor* (g -faktor) blízky k hodnote 2.



Obr. 18.7. Curieov-Weissov zákon pre paramagnetické látky:
a – pri zápornej, b – kladnej hodnote konštanty Θ .

Efektívny magnetický moment μ_{eff} je zavedený prostredníctvom molovej susceptibility nasledovne

$$\chi_{\text{para}} = \mu_0 N_A \mu_{\text{eff}}^2 / 3kT \quad (18.24)$$

kde N_A je Avogadrova konštanta, k – Boltzmanova konštanta a T – termodynamická teplota. Potom platí

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{3k / \mu_0 N_A} \sqrt{\chi_{\text{para}} \cdot T} = 798 \mu_B \sqrt{\chi_{\text{para}} \cdot T} \quad (18.25)$$

Zvyčajne sa vyjadruje v násobkoch Bohrovho magnetónu $\mu_B = e\hbar / 2m_e = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$.

Efektívny magnetický moment Curieho paramagnetu, vyjadrený v jednotkách Bohrovho magnetónu, je

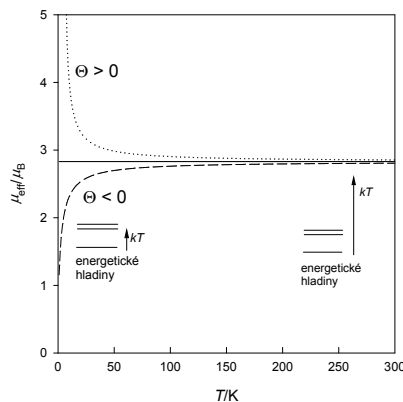
$$\mu_{\text{eff}} / \mu_B = g [S(S + 1)]^{1/2} \quad (18.26)$$

Ak k magnetickému momentu prispieva jedine elektrónový spin (príspevok orbitálneho momentu hybnosti je nulový) potom je hodnota $g = 2,0$. Hodnota efektívneho magnetického momentu slúži na pohodlné stanovenie počtu nespárených elektrónov v paramagnetickej častici (tab. 18.3, obr. 18.8).

Tabuľka 18.3

Hodnoty efektívneho magnetického momentu pre rôzny počet nespárených elektrónov N

N	1	2	3	4	5	6	7
S	1/2	1	3/2	2	5/2	3	7/2
$\sqrt{S(S+1)}$	$\sqrt{3}/2$	$\sqrt{8}/2$	$\sqrt{15}/2$	$\sqrt{24}/2$	$\sqrt{35}/2$	$\sqrt{48}/2$	$\sqrt{63}/2$
μ_{eff} / μ_B	1,73	2,83	3,87	4,90	5,92	6,93	7,94



Obr. 18.8. Teplotná závislosť efektívneho magnetického momentu pre paramagnetikum $S = 1$ a vzťah k teplotnej populácii energetických hladín.

Príklad: Stanovenie počtu nespárených elektrónov v komplexe. Meraním magnetickej susceptibility pri teplote $T = 293,5$ K pre $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sa zistila hodnota hmotnostnej susceptibility $\chi_p = 547,16 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Pomocou molovej hmotnosti $M_r = 0,2780 \text{ kg mol}^{-1}$ sa prepočíta na molovú susceptibilitu $\chi_m = \chi_p \cdot M_r = 152,11 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. V chemických tabuľkách, resp. v magnetochemickej literatúre, sa nájdu nasledovné údaje o príspevkoch (inkrementoch) k diamagnetickej susceptibilite (v jednotkách $10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$): -163 od iónu Fe^{2+} , -37 od atómu H, -60 od atómu O vo vode a -503 od skupiny SO_4^{2-} . Z nich sa zloží korekcia na diamagnetizmus, $\chi_{\text{dia}} = -1,60 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Potom hodnota molovej paramagnetickej susceptibility je $\chi_{\text{para}} = \chi_m - \chi_{\text{dia}} = 153,71 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Nakoniec sa vypočíta efektívny magnetický moment $\mu_{\text{eff}}/\mu_B = 798 (\chi_{\text{para}} \cdot T)^{1/2} = 5,36$. Takáto hodnota ukazuje, že komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ má spin $S = 2$ (4 nespárené elektróny) a teda je vysokospinový. Vyššia hodnota efektívneho magnetického momentu vzhľadom k “čiste-spinovej” hodnote $4,90 \mu_B$ ukazuje na hodnotu $g > 2$, čo súvisí aj s príspevkom orbitálneho momentu hybnosti k paramagnetizmu.

Paramagnetické látky sú:

- molekuly radikály, napr. O_2 , NO, NO_2 , ClO_2 a pod.;
- zlúčeniny prechodných prvkov majúci nespárené elektróny na $(n-1)d$ orbitáloch, napr. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$;
- zlúčeniny lantanoidov alebo aktinoidov majúci nespárené elektróny na $(n-2)f$ orbitáloch, napr. $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

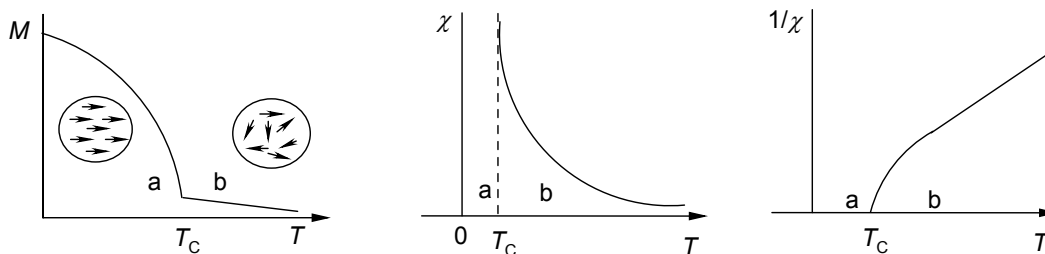
V tab. 18.4 je uvedený prehľad základných typov magnetických vlastností a ich hlavných charakteristík.

Tabuľka 18.4

Druhy magnetických materiálov

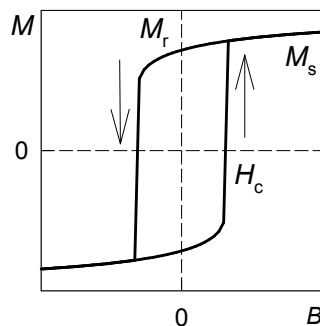
Druh	Susceptibilita $\chi_p/\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$	Závislosť od poľa	Príčina/pôvod
Diamagnetikum	$-1 \cdot 10^{-8}$	nezávisí	pohyb elektrónov
Paramagnetikum	$10^{-8} - 10^{-6}$	nezávisí	moment hybnosti
Feromagnetikum	$10^{-4} - 10^{-2}$	závisí	paralelná orientácia spinov
Antiferomagnetikum	$10^{-8} - 10^{-6}$	môže závisieť	antiparalelná orientácia spinov
Ferimagnetikum	$10^{-7} - 10^{-6}$	závisí	neúplná kompenzácia spinov

Feromagnetiká sú látky s usporiadanými magnetickými momentmi. Usporiadanie magnetických momentov sa vzťahuje na malý objem (10^{-6} až 10^{-2} cm^3) – **magnetickú doménu**. V týchto doménach sú vektory magnetizácie maximálne usporiadané, avšak domény sú rozložené náhodne, takže celková magnetizácia tuhej látky je nulová. Vonkajšie magnetické pole usmerňuje domény tak, že ich vektory magnetizácie sa orientujú do smeru poľa. Typickými feromagnetikami sú niektoré prechodné kovy (Fe, Co, Ni) a lantanoidy (Gd). Magnetizácia feromagnetik vymizne pri určitej teplote T_C (*Curieova teplota*), keď feromagnetická fáza prechádza na zvyčajnú paramagnetickú fázu (obr. 18.8).



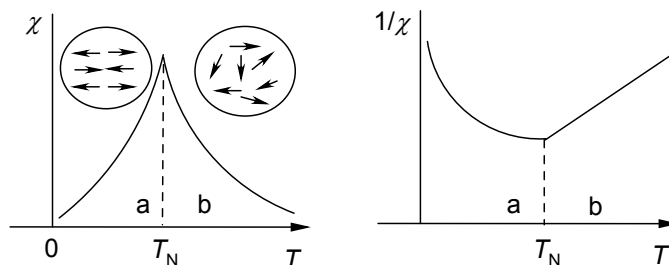
Obr. 18.8. Teplotná závislosť magnetizácie a susceptibility feromagnetik:
a – feromagnetická fáza, b – paramagnetická fáza.

Najdôležitejšou vlastnosťou feromagnetík je magnetická hysterézia (obr. 18.9): magnetizačná krivka pri poklese poľa sleduje inú cestu ako mala pri náraste poľa; pri nulovom poli pretrváva *remanentá magnetizácia* M_r . Tento jav umožňuje záznam informácií na magnetické médiá (pásy, disky).



Obr. 18.9. Ukážka magnetickej hysterézie.

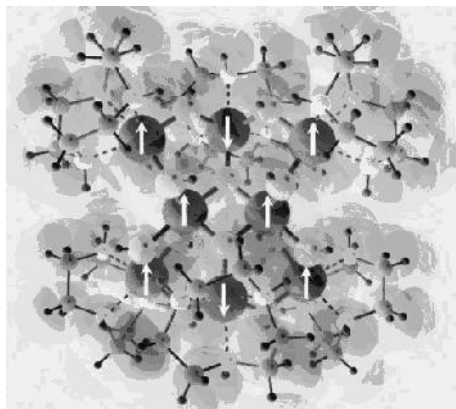
Antiferomagnetiká sú látky s čiastočne alebo úplne skompenzovanými magnetickými momentmi. Susceptibilita antiferomagnetík je rádovo zhodná so susceptibilitou paramagnetických látok, no môže závisieť od intenzity magnetického poľa (nelineárne magnetikum). Antiferomagnetické látky vykazujú charakteristickú teplotnú závislosť susceptibilitu, ktorá pri istej teplote (tzv. *Néelovej teplote* T_N) dosahuje maximum (obr. 18.10). Príkladom antiferomagnetík sú Cr, Mn, MnO, MnS, NiO a MnF_2 .



Obr. 18.10. Teplotná závislosť susceptibilitu antiferomagnetík:
a – antiferomagnetická fáza, b – paramagnetická fáza.

Ferimagnetiká majú čiastočne skompenzované magnetické momenty štruktúrnych jednotiek. Ich kryštálová štruktúra je tvorená dvoma podmriežkami, ktorých výsledné magnetické momenty majú rôznu veľkosť. Pri antiparalelnej orientácii spinov podmriežok zostáva určitý neúplne skompenzovaný magnetický moment. Ferimagnetiká prejavujú podobnú teplotnú závislosť susceptibilitu ako feromagnetiká a aj zložitú závislosť susceptibilitu od intenzity poľa. Príkladom ferimagnetík sú Fe_3O_4 a oxidy $M^{II}O.Fe_2O_3$ pre $M = Mg, Mn, Co$ a Ni (tzv. ferity).

Existuje množstvo ďalších druhov magnetických materiálov, v ktorých sú magnetické momenty usporiadané iným (nekolineárnym) spôsobom, napr. v tvare špirály (speromagnetiká, asperomagnetiká, sperimagnetiká a iné). Novou kategóriou magnetických materiálov sú magnety na báze molekúl (tzv. „molecule-based magnets, single-molecule magnets, single-chain magnets, nanomagnets“), ktoré sú predmetom intenzívneho bádania (obr. 18.11). Jednomolekulový magnet (angl. „single-molecule magnet“) prejavuje magnetické usporiadanie nie vďaka existencii magnetickej domény, ale v dôsledku magnetickej anizotropie (rôznej propagácie magnetizácie v rôznych smeroch).



Obr. 18.11. Štruktúra osemjadrového komplexu Fe^{III} ($S = 10$), ktorý je „single-molecule magnet“.

Kontrolné otázky

- Zopakujte si pojmy: (1) Coulombov zákon vo vákuu, (2) vysokospinový komplex, (3) nízko-spinový komplex, (4) sila ligandového poľa.
- Definujte pojmy: (1) dielektrikum, (2) permitivita, (3) elektrická polarizovateľnosť, (4) molová polarizácia, (5) lineárne dielektrikum, (6) nelineárne dielektrikum, (7) indukovaná polarizácia, (8) orientačná polarizácia, (9) elektrostriekcia, (10) pyroelektrický efekt, (11) pyroelektrikum, (12) feroelektrikum, (13) antiferoelektrikum, (14) spontánna polarizácia, (15) elektrická doména, (16) magnetická indukcia, (17) magnetický moment, (18) magnetizácia, (19) magnetická susceptibilita, (20) lineárne magnetikum, (21) nelineárne magnetikum, (22) diamagnetická látka, (23) paramagnetická látka, (24) diamagnetikum, (25) paramagnetikum, (26) feromagnetikum, (27) antiferomagnetikum, (28) magnetická hysterézia.
- Uved'te vzťah pre: (1) Coulombov zákon v prostredí, (2) relatívnu permitivitu, (3) indukovaný dipólový moment v závislosti od intenzity elektrického poľa, (4) zložky molovej polarizácie, (5) magnetický moment, (6) magnetickú susceptibilitu, (7) efektívny magnetický moment, (8) Curieov zákon, (9) Curieov-Weissov zákon, (10) efektívny magnetický moment pomocou spinového čísla.
- Objasnite: (1) vznik indukovaného dipólu, (2) ako sa dá merať dipólový moment, (3) spôsob stanovenia Curieho a Weissovej konštanty, (4) spôsob stanovenia počtu nespárených elektrónov v častici.
- Napište: (1) jednotku magnetickej indukcie, (2) jednotku magnetického momentu, (3) jednotku hmotnostnej susceptibility, (4) jednotku molovej susceptibility.
- Vyjadrite grafom: (1) závislosť molovej polarizácie od prevrátenej hodnoty teploty, (2) teplotnú závislosť polarizácie feroelektrík, (3) typickú magnetizačnú krivku, (4) Curieho zákon pre paramagnetickú látku, (6) Curieho-Weissov zákon pre paramagnetickú látku.
- Vymenujte: (1) typy dielektrík, (2) druhy magnetizácie, (3) druhy magnetickej susceptibility, (4) dve základné skupiny magnetických látok, (5) druhy magnetických materiálov.

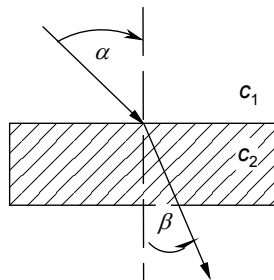
19 OPTICKÉ A TERMICKÉ VLASTNOSTI LÁTOK

19.1. OPTICKÉ VLASTNOSTI LÁTOK

Pri prechode svetelného lúča z jedného prostredia do druhého sa mení jeho rýchlosť (obr. 19.1) čo má za následok *lom svetla*. Index lomu n_{12} je pomer $\sin\alpha$ ku $\sin\beta$, kde α je uhol dopadu a β uhol lomu lúča meraný vzhľadom na kolmicu na rozhranie prostredí. Podľa Snellovho zákona pre index lomu platí

$$n_{12} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c_1}{c_2} \quad (19.1)$$

kde c_1 , c_2 je rýchlosť svetla v jednom a druhom prostredí.



Obr. 19.1. Schéma lomu svetla.

Index lomu je pri danej teplote a vlnovej dĺžke pre obe prostredia charakteristickou veličinou. Najčastejšie sa udáva index lomu prostredia pri prechode svetla zo vzduchu do daného prostredia. Ak $c_1 > c_2$, prechádza svetlo z opticky redšieho (c_1) do opticky hustejšieho prostredia (c_2), láme sa ku kolmici a $n_{12} > 1$. Opačne pri prechode z opticky hustejšieho prostredia do redšieho láme sa od kolmice a $n_{12} < 1$. Index lomu je dôležitá fyzikálna konštanta, charakterizujúca danú látku (tab. 19.1). Na základe indexu lomu možno identifikovať skúmanú látku, určiť jej čistotu a koncentráciu.

Tabuľka 19.1

Index lomu niektorých látok ^{a)}

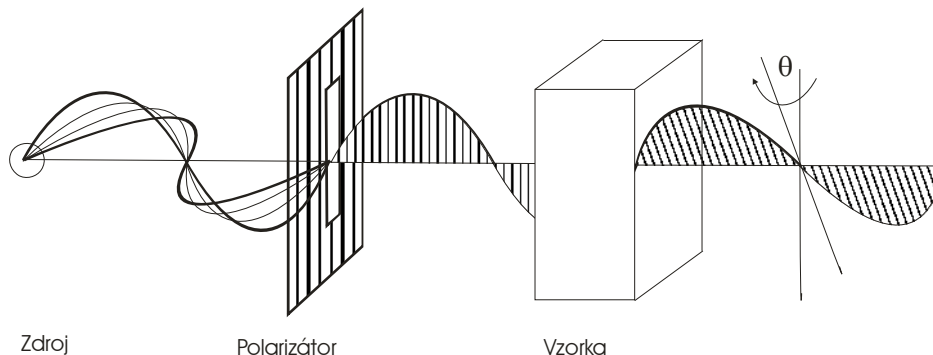
Látka	n	Látka	n
H ₂ O	1,33299	sklo	1,5 – 1,75
CH ₃ CH ₂ OH	1,3611	benzén	1,5013
CaF ₂	1,434	NaCl	1,5443
CHCl ₃	1,4459	CaCO ₃	1,658
kremenné sklo	1,460	Al ₂ O ₃	1,769
CCl ₄	1,4664	diamant	2,4173

^{a)} Pri 20 °C pre svetlo s vlnovou dĺžkou $\lambda = 589,3$ nm.

Elektromagnetické žiarenie sa opisuje prostredníctvom kmitov vektora elektrického poľa a magnetického poľa (vektor magnetického poľa je vždy kolmý na vektor elektrického poľa). V obyčajnom (nepolarizovanom) svetle vektor elektrickej intenzity kmitá striedavo vo všetkých rovinách kolmo na smer šírenia lúča. Lineárne polarizované svetlo je také, ktorého všetky kmity vektora elektrického poľa sa uskutočňujú v jednej rovine (obr. 19.2). Polarizačná rovina je rovina preložená smerom šírenia svetla kolmo na smer kmitov.

Opticky aktívne látky majú schopnosť otáčať polarizačnú rovinu lineárne polarizovaného svetla. Opticky aktívne látky môžu byť *pravootáčavé* alebo *ľavootáčavé*. Pravootáčavé látky, *d*-formy

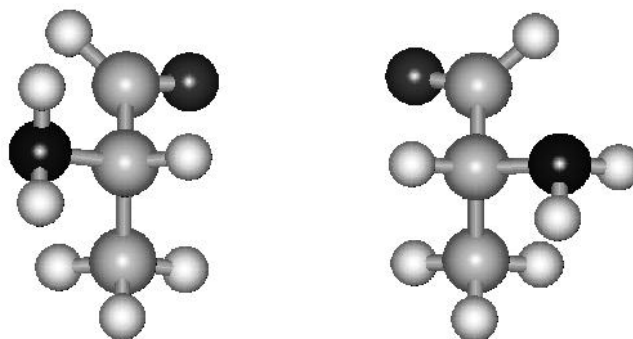
(z latinčiny dexter, tiež +), otáčajú polarizačnú rovinu v smere pohybu hodinových ručičiek, ľavootáčavé látky, *l*-formy (z latinčiny laevus, tiež -), otáčajú rovinu opačne. Racemická zmes pozostáva z rovnakých množstiev pravo- a ľavo-otáčavých foriem opticky aktívnej látky (nemá vplyv na polarizované svetlo).



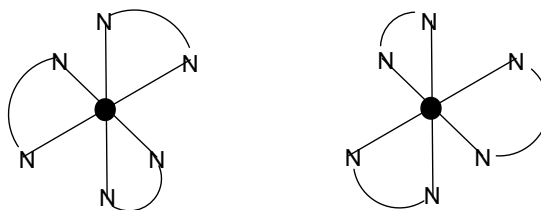
Obr. 19.2. Schéma polarizácie svetla.

Dve látky líšiac sa len smerom otáčania polarizačnej roviny sa nazývajú optické antipódy – enantioméry. Optická aktivita látky sa prejavuje vtedy, ak obsahuje chirálne útvary. Chiralita (točivosť) je geometrická vlastnosť v dôsledku ktorej sa objekt neprekrýva so svojím zrkadlovým obrazom. Chirálny útvar nemá ani rovinu súmernosti ani stred súmernosti.

Príčinou optickej aktivity môže byť asymetrická kryštalová štruktúra, ako je to v prípade kremeňa alebo chlorečnanu draselného. Po rozpustení alebo rozpustení týchto látok optická aktivita zaniká. Iným zdrojom optickej aktivity, ktorá sa v roztoku, tavenine alebo v plynnom stave zachováva, je chirálna štruktúra molekuly. Táto môže byť podmienená prítomnosťou asymetrického atómu, ktorý má všetky jednotlivé substituenty rozdielne. Najčastejšie sa vyskytuje asymetrický uhlík C* v organických zlúčeninách. Je to atóm uhlíka, na ktorom sú viazané štyri rozdielne substituenty, čím sú umožnené dva optické izoméry (optické antipódy, enantioméry) – obr. 19.3.



Obr. 19.3. Optické antipódy alanylu: *l*-alanyl a *d*-alanyl.



Obr. 19.4. Optické izoméry komplexu $[M(LL)_3]$.

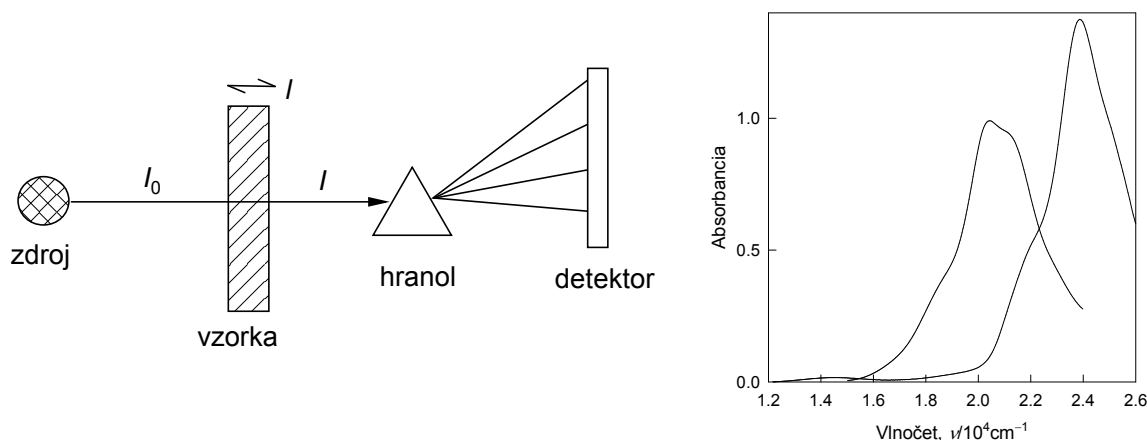
Chiralita môže byť podmienená aj štruktúrou koordinačnej sféry v komplexe, ako je hexakoordinovaný komplex typu *cis*-[M(LL)₂X₂] alebo [M(LL)₃], kde LL je dvojfunkčný ligand s dusíkovými donormi (obr. 19.4).

Zložitejšie pomery sú pri zlúčeninách, ktorých molekuly obsahujú viac asymetrických atómov. Napr. aldehydová forma hexózy – glukóza – vykazuje štyri asymetrické uhliky. Okolo každého z týchto asymetrických atómov je možné rôzne priestorové zloženie substituentov a v dôsledku toho môže existovať veľký počet izomérov. Vo všeobecnosti pri počte N asymetrických uhlíkov je počet možných izomérov rovný 2^N, takže aldohexóza môže vytvárať 2⁴ = 16 priestorových izomérov, ktoré sú všetky známe. Pravootáčavá *d*-glukóza (prírodná forma) má jednu hydroxylovú skupinu orientovanú v priestore na opačnú stranu ako ostatné hydroxyly a ľavootáčavá *l*-glukóza má vzhľadom na *d*-glukózu všetky hydroxyly priestorovo obrátené.

19.2. ABSORPCIA ELEKTROMAGNETICKÉHO ŽIARENIA

Zväzok lúčov elektromagnetického žiarenia, vysielaný nejakým zdrojom, možno vhodným experimentálnym zariadením (hranol, mriežka) rozložiť na jednotlivé vlnové dĺžky. Spektrum je záznam intenzity elektromagnetického žiarenia vzhľadom k jeho vlnovej dĺžke, alebo energii.

Spektrá podľa techniky získania rozdeľujeme na emisné, absorpčné a reflexné. Emisné spektrum vzniká, keď rozložíme žiarenie vychádzajúce priamo zo zdroja. Absorpčné spektrum vzniká rozložením žiarenia, ktoré prešlo cez vrstvu určitej látky (obr. 19.5). Reflexné spektrum vzniká rozložením žiarenia, ktoré sa odrazilo od povrchu vzorky.



Obr. 19.5. Vznik absorpčného spektra (vľavo) a ukážka absorpčného spektra (vpravo).

Atómy prvkov v plynnom skupenstve vysielajú spektrá čiarové. Molekuly a ióny látok v plynnom stave alebo roztoku produkujú spektrá pásové zložené z niekoľkých širších pásov a pri veľkej rozlišovacej schopnosti prístroja v nich možno rozoznať viaceré tesne zoskupené čiary (jemná štruktúra spektra).

Lambertov-Beerov zákon vyjadruje závislosť zmeny intenzity monochromatického žiarenia prechádzajúceho vrstvou roztoku látky L. Podľa tohto zákona je *absorbancia* *A* úmerná koncentrácii *c*(L) látky L a hrúbke *l* vrstvy roztoku

$$A = \log(I_0/I) = \varepsilon l c(L) \quad (19.2)$$

kde *I*₀ je pôvodná intenzita, *I* – intenzita prepusteného žiarenia. Koefficient ε predstavuje *molový absorpčný koeficient*. Keď koncentrácia je v jednotkách mol dm⁻³ a hrúbka vrstvy v jednotkách cm, potom ε má jednotku M⁻¹ cm⁻¹.

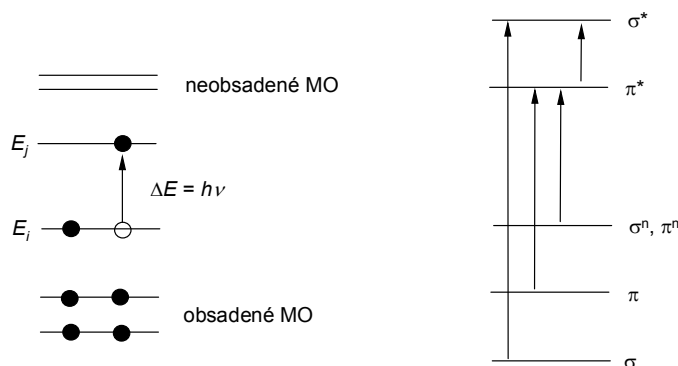
Transmitancia, T , roztoku je pomer intenzity po prechode I k pôvodnej intenzite I_0 (zvyčajne sa udáva v percentách): $T = I/I_0$. Krivka závislosti ε od vlnovej dĺžky λ , prípadne od vlnočtu $\tilde{\nu}$ predstavuje *absorpčnú krivku* alebo *absorpčný pás*. Niekedy sa uvádza aj závislosť $\log(\varepsilon)$ od λ . Tieto krivky priamo ukazujú, v ktorých oblastiach spektra použitého žiarenia látka absorbuje najsilnejšie a pre ktoré oblasti vlnových dĺžok je látka transparentná (obr. 19.5).

Absorpcia elektromagnetického žiarenia pri molekulách je, analogicky ako pri atómoch, spojená s prechodom elektrónov medzi rôznymi energetickými hladinami (obr. 19.6). Tieto hladiny prislúchajú jednotlivým molekulovým orbitálom a rozdiel medzi energiou nižšieho E_i a vyššieho orbitálu E_j zodpovedá kvantu energie krátkovlnného infračerveného, viditeľného alebo ultrafialového žiarenia, $\Delta E = E_j - E_i = h\nu$. Absorpcia vo viditeľnej časti spektra ($\lambda = 360 - 780$ nm) spôsobuje farebnosť látky, ktorá je zafarbená komplementárne k farbe pohlcovaného svetla. Komplementárne (doplnkové) farby sú: purpurová – zelená, červená – zelenomodrá, oranžová – modrá, žltá – indigová a zelenožltá – fialová. Látky, ktorých systém molekulových orbitálov umožňuje absorpciu všetkého viditeľného žiarenia, sú čierne (napr. grafit).

Prechody medzi rôznymi elektrónovými hladinami podmieňujú vznik elektrónových spektier, ktoré sa registrujú v blízkej infračervenej, viditeľnej alebo ultrafialovej oblasti. Elektrónové spektrá bezprostredne odrážajú elektrónovú štruktúru molekúl, a preto sú jedným zo základných prostriedkov na jej štúdium.

Hlavné druhy elektrónových prechodov, podmieňujúcich vznik pásov v elektrónových spektrách, sú tieto (obr. 19.6):

- Prechody z väzbového do protiväzbového σ^* -orbitálu, ktoré sa označujú ako $\sigma^* \leftarrow \sigma$. Pretože tento prechod vyžaduje vysokú energiu, zodpovedajúci pás sa nachádza v ďalekej ultrafialovej oblasti (nižšie 200 nm). Napr. divodík vykazuje pás prechodu $\sigma^* \leftarrow \sigma$ pri 109 nm.
- Prechody z väzbového do protiväzbového π^* -orbitálu, teda $\pi^* \leftarrow \pi$. Takéto prechody nastávajú v zlúčeninách, ktoré obsahujú π -väzby. Sú typické pre organické nenasýtené zlúčeniny, najmä s konjugovanými dvojitými väzbami (napr. benzén), a často spôsobujú ich charakteristické sfarbenie.
- Prechody z neväzbového orbitálu σ_n , prípadne π_n do protiväzbového π^* -orbitálu, t.j. $\pi^* \leftarrow \sigma_n$, prípadne $\pi^* \leftarrow \pi_n$. Tieto prechody sa vyskytujú v časticiach s π -väzbami a voľnými elektrónovými pári. Prechod $\pi^* \leftarrow \sigma_n$ sa uplatňuje pri aniónoch EO_4^{n-} ($E = \text{Cl}^{\text{VII}}, \text{S}^{\text{VI}}, \text{Mn}^{\text{VII}}, \text{Cr}^{\text{VI}}$ a i), kde je podmienený prechodom z π_n -orbitálu kyslíkového atómu do π^* -orbitálu, lokalizovaného zväčša na stredovom atóme E. V manganistanoch a chrómanoch nastáva príslušná absorpcia vo viditeľnej oblasti a podmieňuje ich charakteristické sfarbenie.
- Prechody z protiväzbového π^* -orbitálu do protiväzbového σ^* -orbitálu, teda $\sigma^* \leftarrow \pi^*$. Tieto prechody sa vyznačujú pomerne malou energiou. Spektrá halogénov obsahujú im zodpovedajúce pásy pri 258 nm – F_2 , 330 nm – Cl_2 , 420 nm – Br_2 a 520 nm – I_2 . Je zrejmé, že pri bróme a jóde je väčšia časť absorpcie posunutá do viditeľnej oblasti, preto sú tieto látky intenzívne sfarbené.



Obr. 19.6. Schéma absorpcie elektromagnetického žiarenia (vľavo) a klasifikácia elektrónových prechodov (vpravo).

Mnohé koordinačné zlúčeniny prechodných prvkov sú sfarbené a ich elektrónové spektrá vykazujú jeden alebo viac absorpčných pásov vo viditeľnej oblasti spektra. Energia spojená s absorpciou tohto žiarenia sa spotrebúva na prechody d-elektrónov centrálnemu atómu prechodného prvku, tzv. d-d prechody d-elektrónov centrálnemu atómu prechodného prvku, tzv. *d-d prechody*, medzi stavmi, ktoré vznikajú účinkom elektrického poľa ligandov poľa na energetické hladiny d-orbitálov.

Molekuly (na rozdiel od atómov) môžu prechádzať na iné energetické hladiny ešte zmenami vo vnútornom vibračnom pohybe atómových jadier a rotačnom pohybe molekuly. Tieto zmeny sú sprevádzané absorpciou malých kvánt energie, ktoré prislúchajú infračervenému žiareniu (IR). Infračervená oblasť sa zvyčajne rozdeľuje na blízku ($12\,500 - 4000\text{ cm}^{-1}$), strednú ($4000 - 400\text{ cm}^{-1}$) a ďalekú ($400 - 10\text{ cm}^{-1}$).

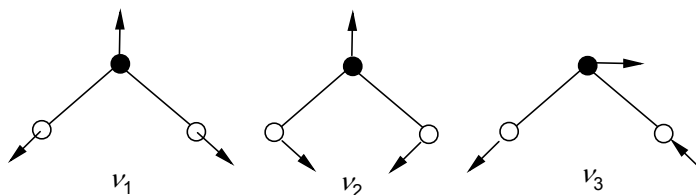
Vibračné spektrum je podmienené prechodmi medzi vibračnými hladinami, ktoré prislúchajú rovnakému elektrónovému stavu. Vibračné spektrá sa prejavujú v strednej, prípadne ďalej infračervenej oblasti. Vibračné spektrá sú v súvislosti so súmernosťou molekúl a dávajú informácie o štruktúrno-väzbových pomeroch v látkach, pevnostiach väzieb a pod.

Nevyhnutnou podmienkou pre to, aby sa vibrácie molekuly prejavili v infračervenom spektre, je zmena dipólového momentu molekuly v priebehu vibrácie. Vibrácie dvojatómových molekúl (napr. Cl_2) nespôsobujú vznik pásov v infračervenom spektre.

Príklad: Vibrácie v molekule vody. V tejto molekule sú možné tri spôsoby vibrácií (obr. 19.7):

- valenčné vibrácie ν_1 a ν_3 , pri ktorých sa menia medzijadrové vzdialenosti,
- deformačná vibrácia ν_2 , pri ktorej sa mení väzbový uhol.

Pri všetkých týchto vibráciách sa mení dipólový moment, a preto spôsobujú vznik absorpčných pásov v infračervenom spektre pri vlnôčoch 3657 cm^{-1} (ν_1), 1595 cm^{-1} (ν_2) a 3756 cm^{-1} (ν_3).



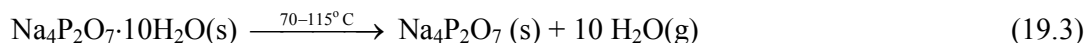
Obr. 19.7. Znázornenie vibrácií molekuly vody.

Prechody medzi rotačnými hladinami, ktoré patria tej istej vibračnej hladine, vyvolávajú vznik spektier pozorovaných v ďalej infračervenej oblasti a označovaných ako *rotačné spektrá*. Rotačné spektrá napr. umožňujú veľmi presné určenie väzbových dĺžok a uhlov v jednoduchých molekulách.

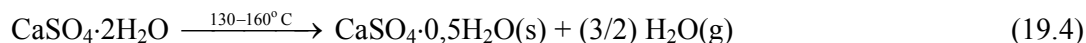
19.3. TERMICKÉ VLASTNOSTI LÁTKOK

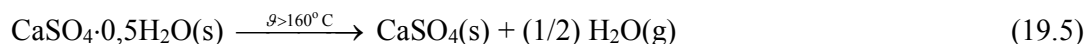
Pri zmene teploty sa menia fyzikálne, fyzikálno-chemické a niekedy aj chemické vlastnosti látok. Pri fyzikálnych zmenách pozorujeme zmeny postupné (kontinuálne) alebo skokovité (diskontinuálne). Pri kontinuálnych zmenách poznáme regulárne trendy, alebo anomálne trendy (tab. 19.2). K diskontinuálnym zmenám patria fázové premeny (skupenské premeny a fázové premeny v tuhej fáze), o ktorých bolo pojednané na inom mieste.

Látky, ktoré majú kryštalovú vodu, alebo vodu viazanú v podobe ligandov do akvakomplexov, pri zohrievaní vodu uvoľňujú. *Uvoľnenie kryštalovej vody* môže prebiehať v jednom stupni



alebo vo viacerých definovaných krokoch





Situáciu pri uvoľňovaní vody ovplyvňuje tlak vodnej pary nad tuhú látku. Ak sa kryštalohydrát nachádza v priestore bez vodnej pary (napr. v exikátore), uvoľňuje do okolia vodnú paru až kým sa ustáli rovnováha medzi kryštalohydrátom a okolitým tlakom vodnej pary. Tlak vodnej pary pri rovnováhe sa nazýva *rozkladný tlak*. Kryštalohydrát na voľnom vzduchu bude samovoľne strácať vodu, ak je jeho rozkladný tlak väčší, než je tlak vodnej pary v atmosfére. Vtedy kryštalohydrát prechádza na látku s menším obsahom vody – *zvetráva*. Naopak, ak je tlak vodnej pary v atmosfére vyšší než rozkladný tlak, potom kryštalohydrát prijíma vodnú paru – je *hygroskopický*. V niektorých prípadoch sa môže zmeniť na roztok (látka sa „rozteká“).

Tabuľka 19.2

Teplotné zmeny niektorých fyzikálnych a fyzikálno-chemických veličín

Vlastnosť	Jav pri zvyšovaní teploty	Príčina
<i>Látkové vlastnosti</i>		
Dĺžkový rozmer	teplotná rozťažnosť (dilatacia)	väčšia amplitúda kmitov častíc
Objem	zväčšenie (expanzia)	väčšia amplitúda kmitov častíc
Hustota	zmenšenie	zväčšenie objemu (výnimka napr. voda v okolí tuhnutia)
Viskozita	zmenšenie	zmenšenie vnútorného trenia kvapaliny (výnimka napr. kvapalná síra)
Elektrická vodivosť vodičov	zmenšenie	zväčšenie odporu v dôsledku väčšej amplitúdy kmitov častíc (výnimka napr. supravodiče)
Elektrická vodivosť polovodičov	zväčšenie	prekonávanie energetickej medzery zakázaného pásu
Magnetická susceptibilita paramagnetík	zmenšenie	rozusporiadanie magnetických momentov v magnetickom poli, (výnimka napr. látky s prechodom do vysokospinového stavu)
<i>Fyzikálno-chemické veličiny</i>		
Entropia	zväčšenie	väčšia neusporiadanosť sústavy
Entalpia	zväčšenie	väčšia vnútorná energia
Rovnovážna konštanta	zväčšenie pre endotermický dej zmenšenie pre exotermický dej	van 't Hoffov vzťah $(d \ln K / dT) = \Delta H / RT^2$
Rýchlosť chemickej reakcie	zväčšenie	Arrheniov vzťah $v = A \exp(-E^\ddagger / RT)$
Redoxný potenciál	zmenšenie	Nernstov-Petersov vzťah $E = E^\ominus + (RT/zF) \ln(c_{\text{ox}}/c_{\text{red}})$
Konštanta autoprotolýzy	zväčšenie	endotermický dej
pH čistej vody	zmenšenie, pH < 7	zväčšenie konštanty autoprotolýzy vody
Súčin rozpustnosti	zväčšenie	$\Delta_{\text{sol}} H < 0$
Rozpustnosť	spravidla sa zväčšuje	
Konštanta ionizácie	zväčšenie	$\Delta_{\text{dis}} H < 0$
Chemický potenciál	zväčšenie	$\mu = \mu^\ominus + RT \ln x$

Zmenou teploty môže dôjsť k chemickým premenám, a tak k vzniku nových látok. Pri tepelnom rozklade látok sa často uvoľňujú malé molekuly, ako sú H₂O, NH₃, CO₂, SO₂, SO₃, O₂, N₂ a i. K takýmto rozkladným reakciám patria nasledovné:

- rozklad hydroxidov kovov a hydrogélov oxidov kovov za uvoľnenia vody

$$\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) \xrightarrow{g>100^\circ\text{C}} \text{MgO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad (19.6)$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{105^\circ\text{C}} 2 \text{FeO(OH)}(\text{s}) + (x - 1) \text{H}_2\text{O} \quad (19.7)$$
- rozklad amónnych solí za uvoľnenia NH₃ (neredoxné deje) alebo iných plynov (redoxné deje)

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{s}) \quad (19.8)$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad (19.9)$$

$$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \quad (19.10)$$

$$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad (19.11)$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{s}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad (19.12)$$
- rozklad uhličitanov za uvoľnenia CO₂

$$2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad (19.13)$$

$$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad (19.14)$$
- rozklad niektorých síranov a siričatinov za uvoľnenia oxidov síry

$$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{SO}_3(\text{g}) \quad (19.15)$$

$$\text{MgSO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{MgO}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{g}) \quad (19.16)$$
- rozklad niektorých solí oxokyselín a niektorých oxidov za uvoľnenia dikyslíka (redoxná reakcia)

$$2 \text{KNO}_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{KNO}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad (19.17)$$

$$2 \text{KMnO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4(\text{s}) + \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad (19.18)$$

$$\text{KClO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{KCl}(\text{s}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \quad (19.19)$$

$$2 \text{HgO}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Hg}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad (19.20)$$

Ďalšími typmi termických reakcií sú:

- termická kondenzácia* (neredoxná reakcia, uvoľňuje sa malá molekula, zvyčajne voda)

$$2 \text{NaHSO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad (19.21)$$

$$2 \text{KHSO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad (19.22)$$
- disproporcionácia* (druh redoxnej reakcie)

$$4 \text{K}_2\text{SO}_3(\text{s}) \rightarrow 3 \text{K}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \text{K}_2\text{S}(\text{s}) \quad (19.23)$$

$$4 \text{KClO}_4(\text{s}) \rightarrow 3 \text{KClO}_3(\text{s}) + \text{KCl}(\text{s}) \quad (19.24)$$

$$3 \text{NaClO}(\text{s}) \rightarrow \text{NaClO}_3(\text{s}) + 2 \text{NaCl}(\text{s}) \quad (19.25)$$
- izomerizácia*

$$2 \text{NH}_4\text{NCO}(\text{s}) \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO}(\text{s}) - \text{močovina} \quad (19.26)$$
- reakcia na suchej ceste*

$$\text{KClO}_3(\text{s}) + 3 \text{MnO}_2(\text{s}) + 6 \text{KOH} \rightarrow 3 \text{K}_2\text{MnO}_4(\text{s}) + \text{KCl}(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad (19.27)$$

$$3 \text{KNO}_3(\text{s}) + \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4 \text{KOH} \rightarrow 2 \text{K}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 3 \text{KNO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad (19.28)$$

K najdôležitejším termickým reakciám patrí *termická syntéza*

- syntéza z jednoduchých látok (prvkov)

$$\text{Hg}(\text{l}) + \text{S}(\text{l}) \rightarrow \text{HgS}(\text{s}) \quad (19.29)$$

$$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g}) \quad (19.30)$$
- syntéza z oxidov pri príprave ternárnych, kvaterných a iných zložitých oxidov

$$6 \text{CuO}(\text{s}) + \text{Y}_2\text{O}_3(\text{s}) + 4 \text{BaO}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}(\text{s}) \quad (19.31)$$

Kontrolné otázky:

1. Zopakujte si pojmy: (1) elektromagnetické žiarenie, (2) frekvencia, (3) vlnová dĺžka, (4) vlnočet, (5) Planckov vzťah, (6) viditeľné svetlo, (7) farby viditeľného svetla, (8) rýchlosť svetla, (9) fázový prechod 1. poriadku, (10) enantiomorfná premena, (11) monotropná premena, (12) fázový prechod 2. poriadku.
2. Definujte pojmy: (1) index lomu, (2) lineárne polarizované svetlo, (3) polarizačná rovina, (4) optická aktivita, (5) racemická zmes, (6) enantioméry, (7) chiralita, (8) asymetrický uhlík, (9) spektrum, (10) absorpčné spektrum, (11) absorbancia, (12) molový absorpčný koeficient, (13) transmitancia, (14) absorpčný pás, (15) elektrónové spektrum, (16) vibrácie jadier, (17) rozkladný tlak kryštalohydrátu.
3. Uveďte: (1) rozmer vlnovej dĺžky a vlnočtu elektromagnetického žiarenia, (2) ktorá látka má najväčší index lomu, (3) druhy otáčavosti a ich pomenovania, (4) podstatu chiralitu, (5) príklad optických antipódov, (6) druhy spektier podľa techniky záznamu, (7) Lambertov-Beerov zákon, (8) rozmer molového absorpčného koeficientu, (9) podstatu farebnosti látok, (10) akú vlastnosť má čierna látka, (11) ako sa mení hustota vody s teplotou, (12) príčinu zvetrávania niektorých kryštalohydrátov, (13) kedy je kryštalohydrát hygroskopický.
4. Vymenujte: (1) regulárne fyzikálne trendy pri zmene teploty, (2) anomálne fyzikálne trendy pri zmene teploty.
5. Odôvodnite: (1) prečo racemická zmes nemá vplyv na polarizované svetlo, (2) prečo je vodný roztok KMnO_4 sfarbený fialovo.