

1. Atom

Struktura atomu

- složen z kladně nabitého jádra a záporně nabitého obalu
- jádro
 - o kladně nabité protony a neutrální neutrony, sumárně nukleony
 - o jsou konstituovány z částic zvané kvarky
 - o nukleony jsou k sobě poutány jadernou silou (polní částice: *gluony*), neutrony zmírňují odpuzivé síly mezi protony
 - o počet protonů – protonové (atomové) číslo Z
 - o počet nukleonů – nukleonové (hmotnostní) číslo A
 - o **nuklidy** = atomy mající stejné A
 - o **izotopy** = atomy mající stejné Z , ale odlišné A (jiný počet neutronů)
 - o **izobary** = atomy mající odlišné Z
 - o **radioizotopy** = mají nestabilní jádro, neboť nevyhovuje počet neutronů (neutrony vybočují z řeky stability), podléhají radioaktivnímu rozpadu
- obal
 - o záporně nabité elektrony (fundamentální/nedělitelné částice)
 - o kompenzují počet kladných protonů v jádře
 - o popsán kvantově mechanickým modelem atomu
- iont: nabitá částice, vzniká ionizací
 - o **kationt** = kladný, převažují protony
 - o **aniont** = záporný, převažují elektrony

Vývoj atomové teorie

1) Atomismus

- vznikl v antickém Řecku
- filosofický směr, podle kterého je vesmír složen z nedělitelných a miniaturních částíček = atomů (*atomos* – řec. nedělitelný)
- hmotu nelze dělit donekonečna
- Démokritos, Leukippos

2) Atomová teorie

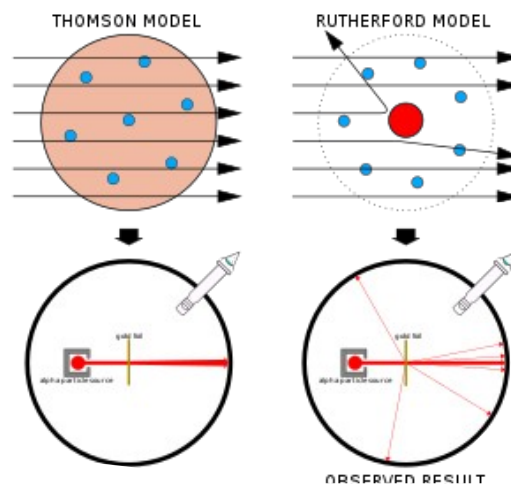
- John Dalton, začátek 19. století
- hmota je složena z malých, dále nedělitelných, částic – atomů
- atomy jednoho prvku jsou stejné, atomy různých prvků jsou odlišné
- spojováním atomů vznikají chemické sloučeniny
- při chemických reakcích dochází pouze k přeskupování atomů, atomy nevznikají ani nezánikají

3) Pudinkový model

- J. J. Thompson, 1897
- objevitel elektronu = Thomson vyvrátil nedělitelnost atomu (objevil subatomární částici)
- elektrony jsou rovnoměrně rozmístěny v kladně nabitě hmotě jako hrozinky v pudinku
- atom obsahuje tolik elektronů, aby byl elektroneutrální

4) Planetární model

- Ernst Rutherford (Thomsonův žák), 1909
- Rutherford odstřeloval kladně nabitě alfa částice na tenkou zlatou fólii – místo toho, aby všechny částice proletěly „pudinkem“, některé z nich byla vychýlena nebo odražena = kladně nabitá část musí zabírat minimum objemu atomu
- atom obsahuje záporně nabitě elektrony a kladně nabitě jádro
- elektrony obíhají kolem jádra po svých tzv. stacionárních drahách jako planety kolem slunce
- teorie je v rozporu s klasickou fyzikou (elektrony při periodickém oběhu kolem jádra vyzařují elektromagnetické vlnění, což je kompenzováno snížením polohové energie, čímž by se elektron postupně přibližoval k jádru, až by s ním splynul a atom by zanikl)



5) Bohrov – Sommerfeldův model

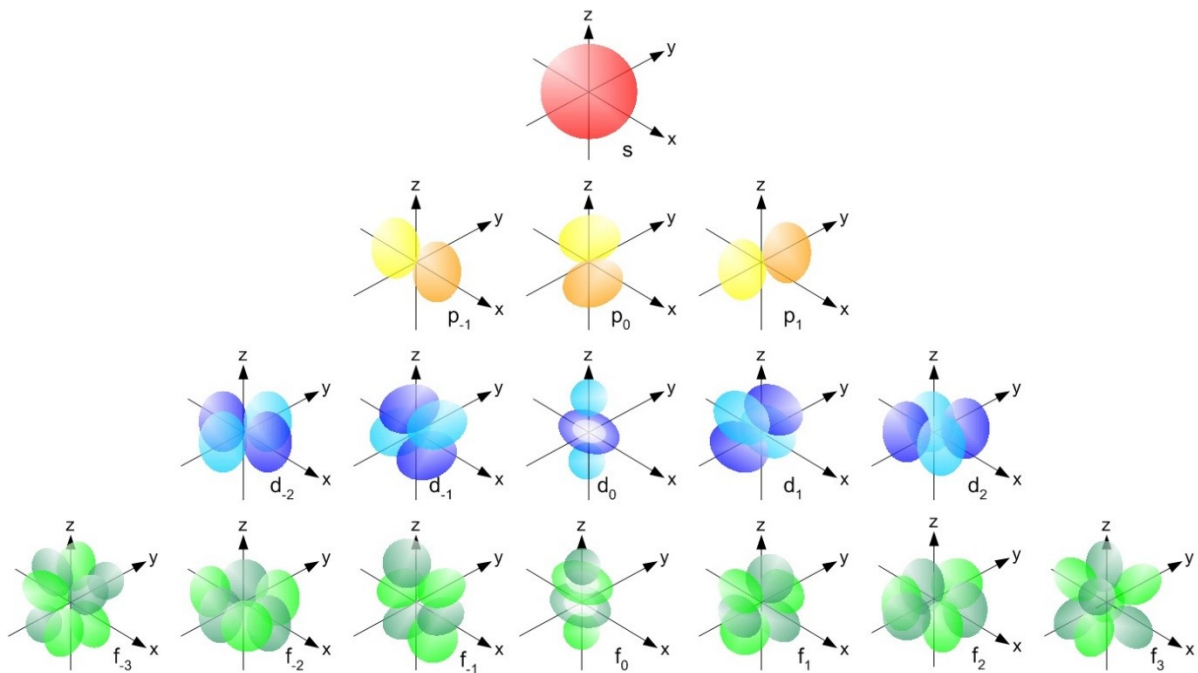
- dánský fyzik Niels Bohr a německý fyzik Arnold Sommerfeld, 1913
- stanovil tzv. Bohrovy postuláty
 - o elektron se okolo jádra může pohybovat jen po určitých eliptických drahách s určitou polohovou energií
 - o elektron při svém periodickém pohybu nevyzařuje elektromagnetické vlnění
 - o elektron přijímá nebo vyzařuje elmag vlnění pouze při přechodu z jedné dráhy na druhou

6) Kvantově mechanický model

- všeobecně uznávaný
- energie elektronu se může měnit pouze po určitých **kvatech** = polohovou energii může v atomu měnit skokově, nikoliv spojitě
- **korpuskulárně-vlnový dualismus**: elektron se při některých pokusech chová jako hmotná kulička, jindy jako vlna
- **Heisenbergův princip neurčitosti**: principiálně není možné stanovit zároveň přesnou polohu a hybnost elektronu
- stav elektronu (polohu, energii) popisujeme pomocí vlnové funkce = výsledkem jsou matematicky definované hustoty pravděpodobnosti = **orbitaly**
- orbital je prostor kolem jádra atomu, kde se v danou chvíli vyskytuje elektron s nejvyšší pravděpodobností, nahrazují Daltonovy stacionární dráhy
- každý elektron v obalu je charakterizován čtyřmi kvantovými čísly
 - o **hlavní kvantové číslo n**

- popisuje energii elektronu (vzdálenost od jádra)
 - nabývá hodnot $n=1,2,3,4 \dots$ nebo $n=K,L,M,N\dots$
 - energeticky nejvyšší vrstva (slupka) se nazývá **valenční**
 - základní stav: všechny elektrony mají minimální energii
 - exitovaný stav: elektron přešel do energeticky vyšší hladiny, následné snížení energie je doprovázeno elmag zářením
 - atom v exitovaném stavu označujeme hvězdičkou, např. ${}^6\text{C}^*$
- **vedlejší kvantové číslo l**
- rozhoduje o tvaru orbitalu (hustotě pravděpodobnosti)
 - nabývá hodnot $n-1$
 - značí se písmeny *s, p, d, f* a *g* podle tabulky:

n	1	2	3	4	5
l	0	1	2	3	4
orbita l	s	p	d	f	g



- **magnetické kvantové číslo m**
- určuje tvar orbitalu v prostoru
 - nabývá hodnot $-l$ až $+l$
 - např. pro orbital d ($l = 2$) to jsou hodnoty $-2, -1, 0, 1, 2$ – tedy celkem 5 možných orientací
 - degenerované orbitaly = mají stejnou energii (tj. n), ale liší se magnetickým číslem
- **spinové magnetické kvantové číslo**
- spin = vlastní moment hybnosti elektronu (rotace elektronu)
 - každý elektron může mít spin buď $+\frac{1}{2}$ nebo $-\frac{1}{2}$

Elektronová konfigurace atomu

- ukazuje, jak elektrony obsadí jednotlivé orbitály a energetické hladiny v daném atomu
- elektronová konfigurace se v základním stavu řídí třemi pravidly

1) Výstavbový princip

- elektrony obsazují jednotlivé energetické hladiny a orbitály postupně, od nejnižší
- systém tak má minimální energii
- minimální energii odpovídá následné pořadí orbitalů (od Z 1 až 118):

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, **3d**, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, **4f**, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p

2) Hundovo pravidlo maximální multiplicity

- degenerované orbitály se nejdříve obsazují po jednom elektronu, až po vyčerpání všech degenerovaných orbitalů se zaplňují po dvou
- spiny jsou u zcela zaplněných deg. orbitalů stejná

3) Pauliho princip vylučnosti

- v jenom orbitalu musí mít pár elektronů navzájem opačný spin
- z toho zároveň vyplývá, že žádné dva elektrony v atomu nemohou mít všechny čtyři kvantová čísla stejná

Zápis konfigurace

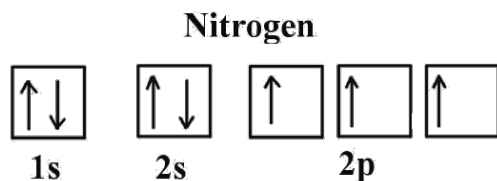
- první se píše n, poté l, počet elektronů se píše jako horní exponent
- exponent 1 možno vynechat
- elektronová konfigurace dusíku:

$1s^2 2s^2 2p^3$

- zkrácený zápis = využívá se konfigurace nejbližšího vzácného plynu s nižším Z, které se shrne do symbolu prvku v hranatých závorkách, vypsána tak zůstane pouze **valenční vrsta** daného el. obalu, např. u dusíku:

$[_2\text{He}] : 2p^3$

- grafickým zápisem jest *rámečkový diagram*, u dusíku:



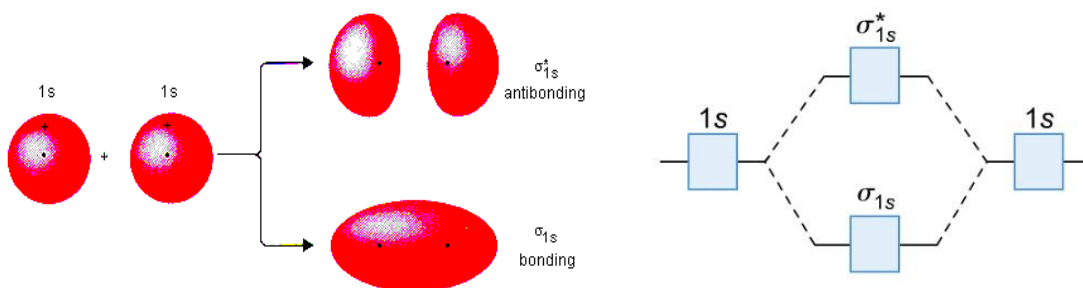
2. Chemická vazba

Chemická vazba

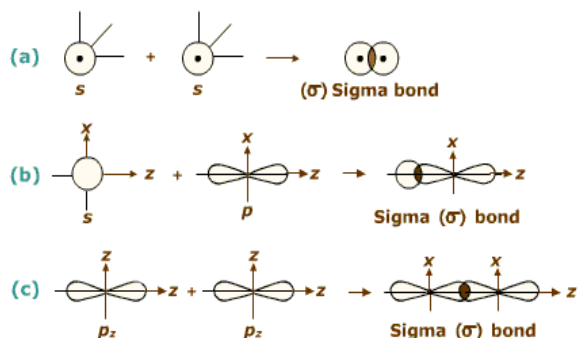
- soudržné síly, které nazýváme poutají sloučené atomy v molekule
- molekula = částice složená ze dvou a více atomů, k sobě poutaných chemickou vazbou
- chemická vazba je sprostředkována elektrony
- při vzniku vazby dojde ke změně elektronové hustoty obou atomů a to tak, že dojde k poklesu celkové potenciální energie elektronů
- molekuly tak mají nižší energii, než izolované atomy
- **disociační energie** (vazebná energie) = energie potřebná k rozštěpení vazby, jedná se o energetickou bariéru u mnoha dějů
- **délka vazby** = je vyvážena poutací silou elektronů a odpudivou silou atomových jader

Molekulové orbitály a jejich konfigurace

- splynutím/překryvem atomových orbitalů dvou atomů vznikne **molekulový orbital**
- vždy vznikne jeden orbital vazebný a jeden protivazebný
- splynutím dvou orbitalů 1s vzniká jeden vazebný orbital σ_{1s} (sigma) a jeden protivazebný orbital σ^*_{1s}
- **vazebné orbitály** = jejich vznik je spjat s poklesem potenciální energie elektronů a zvyšují hustotu mezi jádry
- **protivazebné orbitály** = mají vyšší energii, než jejich vazebné protiklady, snižují elektronovou hustotu mezi jádry



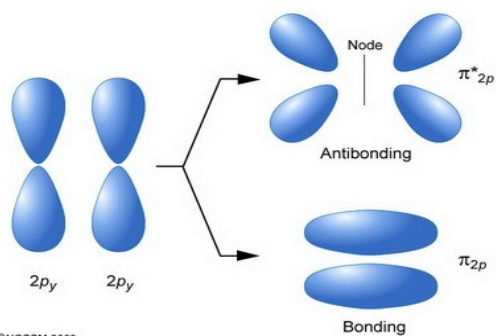
- **vazba σ** = vznikne obsazením vazebného orbitalu σ a má vlastní osu shodnou se spojnicí jader a jedná se o **jednoduchou vazbu**
- vazebný orbital σ může vzniknout splynutím dvou orbitalů s , dvou orbitalů p anebo orbitalu s a p



Formation of a sigma bond due to (a) The s - s overlap

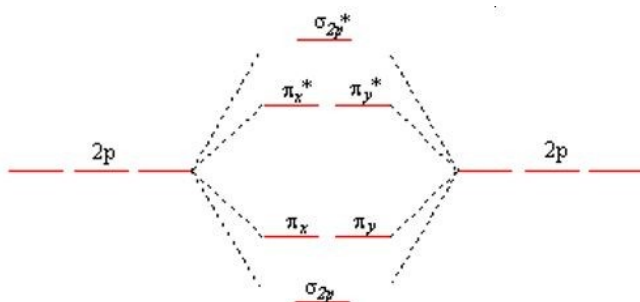
(b) The s - p overlap (c) The p_z - p_z overlap

- pokud překryv dvou orbitalů p neprobíhá ve stejné ose, jako je spojnice atomů, nýbrž ve dvou osách rovnoběžných, vzniká **molekulový orbital π** (jeden vazebný a jeden protivazebný) a obsazením vazebného orbitalu π vzniká **π vazba**
- zvyšuje se tím elektronová hustota nad a pod rovinou spojnice atomů

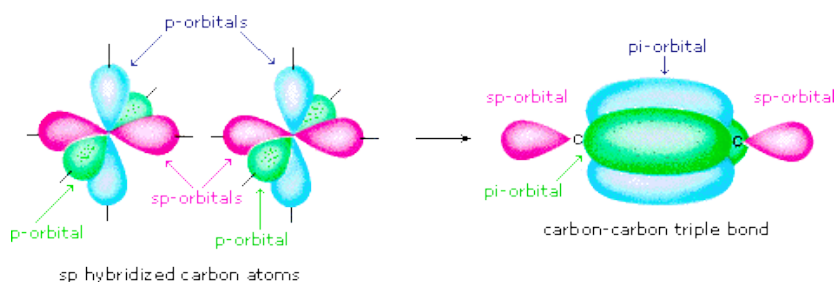


©NCSSM 2003

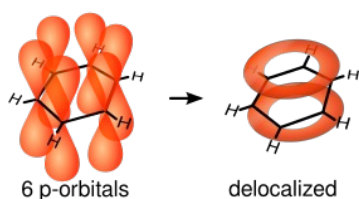
- spárováním všech tří degenerovaných p orbitalů s druhou trojicí vznikne jeden orbital σ (jeden pár leží ve stejné rovině jako spojnice jader) a dva orbitaly π



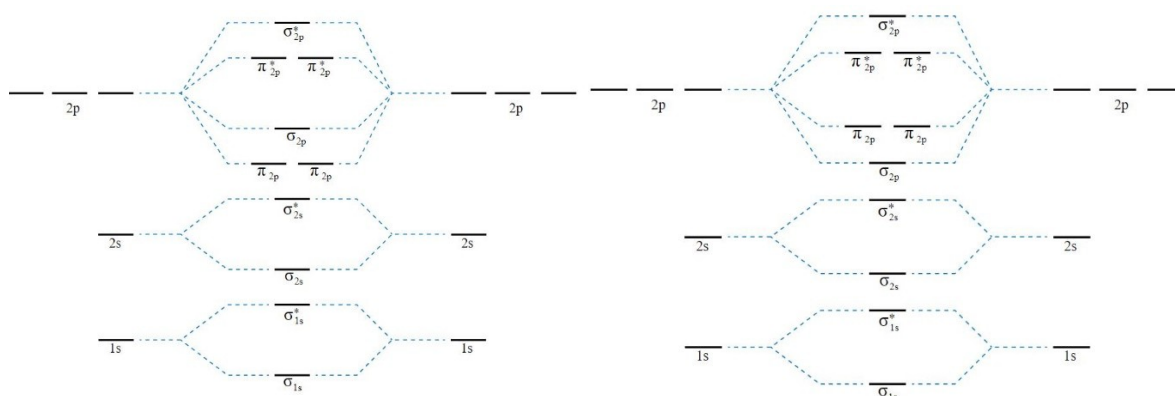
- dva degenerované π orbitaly mají tendenci splynout do jedné souvislé plochy a sdílet elektrony delokalizovaně – vznikne symetrický válec



- při existenci několika vazeb v konjugovaném systému dochází k delokalizaci elektronů, tj. jejich rozptýlení po souvislé ploše delokalizovaného systému, vzniká elektronový oblak/plýn (např. benzen, β -karoten, grafit)



- složitější elektronové systémy (celé molekuly) posouvají jednotlivé energetické hladiny MO a proto diagram výše platí pouze pro nejjednodušší bimolekulární případy
- **jednoduchá vazba** = vazba σ
- **dvojná vazba** = jedna vazba σ a jedna vazba π
- **trojná vazba** = jedna vazba σ a dvě vazby π
- každý vazebný orbital má svého protivazebného antipoda
- v konfiguraci musí převažovat elektrony ve vazebných orbitalech, v opačném případě (více elektronů je v orbitalech antivazebných) není u vazby možná její existence
- elektronové konfiguraci nejmenších dvouatomových molekul ($Z = 1$ až 9) odpovídá následující diagram molekulových orbitalů:



- obrázek vlevo platí pro prvky H až N, vpravo pro prvky O a F
- u složitějších molekul jsou energetické hladiny různě posunuty, výsledný diagram není jednoduché určit
- obsazování elektronů se řídí stejnými pravidly jako u atomových orbitalů (výstavbový princip, Pauliho princip, Hundovo pravidlo)
- **vazebný řád** = $\frac{1}{2}$ (počet e^- ve vazebných orbitalech – počet e^- v protivazebných orbitalech)

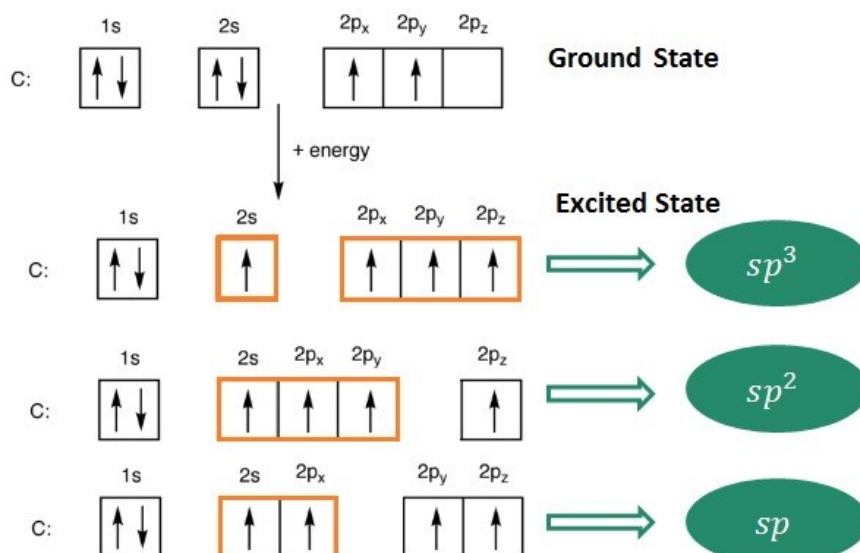
- vyšší hodnota řádu vazby znamená větší pevnost (vyšší energii) a kratší délku vazby
- zaplňování protivazebných orbitalů znamená zeslabení vazby
- jsou-li v posledních dvou degenerovaných orbitalech po jednom obsazeny elektrony se stejným spinem, bude molekula paramagnetická¹

Oktetové pravidlo

- objasňuje vaznost prvků 2. a 3. periody
- prvky vytváří tolik vazeb (přijímají nebo odevzdávají elektrony), aby nabyly energeticky stabilní konfigurace vzácného plynu
- pro první periodu (H, He) platí **elektronový dublet**
- prvky vyšších period ve vazbách zapojují své *d* a *f* orbitaly, situace je komplikovaná
- rovněž stabilní jsou AO zaplněné jen zpola

Hybridizace

- atomové orbitaly se v molekulách kombinují na vzniku molekulových orbitalů
- hybridní orbitaly vznikají geometrickou kombinací (hybridizací) atomových orbitalů, čímž se dosáhne rovnocennosti jednotlivých vazeb
- teoreticky odvozeným stavem je excitace elektronů tak, aby byly v každém orbitalu po jednom a mohlo dojít k vytvoření rovnocenných vazeb, např. v atomu uhlíku
- podle toho, kolik orbitalů se zapojí do hybridizace a kolik zůstane volných, rozlišujeme hybridizace sp , sp^2 , sp^3 a se zapojením *d* orbitalů pak sp^3d a sp^3d^2



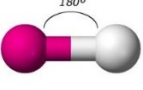
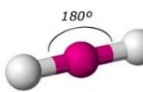
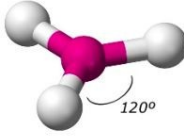
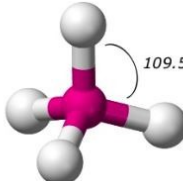
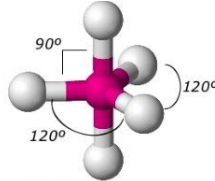
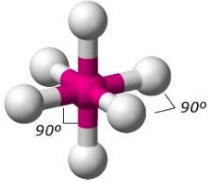
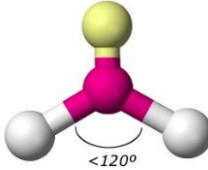
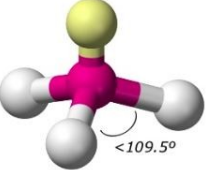
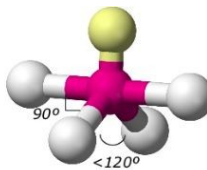
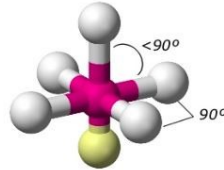
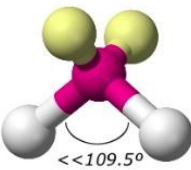
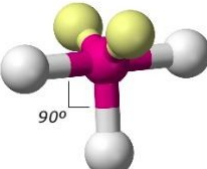
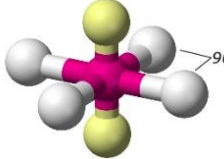
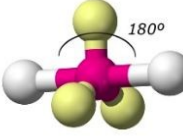
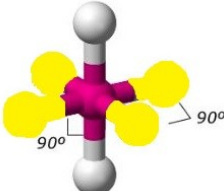
¹ Paramagnetické látky jsou vtahovány do magnetického pole, diamagnetické látky jsou magnetickým polem odpuzovány.

- pokud jsou všechny hybridizované atomy zužitkovány na vznik vazeb, mluvíme o hybridizaci ekvivalentní
- ne všechny hybridizované orbitály se musí podílet na vzniku vazeb – mohou zůstat nevazebné pouze s elektronovým párem = hybridizace neekvivalentní
- vazebný úhel = jeho velikost je ovlivněna sousedními elektronovými dvojicemi
- odpuzování elektronů vazebných i nevazebných zapřičiňuje co možná největší vazebné úhly (nejnižší odpudivé silové napětí)
- síla odpuzování klesá ve dvojicích: volný pár – volný pár > volný pár – vazebný pár > vazebný pár – vazebný pár
- neekvivalentně hybridizované molekuly mají proto jiné vazebné úhly, než plně zaplněné

Je nutné mít na paměti, že:

- a) hybridizace je matematický (nikoliv reálný) proces
- b) reálný vznik elektronových hustot složitějších molekul dosud není opodstatněn

Tabulka: hybridizace a její neekvivalentní formy

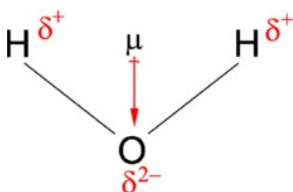
	hybridizace sp	hybridizace sp ²	hybridizace sp ³	hybridizace sp ³ d	hybridizace sp ³ d ²
vstupní orbitály	s, p	s, p, p	s, p, p, p	s, p, p, p, d	s, p, p, p, d, d
hybridní orbitály	2x sp	3x sp ²	4x sp ³	5x sp ³ d	6x sp ³ d ²
tvar molekuly	lineární	rovnostranný Δ	tetraedr	trigonální bipyramida	oktaedr
vazebné úhly	180°	120°	109°28'	90° a 120°	90°
tvar molekuly	a)  b) 				
Příklady	a) CO, HF, O ₂ b) C ₂ H ₂ , CO ₂	BH ₃ , (NO ₃) ⁻ , SO ₃ , (CO ₃) ²⁻	SiH ₄ , (PO ₄) ³⁻ , (SO ₄) ²⁻ , (ClO ₄) ⁻	PCl ₅ , AsF ₅	SF ₆ , WCl ₆
neekvivalentní hybridizace	1	<u>Lomená</u> : SO ₂ , O ₃ , (NO ₂) ⁻ 	<u>Trigonální pyramida</u> : NH ₃ , (SO ₃) ²⁻ , H ₃ O ⁺ , PCl ₃ 	<u>Houpačka</u> : SF ₄ 	<u>Tetragonální pyramida</u> : ClF ₅ , BrF ₆ , XeOF ₄ 
	2		<u>Lomená</u> : H ₂ O, H ₂ S, OF ₂ 	<u>T-tvar</u> : ClF ₃ , BrF ₃ 	<u>Čtverec</u> : XeF ₄ 
	3			<u>Lineární</u> : XeF ₂ , I ₃ 	<u>Lineární</u> : 

Druhy chemických vazeb

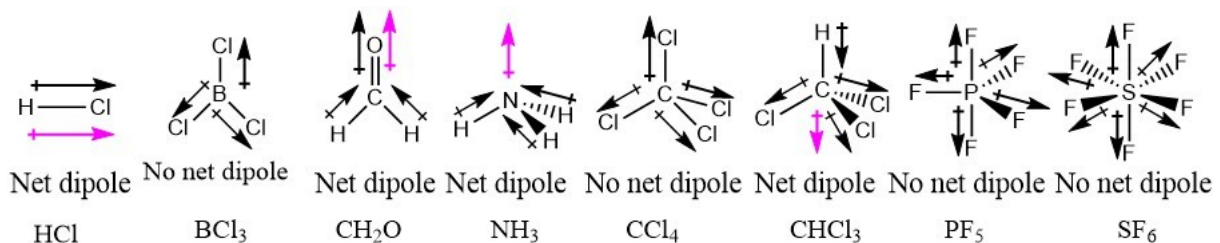
- Rozlišujeme vazby (síly) intramolekulární a intermolekulární
 - o **Intramolekulární síly** tvoří samotnou molekulu: vazba kovalentní (nepolární, polární), iontová, koordinačně kovalentní, kovová
 - o **Intermolekulární síly** jsou výsledkem dipólů nebo momentálních elektrických nábojů jednotlivých molekul (van der Waalovy síly)

Kovalentní vazba

- vazebný elektronový pár v molekule AB vznikl poskytnutím jednoho elektronu od atomu A a jednoho od atomu B
- stejnojaderné dvouatomové molekuly X_2 mají elektronový pár přesně uprostřed (obě jádra působí naprosto stejně)
- u vazby ze dvou různých atomů poutá jedno jádro elektronový pár silněji a atom se tak nepatrně nabije záporně, druhý atom kladně (parciální náboje)
- míra schopnosti jader si přitahovat elektrony = **elektronegativita**, tabelována v PSP
- je-li rozdíl elektronegativit menší než 0,4 je molekula nenabitá a vazba je **nepolární**
- je-li rozdíl větší jak 0,4 molekula má kladnou a zápornou část (**dipól**), vazba je **polární**
- dióly v molekulách jsou příčinou některých mezimolekulárních sil
- nepolární molekuly: Cl_2 , H_2S , CH_4
- polární molekuly: H_2O , HCl , P_4O_{10}

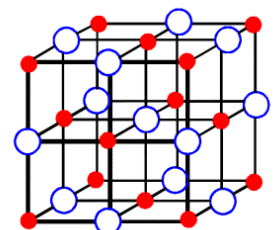


- na polaritě složitějších molekul má velký vliv též dipólový či moment (je-li vektorový součet nulový, je molekula nepolární)



Iontová vazba

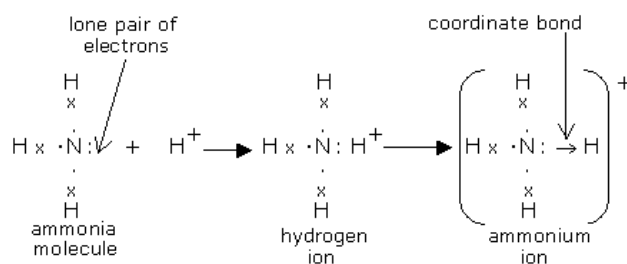
- je-li rozdíl elektronegativit vyšší jak 1,4 jsou atomy prakticky ve formě iontů = **iontová vazba**
- atom s vyšší elektronegativitou vlastní prakticky oba elektrony



- iontové sloučeniny mají tendenci krystalizovat do pravidelných iontových mřížek
- **iontový krystal** – záporné ionty jsou rovnoměrně obklopeny kladnými ionty a naopak, navzájem jsou poutány pouze elektrickou silou
- iontové sloučeniny: NaCl (na obrázku), AgBr

Koordinálně kovalentní vazba

- též donor – akceptorní, koordinační nebo dativní
- celý elektronový pár poskytuje jeden z vazebných partnerů (donor)
- druhý z vazebných párů má volný orbital a celý pár přijme (akceptor)
- tato vazba se dá vyložit pomocí Lewisovské teorie kyselin a zásad
- např. vznik amonného kationtu



- amoniak = lewisovská zásada
- vodíkový kationt = lewisovská kyselina
- vzniklé sloučeniny se nazývají koordinační (též komplexní) a situují se do hranatých závorek
- koordinálně kovalentním vazbám se věnuje obor koordinační chemie

Kovová vazba

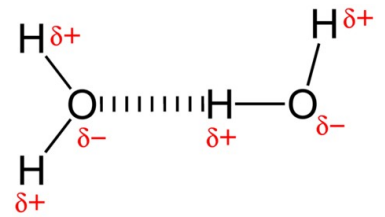
- kationtu kovů jsou umístěny v krystalové mřížce
- orbitaly a elektrony jsou nad a pod rovinou atomů delokalizovány
- elektrony se vyskytují v podobě elektronového plynu / oblaku
- delokalizované elektrony můžou za kovový lesk, tepelnou a elektrickou vodivost

Van der Waalovy síly

- mezimolekulární síly
- jsou výsledkem dipólů nebo momentálních nábojů v molekule, čímž se molekuly navzájem elektricky přitahují

1) vodíkové můstky

- nejsilnější intermolekulární síly
- atomy s vysokou elektronegativitou (H, F, O, N) – mají velké parciální náboje = velké dipóly = silné elektrické síly, např. voda, DNA
- zapříčiňují vysoký bod varu



2) coulombické síly

- elektrostatické síly mezi permanentními dióly dvou molekul
- záporný parciální náboj se přitahuje s kladným a naopak
- na stejném principu fungují i vodíkové můstky, coulombické síly jsou však mnohem slabší (u atomů s ne tak velkou elektronegativitou)

3) Londonovy disperzní síly

- Oscilací elektronových obalů v určité momenty nesplývají kladná a záporná těžiště a vytvářejí se tak na okamžik lokální náboje – oscilující dipóly
- Oscilující dipóly dvou molekul na sebe elektrostaticky působí
- Probíhá u všech látek, významné u organických (tj. jinak nepolárních) molekul



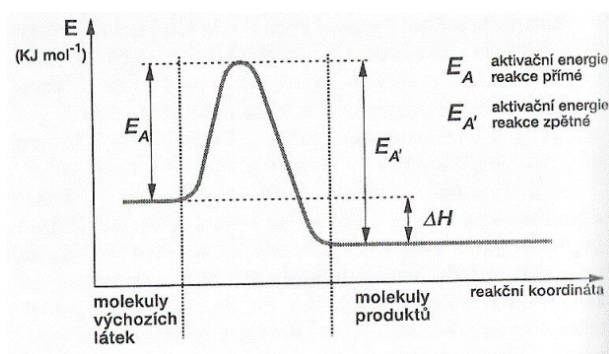
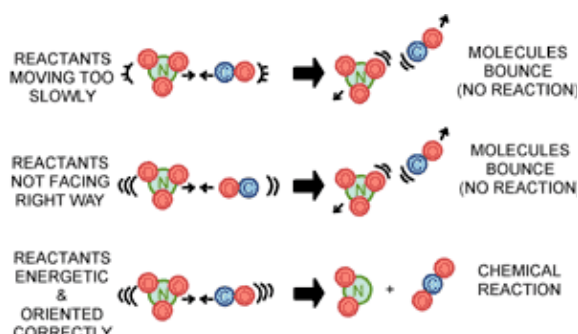
3. Reakční kinetika, rovnováha

Reakční kinetika

- zabývá se rychlostí chemických reakcí a faktory, které tuto rychlost ovlivňují
- vysvětluje reakční mechanismus
- vyplývá z ní chemická rovnováha
- reakční kinetika vypracovala dvě teorie, za jakých podmínek může proběhnout chemická reakce – **srážková teorie** a **teorie aktivovaného komplexu**

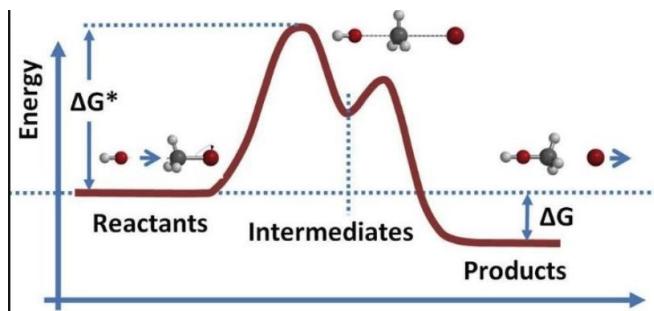
Srážková teorie

- aby mohla chemická reakce proběhnout, musí se reaktanty srazit a dospět k tzv. efektivní srážce – musí mít:
 - o dostatečnou kinetickou energii
 - o vhodnou prostorovou orientaci
- ostatní srážky jsou neúčinné a nevedou ke vzniku produktů
- kinetická energie je nutná k překonání energetické bariéry, která je rovna disociační energii vazeb (tzv. aktivační energie E_A , energetický val)



Teorie aktivovaného komplexu

- vystřídala srážkovou teorii
- postupné přibližování reaktantů vede k zanikání původních vazeb (energie se spotřebovává, disociační energie – nutný vklad Gibbsovy energie) a zároveň se začínají vytvářet vazby mezi atomy produktů (elektrony snižují potenciální energii, uvolňuje se Gibbsova energie)
- nestálý meziprodukt mezi reaktanty a produkty se nazývá **aktivovaný komplex**, značí se *



Molekularita

- aby reakce mohla proběhnout, musí se srazit určitý počet částic
- počet srážejících se částic se nazývá molekularita reakce
- nejčastější jsou reakce monomolekulární a bimolekulární

Řád reakce

- veličina popisující závislost rychlosti reakce na koncentraci výchozích látek
- u jednoduchých izolovaných reakcí je řád reakce roven součtu stechiometrických koeficientů
- důležitá veličina při objasňování reakčních mechanismů
- reakce nultého řádu
 - o $v = k$
 - o rychlost reakce nezávisí na koncentraci dané látky, pouze na rychlostní konstantě (jež je funkcí teploty)
 - o eliminace alkoholu z těla
- reakce prvního řádu ($A \rightarrow$ produkty)
 - o $v = k c_A$
 - o rychlost je lineární funkcí koncentrace dané látky
 - o rychlost je úměrná okamžité koncentraci dané látky
- reakce druhého řádu
 - o dvě možné reakce
 - a) $2A \rightarrow$ produkty ... $v = k c_A^2$
 - b) $A + B \rightarrow$ produkty ... $v = k c_A c_B$
 - o v případě homomolekulární reakce je reakce závislá na druhé mocnině okamžité koncentrace, v případě heteromolekulární reakce je rychlost závislá na součinu koncentrací obou látek
- reakce třetího řádu
 - o tři možné reakce
 - a) $3A \rightarrow$ produkty .. $v = k c_A^3$
 - b) $2A + B \rightarrow$ produkty ... $v = k c_A^2 c_B$
 - c) $A + B + C \rightarrow$ produkty ... $v = k c_A c_B c_C$

Rychlost chemické reakce v

- definujeme jako úbytek látkového množství kteréhokoliv výchozí látky nebo přírůstek látkového množství kteréhokoliv produktu (jednotka mol/čas), dělené stechiometrickým koeficientem
- jelikož se rychlost reakce v jejím průběhu mění, lze definovat pouze okamžité rychlosti

- pro obecnou reakci



- lze zapsat rychlost reakce jako

$$v = \frac{-1}{a} \frac{dn_A}{dt} = \frac{-1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dn_D}{dt}$$

kde d je derivace

- jiným vyjádřením rychlosti je s pomocí okamžité koncentrace výchozích látek – **kinetická rovnice**:

$$v = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots^1$$

kde $\alpha, \beta, \gamma (\dots)$ jsou dílčí řády a jejich součet je roven řádu reakce, u jednoduchých reakcí jsou exponenty rovny stech. koeficientům a k je rychlostní konstanta

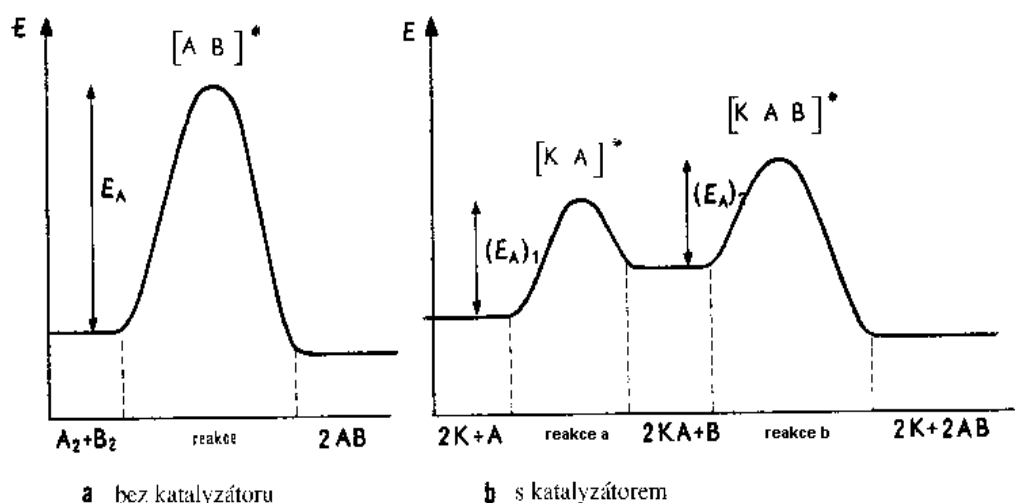
Faktory ovlivňující reakční rychlost

- **vliv koncentrace**: vyplývá z kinetické rovnice
- **vliv teploty**: vyplývá z vyjádření rychlostní konstanty – Arrheniova rovnice:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}}$$

kde A je frekvenční faktor², e je Eulerovo číslo (2,718), E_A aktivační energie, R univerzální plynová konstanta (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹) a T termodynamická teplota

- zvýšení teploty o 10°C se rychlost zvýší 2x a 4x (**van't Hoffovo pravidlo**)
- **vliv disperzity** (rozptýlení a jemnost látek, měrný povrch)
- **vliv katalyzátoru**: katalyzátor s jedním z produktů vytvoří nestalý meziprodukt, který zreaguje s druhým reaktantem za vzniku produktu a regenerace katalyzátoru
- katalyzátor snižuje energetickou bariéru a zjednodušuje průběh chemické reakce, využívají toho biokatalyzátory (enzymy)

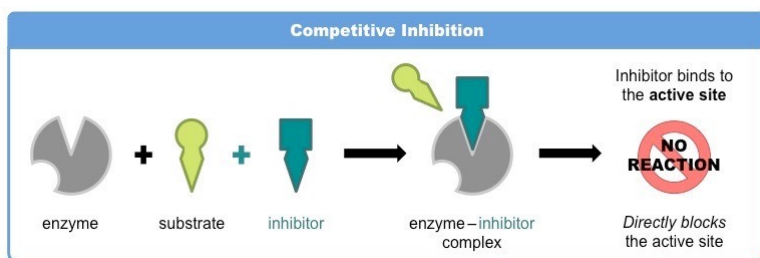


¹ Členy inverze čístečtiny je počet částic, které reagují částic

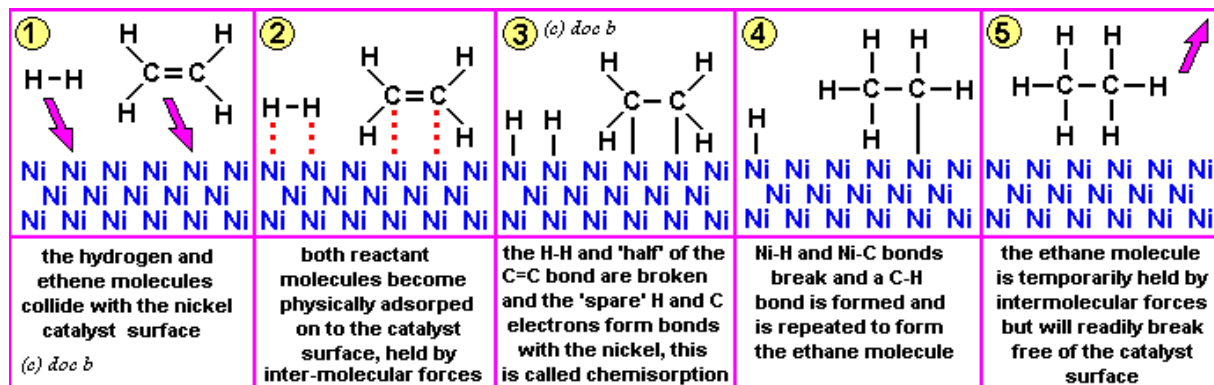
² $A = Z \cdot P$, kde Z je počet srážek mezi molekulami reaktantů a P je pravděpodobnost, že molekuly jsou při srážce vhodně prostorově orientované

Katalyzátory

- katalyzátory urychlují chemickou reakci (snižují aktivační energii rozfázováním chemické reakce na dílčí děje)
- tohoto principu využívají katalyzátory přírodního původu – **biokatalyzátory** – enzymy
- **autokatalýza** – jeden z produktů je katalyzátorem reakce, zpočátku je tedy rychlost nízká, s přibývajícím autokatalyzátorem se reakce zrychluje
- **inhibitor** – tzv. negativní katalyzátory, rychlost reakce snižují
 - o **stabilizátory**: reagují s meziprodukty a reakci tím zastaví, především u radikálových reakcí
 - o **katalytické jedy**: znemožní katalyzátoru fungovat (obsadí reakční centrum, znemožní vazbu reaktant-katalyzátor (substrát-enzym), především v biochemii)



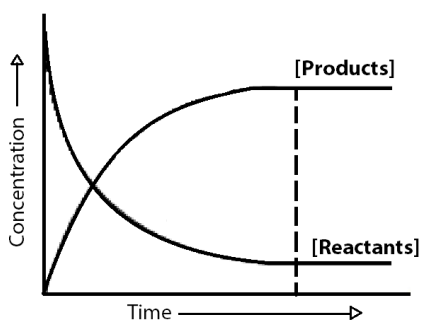
- homogenní katalýza = všechny složky jsou ve stejné fázi (rozklad H_2O_2 burelem)
- heterogenní katalýza = katalýza probíhá na rozhraní odlišných fází, např.



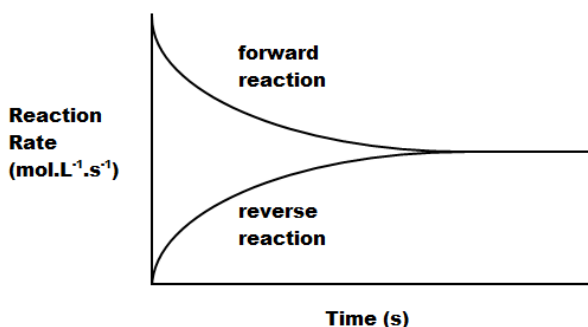
Chemická rovnováha

- chemická rovnováha je stav soustavy, v němž se nemění její složení, přestože v ní stále probíhají chemické děje
- u vratných reakcí probíhá v soustavě zároveň jak reakce přímá, tak i zpětná, avšak obě se stejnou reakční rychlostí – složení soustavy je tedy konstantní
- pro rovnováhu je charakteristické nulové ΔG
- pro obecnou vratnou reakci platí následující dva grafy:

Attainment of Chemical Equilibrium



a)



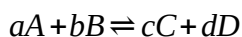
b)

Graf a): Na začátku reakce je v soustavě maximální koncentrace reaktantů a nulová koncentrace produktů. V průběhu reakce začne klesat množství reaktantů a přibývat množství produktů. Po určité době je koncentrace reaktantů i produktů konstantní – existuje mezi nimi určitá neměnná rovnováha. Graf b): Na začátku reakce je rychlost přímé reakce maximální, rychlost reakce zpětné je nulová (nejsou v soustavě žádné reaktanty). S měnící se koncentrací reaktantů a produktů podle grafu a) se reakční rychlost přímé reakce snižuje a reakce zpětné zvyšuje, až se rychlosti obou dějů vyrovnají – rychlost reakce přímé i zpětné je stejná a proto mohou být koncentrace všech složek konstantní

- matematicky chemickou rovnováhu vyjadřuje Guldberg-Waagův zákon

Guldberg-Waagův zákon

- chemická rovnováha vychází z reakčních rychlostí
- pro obecnou chemickou reakci



- lze definovat podle kinetické rovnice v obou směrech reakce reakční rychlosti (předpokládáme, že řád reakce odpovídá součtu stechiometrických koeficientů)

$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$$

$$v_2 = k_2 [C]^c [D]^d$$

- v rovnováze se chemické rychlosti rovnají

$$v_1 = v_2$$

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

- po úpravě

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- rychlostní konstanty jsou závislé jen na teplotě, nikoliv na koncentraci, poměr rychlostních

konstant $\frac{k_1}{k_2}$ je proto konstantní, lze pro ně zavést rovnovážnou konstantu K_c

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- z výše odvozeného vztahu vychází **Guldberg-Waagův zákon**:

Součin rovnovážných koncentrací produktů, umocněných na příslušné stechiometrické koeficienty, dělený součinem rovnovážných koncentrací reaktantů, umocněných na příslušné stechiometrické koeficienty, je konstantní a rovná se rovnovážné konstantě K_c dané reakce.

- Z hodnoty rovnovážné konstanty se dá odhadnout, kde je ustanovena chemická rovnováha a zda-li převažují reaktanty nebo produkty
 - o $K > 1$... převažují produkty
 - o $K = 1$... vyváženy reaktanty a produkty
 - o $K < 1$... převažují reaktanty
- Rovněž se dá z hodnot rovnovážné konstanty určit, který směr vratné reakce je favorizován
 - o je-li hodnota K velmi vysoká, budou v rovnováze přítomny povětšinou produkty, favorizována je reakce přímá (tj. v zapsaném směru)
 - o je-li hodnota K velmi nízká, budou v rovnováze přítomny povětšinou reaktanty, favorizována je reakce zpětná
 - o je-li hodnota blízká jedné, probíhají rovnocenně oba směry a reakce je typicky vratná

Reakční kvocient Q_r

- zavádí se pro předpověď průběhu a směru reakce v kterémkoliv bodě mezi počátkem reakce a rovnováhou
- je k tomu nutné znát hodnotu rovnovážné konstanty a daný reakční kvocient
- reakční kvocient je definován stejně jako rovnovážná konstanta, avšak namísto rovnovážných koncentrací počítá s okamžitými koncentracemi v daném momentě mezi počátkem reakce a rovnováhou

$$Q_r = \frac{[C]_i^c [D]_i^d}{[A]_i^a [B]_i^b}$$

- rovnovážná konstanta K popisuje rovnováhu, reakční kvocient obdobně popisuje kterýkoliv jiný moment kromě rovnováhy
- srovnáním hodnot K a Q_r lze předpovědět průběh a směr reakce
 - o $Q_r < K$... reakce bude probíhat v přímém směru až do dosažení rovnováhy (koncentrace produktů je menší než v rovnováze)
 - o $Q_r > K$... reakce bude probíhat ve zpětném směru až do dosažení rovnováhy (koncentrace produktů je větší než v rovnováze)
 - o $Q_r = K$... reakce dosáhla rovnováhy

Le-Chatelier-Braunův princip

- též princip akce a reakce: porušíme-li rovnováhu vnějším zásahem (akce), vyvolá se děj (reakce), který povede ke zrušení účinku tohoto zásahu, aby byla rovnováha obnovena
- všechny možné akce, které narušují rovnovážný stav, jsou uvedeny v tabulce:

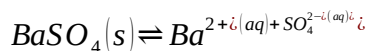
OVLIVNĚNÍ	AKCE	REAKCE
KONCENTRACE	Přidání reaktantů nebo produktů	Zvýší se rychlost reakce ve směru jejich odbourání
	Odebrání reaktantů nebo produktů	Zvýší se rychlost reakce ve směru jejich nahrazení
TEPLOTA	Zahřátí	Zvýší se rychlost reakce ve směru spotřebování tepla (endotermní směr)
	Ochlazení	Zvýší se rychlost reakce ve směru nahrazení tepelné ztráty (exotermní směr)
TLAK	Podtlak	Zvýší se rychlost reakce ve směru vyššího látkového množství
	Přetlak	Zvýší se rychlost reakce ve směru nižšího látkového množství

Elektrolytická rovnováha

- Elektrolyti jsou látky, které při rozpouštění nebo tavení disociují na ionty (ionizace)
- Krystalické sloučeniny s iontovou vazbou (krystalická struktura obsahuje ionty) jsou v roztoku prakticky zcela disociovány na ionty, rovnováha je posunuta ve prospěch produktů = **silné elektrolyty**
- Sloučeniny s polárním charakterem se ne vždy ionizují zcela, rovnováha bývá posunuta jinam (**středně silné elektrolyty, slabé elektrolyty**)
- patří sem **protolytická rovnováha**, na které je založena teorie kyselin a zásad (maturitní otázka č. 5)

Srážecí rovnováha

- při rozpouštění málo rozpustného elektrolytu ve vodě se ustanovuje rovnováha mezi roztokem a přebytečnou nerozpuštěnou částí (tj. pevná fáze)
- jedná se o heterogenní rovnováhu³
- je charakterizována součinem rozpustnosti (= zjednodušená rovnovážná konstanta) K_s
- např. při rozpouštění síranu barnatého $BaSO_4$ ve vodě se po dosažení nasyceného roztoku objeví nerozpuštěná pevná fáze, vzniká srážecí rovnováha:



- charakterizovaná součinem rozpustnosti

$$(K_{sp})_{BaSO_4} = K_s$$

-
- pro málo rozpustné látky jsou součiny rozpustnosti tabelovány, standardně ve formě záporného dekadického logaritmu pK_s

³ Prozatím byla řeč pouze o rovnováhách **homogenních**, tedy rovnováhách, při kterém jsou všechny složky ve stejné fázi. Srážecí rovnováha však vždy obsahuje kromě roztoku ještě pevnou fázi (sraženinu), jedná se tedy o rovnováhu **heterogenní**

- stejná rovnováha se ustanovuje též při vzniku sraženin srážecími reakcemi

4. Chemické veličiny a výpočty, termodynamika, termochemie

Chemické veličiny

Hmotnost atomu

- hmotnosti atomů jsou velmi malé, do praxe nepohodlné
- byla zavedena **atomová hmotnostní konstanta** m_u , definovaná jako jedna dvanáctina nuklidu uhlíku ^{12}C :

$$m_u = \frac{m(^{12}_6\text{C})}{12} = 1,66057 \cdot 10^{-27}$$

- nuklid uhlíku $^{12}_6\text{C}$ byl při definici m_u vybrán jako standart (živá hmota obsahuje uhlík)
- atomová hmotnostní konstanta je rovna jedné **atomové hmotnostní jednotce** u ¹
- hodnota m_u přibližně odpovídá hmotnosti protonu a neutronu
- z atomové hmotnostní konstanty se odvozuje relativní atomová hmotnost A_r
- relativní atomová hmotnost je dána poměrem skutečné hmotnosti atomu ku atomové hmotnostní konstantě:

$$A_r(X) = \frac{m(X)}{m_u}$$

- tato veličina udává, kolikrát je hmotnost atomu větší než m_u
- obdobně relativní molekulová hmotnost M_r jest podíl skutečné hmotnosti molekuly ku atomové hmotnostní konstantě, rovněž se dá vypočítat součtem relativních atomových hmotností všech atomů, které ji tvoří:

$$M_r(X) = \frac{m(X)}{m_u}, \quad M_r(X) = \sum (A_r)_i$$

- hodnoty relativních hmotností jsou bezrozměrná čísla, rovnají se však hodnotám v jednotce $g \cdot \text{mol}^{-1}$
- tabelovaná hodnota v PSP je tzv. **střední relativní atomová hmotnost** – přírodní prvky jsou často směsi několika izotopů, z jejich relativních hmotností se počítá vážený průměr (váhou je hmotnostní zlomek ve směsi)

¹ Atomová hmotnostní jednotka u je vedlejší jednotka hmotnosti atomů, běžně se nepoužívá

Látkové množství n

- počet částic v hmotě je obrovský, do praxe nepohodlné
- zavedena nová veličina – **látkové množství** – která udává počet částic skrze jednotku **mol**
- mol je množina, která má stejný počet částic, jako je atomů ve 12 g nuklidu uhlíku $^{12}_6C$
- bylo tak stanoveno, aby se hmotnost (v gramech) jednoho molu dané látky rovnala relativní atomové nebo molekulové hmotnosti (tzv. **molární hmotnost**)
- molární hmotnost je definována jako hmotnost jednoho molu látky, jednotka $g \cdot mol^{-1}$
- počet částic odpovídající množství jeden mol udává Avogadrova konstanta N_A :

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$$

- látkové množství lze vypočítat skrze molární hmotnost, molární objem, nebo vydělením počtu částic N Avogadrovou konstantou:

$$n = \frac{N}{N_A}$$

Molární hmotnost M_r

- hmotnost jednoho molu látky
- rovná se relativní hmotnostní z PSP (jak látkové množství, tak i relativní hmotnosti byly definovány skrze standart $^{12}_6C$)
- molární hmotnost tak lze získat součtem relativních hmotností z PSP
- lze z ní odvodit látkové množství:

$$n = \frac{m}{M_r}$$

Molární objem V_m

- objem jednoho molu látky, uplatňuje se při práci s plyny
- pro ideální plyn byla zjištěna konstantní hodnota molárního objemu:

$$V_m = 22,414 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

- **Avogadrův zákon:** stejné objemy různých plynů obsahují za stejného tlaku a teploty vždy stejný počet molekul (mají stejné látkové množství)
- lze z něj odvodit látkové množství:

$$n = \frac{V}{V_m}$$

Hmotnostní zlomek w

- udává, jaký hmotnostní díl zastává látka A v celé soustavě:

$$w(A) = \frac{m(A)}{M}$$

Kde m je hmotnost dílčí složky A a M je hmotnost celé soustavy (roztoku, slitiny, směsi)

- součet hmotnostních zlomků všech složek soustavy je roven 1, hmotnostní zlomek je bezrozměrné číslo
- vynásobením 100 získáme **hmotnostní procento**

Objemový zlomek φ

- udává, jaký objemový díl zastává látka A v celé soustavě:

$$\varphi(A) = \frac{V(A)}{V}$$

- součet objemových zlomků všech složek soustavy je roven 1, objemový zlomek je bezrozměrné číslo
- vynásobením 100 získáme **objemové procento**
- přepočít přes hmotnostní zlomek:

$$\varphi(A) = \frac{V(A)}{V} = \frac{\frac{m(A)}{\rho(A)}}{\frac{M}{\rho_r}} = \frac{m(A)}{\rho(A)} \cdot \frac{\rho_r}{M} = \frac{m(A)\rho_r}{M \cdot \rho(A)} = w(A) \frac{\rho_r}{\rho(A)}$$

Molární zlomek x

- udává, jaký díl látkového množství zastává látka A v celé soustavě
- látkové množství soustavy je rovno součtu látkových množství všech látek, které soustavu tvoří

$$x(A) = \frac{n(A)}{\sum n_i}$$

- součtem molárních zlomků všech složek soustavy je roven 1, molární zlomek je bezrozměrné číslo
- vynásobením 100 získáme **molární procento**
- přepočít přes hmotnostní zlomek:

$$x(A) = \frac{n(A)}{\sum n_i} = \frac{\frac{m(A)}{M_r(A)}}{\frac{M}{\sum (M_r)_i} = \frac{m(A)}{M_r(A)} \cdot \frac{\sum (M_r)_i}{M} = m(A) \frac{\sum (M_r)_i}{M \cdot M_r(A)} = w(A) \frac{\sum (M_r)_i}{M_r(A)}}$$

Látková koncentrace (molarita) c_n

- vyjadřuje koncentraci 1 molu látky v jednotkovém objemu – jednotka mol · dm⁻³
- u roztoků koncentraci vyjadřujeme slovem „molární“, například jednomolární roztok (1M)

$$c_n(A) = \frac{n(A)}{V}$$

Hmotnostní koncentrace c_m

- vyjadřuje hmotnost rozpuštěné látky v jednotkovém objemu – jednotka g · dm⁻³ nebo g · cm⁻³

$$c_m(A) = \frac{m(A)}{V}$$

Molální koncentrace (molalita) μ

- vyjadřuje koncentraci 1 molu látky v jednotkové hmotnosti (μ) nebo objemu (μ') rozpouštědla

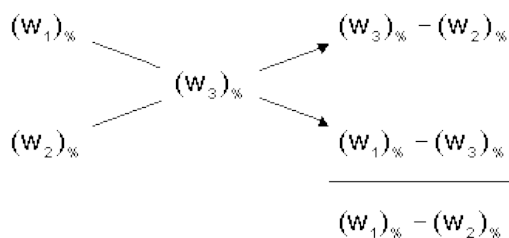
$$\mu(A) = \frac{n(A)}{m_s}, \quad \mu'(A) = \frac{n(A)}{V_s}$$

Směšovací rovnice

- při mísení dvou roztoků o známých hmotnostech a hmotnostních zlomcích lze použít směšovací rovnici:

$$M_1 w_1 + M_2 w_2 = (m_1 + m_2) \cdot w_3$$

- směšovací rovnice se často převádí na diagonální schéma, tzv. křížové pravidlo



Termodynamika

- zabývá se energetikou soustav, jejími změnami energií
- pro chemii má význam energetická bilance chemických dějů a zní vyvozené závěry o její uskutečnitelnosti
- z termodynamiky vyplývá termochemie, zabývající se tepelným zabarvením chemických dějů
- termodynamický systém = část prostoru s jeho hmotnou náplní, od okolí je oddělena skutečnými nebo pomyslnými stěnami
 - o **izolovaný systém:** nedochází k výměně energie a hmoty s okolím
 - o **uzavřený systém:** dochází pouze k výměně energie s okolím, nedochází k výměně hmoty
 - o **otevřený systém:** dochází k výměně energie a hmoty s okolím (např. lidský organismus)
- je-li při ději některá z veličin konstantní, vyznačuje se u symbolu
 - o **izotermický děj** ($T = \text{konstantní}$)
 - o **izobarický děj** ($p = \text{konstantní}$)
 - o **izochorický děj** ($V = \text{konstantní}$)
- klasická fyzika definuje základní stavové funkce, jež můžeme měřit absolutně (teplota, tlak, objem)
- zavádějí se termodynamické stavové funkce (U, H, S, G, A), určující energetický stav soustavy
- nedají se měřit absolutně, zjišťujeme pouze jejich změny (symbol Δ /delta/)

Vnitřní energie U

- rozlišujeme dva druhy energie – mechanickou a vnitřní
 - o **Mechanická energie E:** celková kinetická (pohybová) a potenciální (polohová) energie tělesa
 - o **Vnitřní energie U:** celková energie částic uvnitř tělesa
- do vnitřní energie patří například translační, rotační a vibrační energie částic, potenciální energie chemických vazeb (elektronů), energie atomových jader atd.
- vnitřní energii tělesa nelze zjistit, lze počítat pouze její změny
- první zákon termodynamiky: *vnitřní energii soustavy lze zvýšit pouze dodáním tepla (Q) a práce (W):*

$$\Delta U = Q + W$$

- práci lze rozdělit na objemovou a neobjemovou

- **objemová práce** W_{obj} : zvětší-li plyn při tlaku p svůj objem o ΔV , pak vykoná práci $W_{\text{obj}} = -p\Delta V$
 - **neobjemová práce** W^* : celková práce zmenšená o práci objemovou. Obsahuje práci elektrickou, povrchovou, magnetickou...
 - z toho vyplývá vztah $W = W_{\text{obj}} + W^*$
- vztah pro změnu vnitřní energie se tak dá rozepsat

$$\Delta U = Q + W_{\text{obj}} + W^*$$

$$\Delta U = Q - p\Delta V + W^*$$

- při izotonických podmínkách (objem je konstantní) je $\Delta V = 0$

$$\Delta U = Q + W^*$$

- nevyměňuje-li si systém s okolím žádnou práci (tedy i neobjemovou práci W^*), pak $W^* = 0$

$$\Delta U = Q$$

- za izotonických podmínek a žádné výměny práce je změna vnitřní energie přímo rovna teplu
- změnu vnitřní energie nazýváme **izotonické reakční teplo** ΔU , a za konstantního objemu je rovno molárnímu teplu Q_m

Entalpie H

- je dána vztahem

$$H = U + pV$$

- při změně soustavy

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p$$

- po rozepsání vnitřní energie dle prvního zákona termodynamiky

$$\Delta H = Q + W + p\Delta V + V\Delta p$$

- po rozepsání práce na objemovou a neobjemovou

$$\Delta H = Q - p\Delta V + W^* + p\Delta V + V\Delta p$$

$$\Delta H = Q + W^* + V\Delta p$$

- při izobarických podmínkách (tlak je konstantní) je $\Delta p = 0$

$$\Delta H = Q + W^*$$

- nevyměňuje-li si systém s okolím žádnou práci (tedy i neobjemovou práci W^*), pak $W^* = 0$

$$\Delta H = Q$$

- za izobarických podmínek a žádné výměny práce je změna entalpie přímo rovna teplu
- tohoto vztahu využívá termochemie
- změnu entalpie nazýváme **izobarické reakční teplo** ΔH , a za konstantního tlaku je rovno molárnímu teplu Q_m

- entalpie má pro izobarické děje stejný význam jako vnitřní energie pro děje izochorické

$$(\Delta U)_V = Q_m$$

$$(\Delta H)_p = Q_m$$

Entropie S

- umožňuje sledovat míru nevratnosti děje
- tuto funkci zavádí druhý zákon termodynamiky
- při samovolných změnách může entropie buď zůstat beze změny, nebo růst
- míra neuspořádanosti systému, princip maximální hodnoty (růstu) entropie
- při práci se jistá část energie spotřebuje ve formě tepla
- práci lze zcela převést na teplo, obráceně ne!
- Při růstu entropie se kvalita energie zhoršuje (teplo), obtížněji se koná práce
- entropie je dána vztahem

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

- S pomocí entropie se dá tedy vyjádřit teplo

$$Q = T \Delta S$$

Gibbsova energie G

- vhodné uplatnění pro živé organismy, kde je konstantní teplota a tlak
- určuje samovolnost dějů, je dána vztahem

$$G = H - TS$$

- při její změně

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S - S \Delta T$$

- při izotermických podmínkách (teplota je konstantní) je $\Delta T = 0$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

- po vyjádření entalpie

$$\Delta G = Q + W + p \Delta V + V \Delta p - T \Delta S$$

- po rozlišení práce na práci objemovou a neobjemovou ($W_{obj} = -p \Delta V$)

$$\Delta G = Q + W^i - p \Delta V + p \Delta V + V \Delta p - T \Delta S$$

$$\Delta G = Q + W^i + V \Delta p - T \Delta S$$

- při izobarických podmínkách (tlak je konstantní) je $\Delta p = 0$

$$\Delta G = Q + W^i - T \Delta S$$

- podle druhého zákona termodynamiky lze teplo vyjádřit pomocí entropie

$$\Delta G = T \Delta S + W^i - T \Delta S$$

$$\Delta G = W^i$$

- za izotermicko-izobarických podmínek je změna Gibbsovi energie přímo rovna (neobjemové) práci
- úbytek Gibbsovi energie se při těchto podmínkách rovná neobjemové práci, kterou by soustava při vratném ději předala do okolí
- tohoto využívá především biochemie pro určení rovnováhy a samovolnosti dějů:

$\Delta G < 0$... **reakce exergonická**, poběží samovolně, při snižování G bude systém konat práci

$\Delta G = 0$... **reakce je v rovnováze**

$\Delta G > 0$... **reakce endergonická**, samovolně reakce nepoběží, musí být spřažena s jinou reakcí

Helmholtzova energie A

- je dána vztahem

$$A = U - TS$$

- při její změně

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S - S \Delta T$$

- při izotermickém ději (teplota je konstantní) je $\Delta T = 0$

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S$$

- po rozepsání vnitřní energie dle prvního zákona termodynamiky

$$\Delta A = Q + W - T \Delta S$$

- po rozlišení práce na práci objemovou a neobjemovou ($W_{obj} = -p \Delta V$)

$$\Delta A = Q + W^i - p \Delta V - T \Delta S$$

- při izochorických podmínkách (objem je konstantní) je $\Delta V = 0$

$$\Delta A = Q + W^i - T \Delta S$$

- podle druhého zákona termodynamiky lze teplo vyjádřit pomocí entropie

$$\Delta A = T \Delta S + W^i - T \Delta S$$

$$\Delta A = W^i$$

- za izotermicko-izochorických podmínek je změna Helmholtzovi energie přímo rovna (neobjemové) práci
- úbytek Helmholtzovi energie se při těchto podmínkách rovná neobjemové práci, kterou by soustava při vratném ději předala do okolí
- Helmholtzova energie má za izotermicko-izochorických podmínek stejný význam jako Gibbsova energie pro děje izotermicko-izochorické

$$(\Delta G)_{T,p} = W^{\text{ú}}$$

$$(\Delta A)_{T,V} = W^{\text{ú}}$$

Termochemie

- zabývá se tepelným zabarvením chemických reakcí
- zavádí se **molární teplo** Q_m – tj. teplo, které se uvolní při zreagování jednoho molu dané látky
- termochemie předpokládá provádění chemických reakcí za standardních podmínek
- v izobarickém prostředí je konstantní tlak ($\Delta p = 0$) a molární teplo je rovno změně entalpie ΔH

$$(Q^{\text{ú}}_m)_p = \Delta H^{\text{ú}}$$

- změnu entalpie za izobarických podmínek nazýváme (izobarické) **reakční teplo**, a je přímo rovno teplu vyměňované s okolím
- pro srovnávání a tabelování hodnot se používají tzv. **standardní reakční tepla** ΔH° , jejichž hodnoty byly naměřeny ve standardním stavu²
- jednotka $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- tepelná bilance reakcí:

$\Delta H < 0$... **reakce exotermická**, soustava teplo uvolňuje a předává do okolí

$\Delta H = 0$... reakce je bez tepelného zabarvení

$\Delta H > 0$... **reakce endotermická**, soustava teplo pohlcuje, bere jej od okolí

- termochemické rovnice musí splňovat dva požadavky
 - o musí obsahovat údaj o reakčním teple
 - o u každé látky musí být vyznačen index o jeho skupenství³
- ze zákona zachování energie plynou dva termochemické zákony

První termochemický zákon (Laplace-Lavoisierův)

- *reakční teplo reakce přímé a zpětné je až na znaménko stejné*

$$\Delta H_{A \rightarrow B} = -\Delta H_{B \rightarrow A}$$

Druhý termochemický zákon (Hessův)

- *celkové teplo chemické reakce je stejné pro všechny cesty od výchozích látek k produktům*
- *celkové reakční teplo reakce nezávisí na jejím průběhu, ale jen na počátečním a koncovém stavu*

$$\Delta H_{A \rightarrow C} = \Delta H_{A \rightarrow B} + \Delta H_{B \rightarrow C}$$

² $T = 298,15 \text{ K}$, $p = 101 \text{ kPa}$

³ s = pevný, l = kapalný, g = plynný, aq = vodný roztok

Slučovací teplo

- **slučovací teplo** (ΔH)_{sluč} sloučeniny je reakční teplo reakce, při níž z prvků vznikne 1 mol dané sloučeniny
- tabelovány jsou **standardní slučovací tepla** (ΔH°)_{sluč}, měřeny za standardního stavu
- slučovací tepla jsou tabelována především pro anorganické sloučeniny
- slučovací tepla prvků jsou rovna nule
- výpočet reakčního tepla ze standardních slučovacích tepel

$$\Delta H^\circ = \sum_{\text{produktů}} \nu \cdot (\Delta H^\circ)_{\text{sluč}} - \sum_{\text{reaktantů}} \nu \cdot (\Delta H^\circ)_{\text{sluč}}$$

kde ν jsou stechiometrické koeficienty, podle dohody u reaktantů záporné a u produktů kladné

Spalné teplo

- **spalné teplo** (ΔH)_{spal} sloučeniny je reakční teplo reakce, při níž 1 mol dané látky zreaguje v nadbytku kyslíku na konečné oxidační produkty (voda a oxid uhličitý)
- tabelovány jsou **standardní spalná tepla** (ΔH°)_{spal}, měřeny za standardního stavu
- spalná tepla jsou tabelována především pro organické sloučeniny
- spalná tepla vody a oxidu uhličitého jsou rovna nula
- výpočet reakčního tepla ze standardních spalných tepel

$$\Delta H^\circ = \sum_{\text{reaktantů}} \nu \cdot (\Delta H^\circ)_{\text{spal}} - \sum_{\text{produktů}} \nu \cdot (\Delta H^\circ)_{\text{spal}}$$

Vazebná energie ϵ

- při zanikání vazeb reaktantů je nutné dodat určitou energii na jejich rozbití (disociační energie), při vzniku nových vazeb se sníží potenciální energie elektronů v molekulových orbitalech, což se doprovází uvolněním energie ve formě reakčního tepla
- pro výpočet reakčního tepla ze známých hodnot vazebných energií:

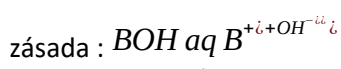
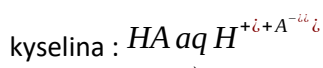
$$\Delta H^\circ = \sum_{\text{reaktantů}} \nu \cdot \epsilon - \sum_{\text{produktů}} \nu \cdot \epsilon$$

5. Kyseliny a zásady

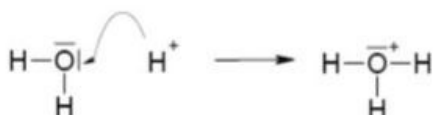
Vývoj teorií kyselin a zásad

Arrheniova teorie (1880's)

- švédský chemik Svante Arrhenius (1859-1927)
- kyseliny jsou látky schopné ve vodném roztoku odštěpit kationt H^{+1} , zásady jsou látky schopné ve vodném roztoku odštěpit aniont OH^{-}



- proton H^{+} je nositelem kyselosti, aniont OH^{-} je nositelem zásaditosti
- nedostatky teorie
 - o omezuje se pouze na vodné prostředí
 - o neřeší zásady neobsahující OH skupinu
 - o podle Arrhenia by soli měli být ve vodném roztoku neutrální, což není vždy pravda (viz hydrolyza solí)
 - o proton není v roztoku schopen samostatné existence (váže se na vodu):



Vzniklá částice $[H_3O]^{+}$ se nazývá hydroxoniový kationt a nositelem kyselosti je ve skutečnosti právě tato částice. Hydroxonium je ve vodném prostředí spojováno do větších klastrů a solvatováno vodou, vznikají složitější útvary, např. $[H_9O_4]^{+}$.

- **kyseliny**: běžné minerální a organické kyseliny (HNO_3 , CH_3COOH)
- **zásady**: hydroxidy ($NaOH$, $Mg(OH)_2$)
- **neutralizace**: reakce kyseliny a zásady, kde probíhají dvě roviny
 - o kationt zásady B^{+} s aniontem kyseliny A^{-} zreaguje za vzniku **solí**
 - o přítomné ionty H^{+} a OH^{-} zreagují za vzniku **vody**

Brønsted-Lowryho teorie (1923)

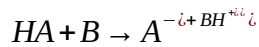
- Dán Johannes Brønsted a Angličan Thomas Lowry
- pracovali nezávisle na sobě, avšak oba došli ke stejným závěrům
- Kyseliny jsou částice schopné odštěpit proton, zásady jsou částice schopné proton vázat (kyselina: donor protonu, zásada: akceptor protonu)

¹ Názvy pro částici H^{+} : proton, vodíkový kationt, hydron

kyselina: $HA \rightarrow H^{+} + A^{-}$

zásada: $B + H^{+} \rightarrow BH$

- tyto dvě dílčí reakce – tzv. konjugované páry – lze spojit do jedné:



- tyto reakci nazýváme **protolytickým systémem** a obsahuje dva konjugované páry
- **konjugovaný pár** je dvojice kyselina-zásada, která se vzájemně liší o proton
- vždy se konjuguje silná kyselina se slabou zásadou a naopak



- **amfoterní látka** – látka, která v některých reakcích vystupuje jako kyselina, v jiných jako zásada – pojem kyseliny a zásady je *relativní*
- mezi amfoterní látky patří například voda, nebo některé hydroxidy

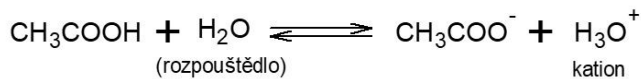
$Zn(OH)_2 + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2H_2O$... hydroxid zinečnatý jako zásada

$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$... hydroxid zinečnatý jako kyselina

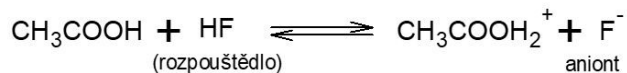
- **amfolyt** – speciální druh amfoterní látky, obsahuje jak kyselou, tak zásaditou skupinu, intramolekulárním přesunem protonu vznikne vnitřní ion – tzv. zwitterion neboli amfion
- **autoprotolýza** – k přenosu protonu dojde mezi molekulami amfolytu, například autoprotolýza vody
- **protické rozpouštědlo** – rozpouštědlo, které obsahuje odštěpitelný atom vodíku (voda, amoniak, ethanol), opakem jsou rozpouštědla aprotická
- nedostatky teorie
 - o pracuje pouze s protickými rozpouštědly, aprotická opomíjí

Solvoteorie (rozpuštědlová teorie)

- zobecněná teorie Brönsteda a Lowryho, popisuje děje v protických i aprotických rozpouštědlech
- kyseliny jsou látky, které při reakci s rozpouštědlem v roztoku zvyšují koncentraci kationtů rozpouštědla
- zásady jsou látky, které při reakci s rozpouštědlem v roztoku zvyšují koncentraci aniontů rozpouštědla



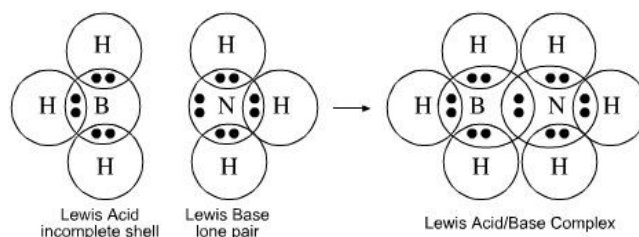
Kyselina octová se chová jako kyselina



Kyselina octová se chová jako zásada

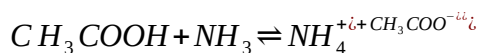
Lewisova teorie

- kyseliny a zásady zobecňuje nejvíce
- kyselina je látka s volným orbitalem schopná přijmout elektronový pár (akceptor), zásada je látka disponující volným elektronovým párem (donor)
- interakcí lewisovské kyseliny a zásady vzniká donor-akceptorní (dativní) vazba
- tato teorie má význam při určování reakčních mechanismů organických sloučenin
- rovněž se dá aplikovat na vznik koordinačních (komplexních) sloučenin
 - o centrální atom = lewisova kyselina (prázdný orbital)
 - o ligand = lewisova zásada (volný elektronový pár)

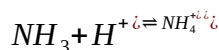
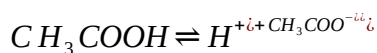


Protolytické rovnováhy

- transport kyselého vodíku H^+ je vratný a ustanovuje se při něm rovnováha, např.

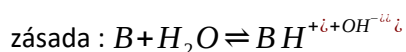
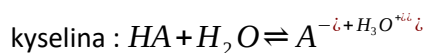


- jak popisuje Brønstedova teorie, každou protolytickou rovnováhu lze rozdělit na dvě dílčí reakce (konjugované páry)



Disociace kyselin a zásad

- elektrolytická disociace kyseliny a zásady ve vodě vede k ustanovení protolytické rovnováhy



- reakce charakterizují rovnovážné konstanty (následně uváděno jen pro kyselinu) K_c

$$K_c = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

- jelikož je voda v roztoku vzhledem ke kyselině v nadbytku a její koncentrace se ani při disociaci kyseliny prakticky nemění, můžeme její koncentraci považovat za konstantní, zahrnout ji do rovnovážné konstanty a odvodit tak novou konstantu K_A – disociační konstantu kyseliny neboli **konstantu acidity K_A** :

$$[H_2O] \cdot K_c = \dots$$

- obdobně lze odvodit i disociační konstantu zásady neboli **konstantu bazicity K_B** :

$$K_B = \dots$$

- disociační konstanty kyselin a zásad jsou tabelovány a slouží k určení **síly kyselin a zásad**

K_A nebo $K_B > 10^{-2}$... silná

K_A nebo $K_B = 10^{-2}$ až 10^{-4} ... středně silná

K_A nebo $K_B < 10^{-4}$... slabá

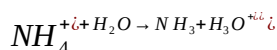
- někdy je třeba alespoň orientačně určit sílu běžných anorganických kyselin, když nejsou k dispozici hodnoty konstant acidity
- vycházíme z poměru atomů vodíků a kyslíků, viz tabulka

SÍLA KYSELIN	POMĚR VODÍKU A KYSLÍKU	PŘÍKLAD
velmi slabé kyseliny	H_nXO_n	H_3BO_3 , $HClO$
slabé kyseliny	H_nXO_{n+1}	H_2CO_3 , H_3PO_4
silné kyseliny	H_nXO_{n+2}	H_2SO_4 , HNO_3
velmi silné kyseliny	H_nXO_{n+3}	$HClO_4$

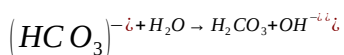
- u bezkyslíkatých kyselin roste síla s rostoucím Z v homologické řadě

Hydrolyza solí

- reakce iontů soli za vzniku oxoniových kationtů nebo hydroxidových aniontů
- hydrolyza kationtů – pochází-li kationt od slabého zásady, bude mít tendenci vodě odevzdávat proton za regenerace původní báze a kationtu H_3O^+



- hydrolyza aniontů – pochází-li aniont od slabé kyseliny, bude mít tendenci vodě odebírat proton za regenerace původní kyseliny a aniontu OH^-

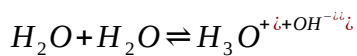


- kationty silných zásad nebo anionty silných kyselin hydrolyze nepodléhají (roztok je neutrální) neboť jsou podle definice silné kyseliny a zásady v roztoku zcela disociované
- všechny možné kombinace kationtů s anionty a jejich acidobazická reakce jsou v tabulce

TYP SOLI	REAKCE IONTŮ S VODOU	VÝSLEDNÁ REAKCE ROZTOKU
sůl silné kyseliny a silné zásady	ionty s vodou nereagují	neutrální
sůl silné kyseliny a slabé zásady	kationt vytváří H_3O^+ , aniont s vodou nereaguje	kyselá
sůl slabé kyseliny a silné zásady	kationt s vodou nereaguje, aniont vytváří OH^-	zásaditá
sůl slabé kyseliny a slabé zásady	kationt vytváří H_3O^+ , aniont vytváří OH^- , jejich účinek se vyruší neutralizací	(přibližně) neutrální

Iontový součin vody

- ve vodě probíhá její autoprotolýza



- charakterizovaná rovnovážnou konstantou

$$K_c = [H_3O^+][OH^-]$$

- jelikož při 25°C na každou dvojici H_3O^+ a OH^- připadá asi 555 milionů nedisociovaných molekul vody, můžeme její koncentraci považovat za konstantní, zahrnout ji do rovnovážné konstanty a odvodit tak **iontový součin vody K_v** ,

$$[H_2O]^2 \cdot K_c = K_v$$

- experimentálním měřením bylo zjištěno, že za standardních podmínek se v čisté vodě nachází ionty H_3O^+ a OH^- v koncentraci $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

č

$$K_v = 10^{-14}$$

Výpočet pH

- hodnota iontového součinu je velice důležitá, neboť neplatí jen pro vodu, ale pro všechny běžné vodné roztoky (součin se dá ovlivnit přítomností kyseliny a zásady)
- podle toho, jestli v rovnovážném součinu převládají oxoniové kationty, nebo hydroxidové kationty, jsou roztoky kyselé nebo zásadité
- počítání se zápornými exponenty je nepraktické, zavedla se logaritmická stupnice pH
- pH je definováno jako záporný dekadický logaritmus rovnovážné koncentrace hydroxoniových kationtů

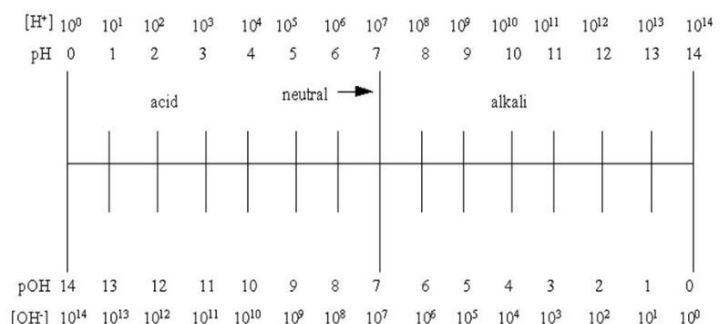
$$pH = -\log[H_3O^+]$$

- obdobně lze zavést i pOH stupnici

$$pOH = -\log[OH^-]$$

- pH lze z pOH vypočítat na základě jejich vztahu

pH and pOH Scale



$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - pOH$$

- pro čistou vodu platí

$$pH = \log \frac{[H^+]}{[H_2O]}$$

- hodnota 7 byla stanovena jako **neutrální**, hodnoty od ní nalevo jsou **kyselé**, hodnoty napravo jsou **zásadité**

Acidobazické indikátory

- organické látky, které při různých hodnotách pH mění své zbarvení
- lakmus: ve vodě rozpustné barvivo extrahované z určitých druhů lišejníku, reaguje jak na kyseliny, tak i na zásady
- většina ostatních barviv reaguje pouze na jeden typ látek (fenolftalein, methyloranž, kongočerveň, naftolftalein...)

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Fenolftalein	[Color transition from colorless to pink]														
Methyloranž	[Color transition from red to yellow]														
Methylčerveň	[Color transition from red to yellow]														
Thymolftalein	[Color transition from colorless to blue]														
Kongočerveň	[Color transition from blue to red]														
Malachitová zeleň	[Color transition from yellow to green]														
Bromfenolová modř	[Color transition from yellow to blue]														
Krystalová violeť	[Color transition from yellow to blue]														
Fenolová červeň	[Color transition from yellow to red]														

- v laboratoři se používají **univerzální indikátorové papírky**, napuštěné směsí indikátorů tak, aby měly pro každou hodnotu pH jiné zbarvení



Pufry (ústrojné, tlumivé roztoky)

- udržují v prostředí stále stejné pH
- působí proti změnám pH vyvolaným přidáním kyseliny nebo zásady
- směs slabé kyseliny a její konjugované zásady (soli) anebo směs slabé zásady a její konjugované kyseliny (soli)
- pufry: fosfátový, hydrogenuhličitanový, bílkovinný

6. Vodík, kyslík, voda

Vodík

- prvek I.A skupiny (jeden valenční elektron, Z=1)
- nepatří mezi alkalické kovy, neboť vlastnostmi se velmi liší (plyn, nedisponuje kovovou vazbou, nereaguje s kyselinami ad.)

Výskyt

- nejrozšířenější prvek ve vesmíru
- volný: ve vesmíru (Slunce, mlhoviny)
- na Zemi většinou ve sloučeninách (nejvíce ve vodě), volný například v ložiscích zemního plynu
- přírodní vodík je tvořen třemi izotopy
 - o ^1H – protium (lehký vodík), 99,9 % všech atomů
 - o ^2H – deuterium (těžký vodík), např. ve formě těžké vody D_2O
 - o ^3H – tritium, radioaktivní

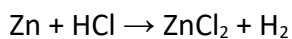
Tritium svým počtem neutronů vybočuje z řeky stability a podléhá β^- záření, kdy se neutron mění na proton a vzniká helium



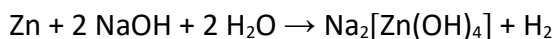
- základ veškeré živé hmoty (biogenní prvek)

Příprava

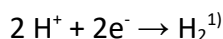
- reakcí kyseliny s kovem



- reakcí amfoterního kovu (Zn, Al) s alkalickými hydroxidy



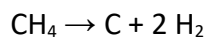
- elektrolýzou vody (vylučuje se na katodě)



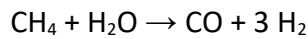
Výroba

¹⁾ Vodík při všech těchto reakcích v prvotní fázi vzniká jako jednoatomový radikál (tzv. vodík in *statu nascendi* – vodík ve stavu zrodu), který se okamžitě spojuje s druhým vodíkem za vzniku biatomické molekuly H_2 .

- termolýza metanu



- reakcí metanu s vodní párou



- reakcí koksů s vodní párou

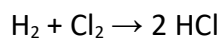
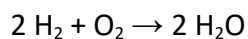


Všechny tyto reakce vyžadují teplotu kolem 1000°C a v případě metanu i katalyzátor.

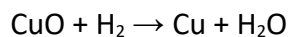
- elektrolýzou solanky (místo sodíku z NaCl se na katodě vylučuje vodík z vody) nebo elektrolýzou vody okyselené H₂SO₄ (i z iontů H₃O⁺ vzniká vodík)

Vlastnosti

- bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu
- 14x lehčí než vzduch, nejmenší hustota ze všech plynů
- Hořlavý, směs s mnoha plyny je výbušná (s kyslíkem, fluorem...)
- typický nekov (vysoká elektronegativita, v pevných látkách nemá podobu H⁺)
- vazba v H₂ je stabilní, proto s většinou prvků reaguje za zvýšené teploty (po homolýze vazby na radikály)
- konfigurace vzácného plynu dosáhne čtvrtým způsobem
 - o nepolární vazbou mezi sebou (H – H)
 - o polární vazbou s jiným prvkem (H – Cl)
 - o vazbou s elektropozitivním kovem za vzniku hydridového aniontu (Na⁺H⁻)
 - o odštěpením elektronu za vzniku H⁺ (hydron), s vodou vytvoří H₃O⁺
- s elektronegativními prvky tvoří *vodíkové můstky*
- s kyslíkem a halogeny reaguje explozivně, mechanismus je řetězový – radikálový



- redukční činidlo – lze jím vyredukovat mnohé kovy z jejich oxidů, sám se oxiduje na vodu



- hydrogenace: ochotně se aduje na násobné vazby organických sloučenin
- důkaz vodíku: třaskavou reakcí vodíku s kyslíkem ve zkumavce (tzv. *štěknutí vodíku*)

Použití

- dodává se v lahvích s červeným pruhem
- ke sváření, tavení
- výroba kovů (redukci z oxidů)

- významný reaktant v organické chemii
- v potravinářství ke ztužování tuků (= hydrogenace nenasycených mastných kyselin)
- při výrobě amoniaku (Haber-Boschova syntéza)
- alternativní palivo budoucnosti
- vodíková bomba (fúze vodíků v helium, uvolnění obrovského množství energie)

Hydridy

- binární sloučeniny vodíku s jiným prvkem
- podle vazebných poměrů a struktury rozlišujeme čtyři skupiny

a) iontové hydridy

- vodík s prvkem s – bloku
- iontová vazba
- hydridový aniont H^- , může vstupovat jako ligand v komplexech (hydridové komplexy jsou v organické chemii významná redukční činidla)
- NaH, CaH₂

b) kovalentní (molekulové) hydridy

- s prvky tetrelů až halogenů (IV.A až VII.A skupina)
- kovalentní vazba
- pevnost vazeb a stabilita klesá s rostoucím Z
- v rámci period stabiliza roste od tetrelů k halogenům
- SiH₄, NH₃, H₂S, HCl

c) kovové hydridy

- přechodné a vnitřně přechodné kovy
- struktura neobjasněna, nejspíš charakter berthollidů
- vodivé, křehké, pevné, kovový lesk
- TiH_{1,75}, VH_{0,71}

d) polymerní hydridy

- prvky II.A, II.B a IIIA. skupiny (Be, Mg, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Tl)
- elektronově deficitní vazby
- borany, allany...

Kyslík

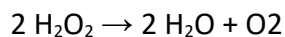
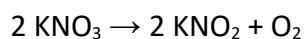
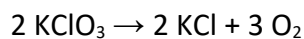
- výskyt v VI. A skupině – chalkogeny
- nejrozšířenější prvek na Zemi
- tvořen třemi izotopy – ^{16}O (99,9 % všech atomů), ^{17}O a ^{18}O
- dvě formy – dikyslík a trikyslík (**ozón**)
 - o ozón je plyn namodralé barvy
 - o vzniká ve vyšších vrstvách atmosféry účinkem UV záření ze Slunce, nebo elektrinou (blesky) – dikyslík se štěpí na radikály, které napadají jiné O_2 a vzniká ozon
 - o vytváří obal (ozonová vrstva) chránící Zemi před nebezpečným UV zářením
 - o jedovatý, silné oxidační účinky! (rozpadá se na dikyslík a biradikál)
 - o s alkalickými hydroxidy poskytuje soli – ozonidy MO_3 (velmi nestabilní, výbušné)

Výskyt

- volný: v atmosféře, a to buď jako O_2 anebo O_3
- vázaný
 - o anorganicky: voda, minerály, horniny
 - o organicky: sacharidy, aminokyseliny
- biogenní prvek – nezbytný k dýchání organismů

Příprava a výroba

- rozklad některých oxidačních činidel s dostatkem kyslíku



- elektrolýzou vody (vylučuje se na anodě)
- výroba: frakční destilací zkapalněného vzduchu

Vlastnosti

- bezbarvý, bez chuti a zápachu
- má šest valenčních elektronů
- do oktetu zbývají dva elektrony = ox. číslo -II
- druhý nejelektronegativnější prvek – ve složeninách je výhradně záporný²
- většina reakcí s kyslíkem jsou radikálové (poměrně nereaktivní O_2 se štěpí na biradikál, který reaguje exotermně, mechanismus je řetězový)

² Výjimkou je fluorid kyslíku OF_2 , kde má fluorid větší elektronegativitu

- silné oxidační činidlo
- hoření = prudká oxidativní reakce s kyslíkem, provázená světelným a tepelným zářením

Použití

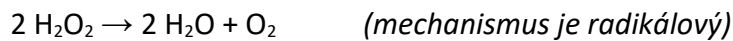
- dodává se v ocelových lahvích s modrým pruhem
- při sváření a řezání kovů (kyslíkovo-acetylenové hořáky)
- dýchací přístroje pro potápěče, hasiče ...
- kapalný kyslík = raketové palivo
- látky produkující kyslíkový biradikál (chlornany, ozon, peroxosloučeniny) se používají k dezinfekci (usmrcuje mikroorganismy)

Oxidy

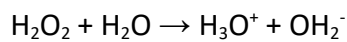
- binární sloučeniny kyslíku s elektro pozitivnějším prvkem
- oxidační číslo kyslíku je -II
- známy jsou oxidy téměř všech prvků (vyjma fluoru a helia)
- příprava – přímou syntézou za zvýšené teploty
- podle struktury oxidy dělíme na:
 - o iontové
 - s prvky s – bloku (jsou neelektropozitivnější, polarita je největší)
 - iontová vazba, krystalická struktura, přítomnost aniontu O^{2-}
 - Na_2O , CaO
 - o kovalentní (molekulové)
 - s podobnou elektronegativitou jako kyslík
 - vazba je kovalentní, s malou polaritou
 - často těžké, plyny
 - SO_2 , CO
 - o polymerní
 - řetězitá struktura
 - tvrdé, vysoké teploty tání
 - B_2O_3 , SiO_2
 - o podvojně
 - S kyslíkem se vážou dva různé kovy
 - $SrSnO_3$, $CaTiO_3$,
- podle jejich reakce s vodou oxidy dělíme na:
 - o kyselinotvorné (SO_3 , NO_2)
 - o zásadotvorné (CaO , Na_2O)
 - o amfoterní (ZnO , Al_2O_3)
 - o netečné (CO , NO)

Peroxosloučeniny

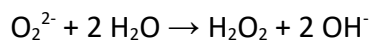
- peroxoskupina (– O – O –), s ox. čísly -I
- nestabilní, snadno se rozpadají (aby ox. číslo bylo -II) a uvolňují kyslíkový biradikál
- silné oxidační a dezinfekční účinky
- mnohdy výbušné
- peroxid vodíku H₂O₂
 - o olejovitá, sirupová kapalina
 - o silnější vodíkové můstky, než ve vodě
 - o 3 % roztok – bělicí a dezinfekční prostředek „kysličník“
 - o snadno se rozkládá (světlo, teplo, kovy, krev)



- o jeho rozklad lze inhibovat anorganickými kyselinami (H₃PO₄)
- o slabá kyselina

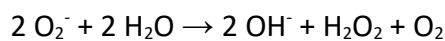


- o vytváří dvě řady solí – hydrogenperoxydy a peroxydy
- o peroxidový anion je extrémně silnou bazí – odebírá proton i vodě!



Hyperoxydy MO₂

- triviálně superoxydy
- výhradně s Na, K, Rb a Cs
- hyperoxidový anion O₂⁻, stejně jako peroxidový anion je silná báze



Voda

- nejběžnější a nejvýznamnější sloučenina vodíku a kyslíku
- nejrozšířenější molekula na Zemi
 - o povrchové vody (řeky, jezera, oceány...) = 2/3 povrchu

- podzemní vody
- z 50% – 70% tvoří lidské tělo (biogenní molekula)³
- v přírodě se nikdy nevyskytuje čistá – obsahuje řadu rozpuštěných a rozptýlených látek
- **destilovaná voda** = chemicky čistá, nevhodná k užívání, používá se k přípravě roztoků v laboratoři
- **pitná voda** = obsahuje řadu rozpuštěných iontů, sterilizuje se (chlor, ozon), aby neobsahovala mikroorganismy

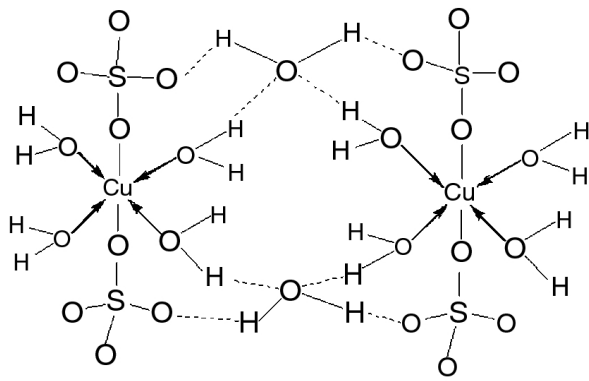
Fyzikální a chemické vlastnosti

- bezbarvá kapalina bez chuti a zápachu (čistá voda)
- teplota tání = 0 °C, teplota varu = 100 °C
- tvoří vodíkové můstky
- tři skupenství
 - led (pevné)⁴
 - voda (kapalina)
 - vodní pára („plyn“)⁵
- nejběžnější polární rozpouštědlo
- velmi stálá sloučenina (vedle CO₂ se jedná o nejstabilnější a konečný oxidační produkt kterékoliv oxidace)
- (čistá) voda má neutrální pH (7), podléhá však autoprotolýze (voda je amfoterní)
- **krystalohydráty**: krystalické látky, které si do krystalické struktury začleňují molekuly vody, tzv. *krystalová voda* (běžné u síranů, halogenidů etc.)
 - CuSO₄ · 5 H₂O = pentahydrát síranu měďnatého (*modrá skalice*)
 - KCl · MgCl₂ · 6 H₂O = hexahydrát chloridu draselno-hořečnatého (*karnalit*)
- **aquakomplexy**: druhý způsob, jak ve sloučenině zachovat chemickou individualitu vody (voda se svým volným elektronovým párem naváže na centrální atom)
 - správný zápis modré skalice: Cu[(H₂O)₄SO₄] · H₂O

³ Voda v těle představuje reakční prostředí, rozpouštědlo (polární molekuly mají díky tomu v našem těle podobu iontů), dále v metabolismu vystupuje jako reaktant i produkt.

⁴ Krystalická struktura ledu je poměrně „prázdná“ – obsahuje velké dutiny (voda při tuhnutí snižuje hustotu) – led (např. kra) plave na hladině

⁵ Voda nedokáže přímo vytvořit plynnou fázi – díky vodíkovým můstkům se molekuly shlukují do větších celků a vodní pára je tak spíše na kapičky rozptýlená kapalina.



Čtyři molekuly vody jsou koordinačně vázány na atom Cu^{2+} , pátá molekula vody svými vodíkovými můstky pojí jednotlivé ionty v krystalu.

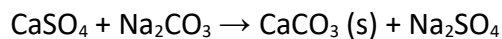
- **hydrokopičnost:** schopnost ochotně vázat vodu, vysoušecí látky (silikagel, P_4O_{10})

Tvrdost vody

- je způsobena přítomností iontů Ca^{2+} a Mg^{2+}
- podle aniontu rozlišujeme tvrdost přechodnou a trvalou
- přechodná tvrdost: způsobena hydrogenuhlíčanovým aniontem (HCO_3^-), odstraňuje se povařením:

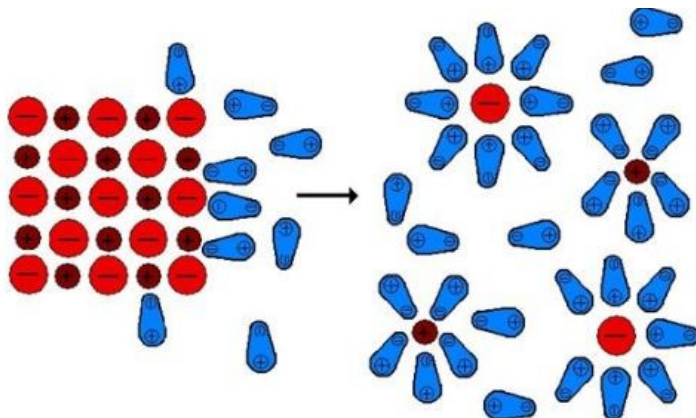


- důsledkem přechodné tvrdosti je vodní kámen (CaCO_3) v rychlovarné konvici nebo pračce
- trvalou tvrdost způsobují sírany (SO_4^{2-})
- odstraňují ji změkčovadla (mění rozpustný síran na nerozpustnou sůl), např. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, Na_2CO_3 (prací soda)



Solvatace (rozpouštění)

- voda oslabí elektrické síly mezi ionty a postupně vytrhne iont po iontu s krystalové mřížky
- vzniká hydratovaný (sovátový) obal



7. s^1 a s^2 prvky

- společně tvoří v PSP s – blok
- z chemického hlediska typické kovy (nízká ionizační energie, snadná tvorba kationtů, velké atomové poloměry, reaktivní, redukční činidla, nízká hustota – měkké, lesklé)
- z technologického hlediska typickými kovy nejsou (nejsou tvrdé, odolné, kujné)

Alkalické kovy (s^1 – prvky)

- Hanu Líbal Na Koleno Robustní Cestář Franc
- lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium, francium
- alkalické protože tvoří silné hydroxidy (alkálie, zásady)
- neřadí se sem vodík, neboť nemá vlastnosti kovů
- 1807 – sir Humprey Davy objevil Na a K elektrolýzou hydroxidů
- francium je radiokativní
- kvalitativní důkaz – plamenová zkouška

Li Na K Rb Cs



Výskyt a výroba

- pouze ve sloučeninách (kationtech M^{+1})
- sodík: halit NaCl, Glauberova sůl $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$, chilský ledek $NaNO_3$, kryolit $Na_3[AlF_6]$
- draslík: sylvin KCl, karnalit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$
- oba jsou přítomny v mořské vodě
- rubidium a cesium provází ostatní alkalické kovy
- lithium, sodík a draslík jsou biogenní prvky
 - o nervová buňka: sodík v extracelulárním prostoru, draslík v intracelulárním prostoru, jejich rovnováha je založena na nervovém vzruchu
- vyrábějí se elektrolýzou tavenin svých solí (chloridů)

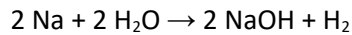
Fyzikální vlastnosti

- lithium má nejmenší hustotu ze všech pevných látek
- velmi měkké (dají se krájet nožem), plavou na hladině
- vedou elektřinu i teplo

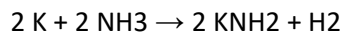
Chemické vlastnosti

- jeden valenční elektron, výhradně ox. číslo +1

- malá ionizační energie¹, malá elektronegativita (francium má nejmenší elektronegativitu vůbec)
- neušlechtilé kovy
- silná redukční činidla, velmi reaktivní (roste se Z)
- na vzduchu se pokrývají vrstvičkou oxidačních produktů (Li – oxid, Na – peroxid, K, Rb a Cs – hyperoxidy²)
- pro svou reaktivitu se uchovávají v inertním rozpouštědle (benzín, cyklohexan)
- reakce mají mnohdy explozivní charakter
- s vodou bouřlivě reagují za vzniku vodíku a hydroxidu, s rostoucím Z bouřlivost roste
- s rostoucím Z roste zásaditost hydroxidů



- reagují s mnoha nekovy nacházející se na druhé straně PSP (je mezi nimi velký rozdíl elektronegativit – např. síra, halogeny), s vodíkem vytvářejí hydridy
- v kapalném amoniaku vznikají amidy



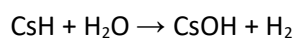
- lithium se spíše podobá hořčíku, než alkalickým kovům (diagonální podobnost)³

Použití

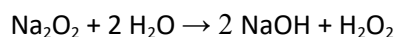
- lithium: lithiové baterie, lehké slitiny (kosmické slitiny)
- sodík: sodíkové výbojky, chladicí prostředek v jaderných reaktorech (dobře odvádí teplo), vysoušedlo organických rozpouštědel (etheru, benzenu)
- draselné sloučeniny: hnojiva (síran, dusičnan)

Sloučeniny

- **hydridy**
 - o iontové
 - o příprava přímou syntézou z prvků
 - o ve vodě hydrolyzují



- **peroxid sodný Na₂O₂**
 - o žlutý, silné bělicí a oxidační účinky (produkce kyslíkového radikálu)
 - o pro výrobu peroxidu vodíku



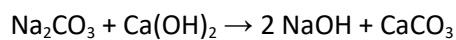
- **chlorid sodný NaCl**
 - o v přírodě halit, sůl kamenná

¹ Nízká ionizační energie jde „na ruku“ elektronovému oktetu, při níž mají prvky snahu přecházet na konfiguraci nejbližšího vzácného plynu – pro alkalický kov to znamená zbavit se jednoho elektronu – konfigurace vzácného plynu alkalické kovy dosahují kovovou vazbou, kovalentní vazbou, nebo přechodem na kationt

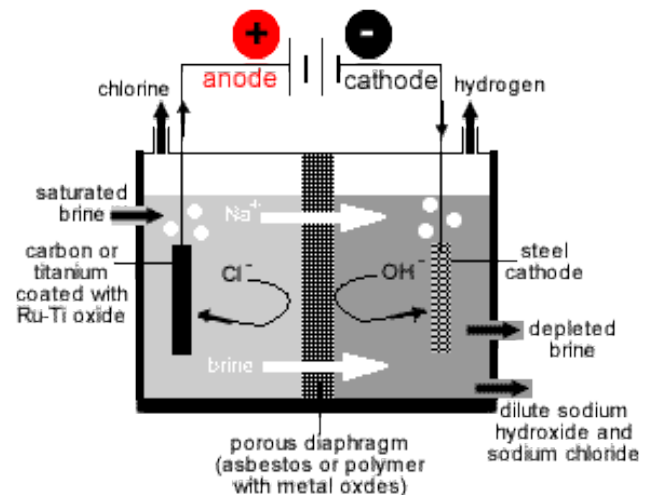
² Hyperoxidy alkalických kovů jsou barevné (KO₂ žlutý, RbO₂ hnědý, CsO₂ oranžový)

³ Sloučeniny jsou ve vodě převážně nerozpustné (zato dobře rozpustné v nepolárních látkách), menší atomový poloměr, tendence k hydrataci svých iontů, spalováním vzniká oxid...

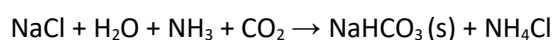
- potravinářství – kuchyňská sůl
- **azid sodný NaN_3**
 - výbušná sloučenina
 - při explozi rychle uvolňuje velké množství dusíku – používá se do airbagů
- **hydroxid sodný NaOH**
 - triviálně sodný louh, natron
 - bílá hydroskopická krystalická látka
 - roztok je silně zásaditý
 - leptavý, velmi agresivní
 - základní látka chemického průmyslu (výroba mýdel, oxidu hlinitého...)
 - historický způsob výroby – kaustifikace⁴ sody



- dnes se vyrábí elektrolýzou solanky (roztoku NaCl), existují dvě metody:
- 1) amalgámová metoda
 - Na^+ se slučuje s rtuťovou katodou, vytvoří amalgám, ze kterého se hydroxid uvolňuje reakcí s vodou, dále vzniká rtuť a vodík
- 2) diafragmová metoda
 - grafitové elektrody: na anodě chlor, na katodě probíhá elektrolýza vody – vylučuje se vodík, elektrodové prostory jsou odděleny diafragmou, v roztoku zůstávají pouze ionty $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$
 - diafragma brání míšení produktů, reakcí NaOH by s chlorem vznikal chlornan, při vyšší teplotě pak chlorečnan

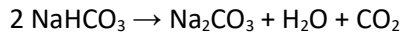


- **uhličitan sodný**
 - triviální názvy: soda, soda na praní, kalcinovaná soda
 - snadno se hydratuje na krystalickou sodu $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, na vzduchu krystalickou vodu ztácí – zvětrává
 - díky hydrolýze má v roztoku zásaditou reakci (sůl slabé kyseliny a silné zásady)
 - připavit se dá pohlcením CO_2 hydroxidem sodným
 - vyrábí se Solvayovou metodou
 - do roztoku chloridu sodného se zavádí amoniak a oxid uhličitý, vzniká rozpustný chlorid amonný a nerozpustný hydrogenuhličitan sodný

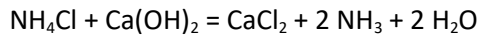


- hydrogenuhličitan sodný podléhá termickému rozkladu, vzniká uhličitan sodný (soda), voda a oxid uhličitý, který se recykluje

⁴ Kaustifikace je příprava alkalických hydroxidů působením $\text{Ca}(\text{OH})_2$

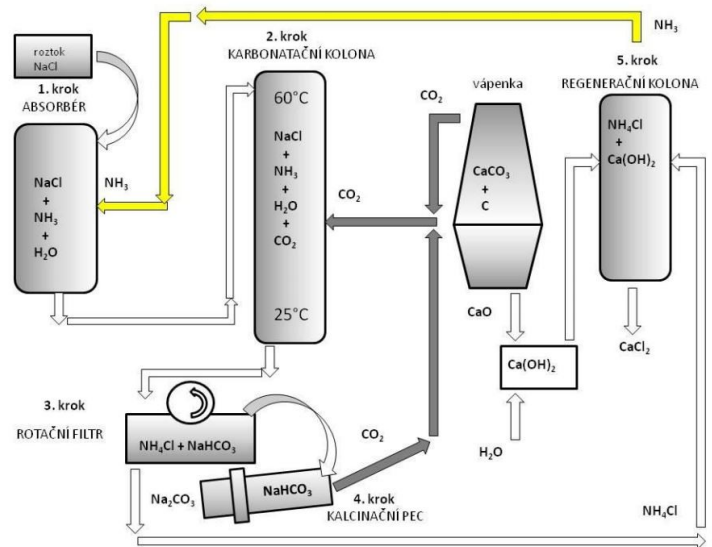


- rovněž se recykluje amoniak, který vznikne reakcí chloridu amonného s hydroxidem vápenatým (hašené vápno)

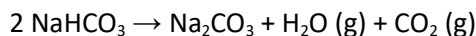


- druhá z reakcí se nazývá *kalcinace*, při které se termickým rozkladem dosáhne dvou produktů – pevné látky a plynu – použitelných při průmyslových výrobách, proto *kalcinovaná soda*

- přísada do pracích prášků (změkčuje vodu, neboť váže ionty tvrdé vody Mg^{2+} a Ca^{2+} za vzniku nerozpustných uhličitů, bez toho by se muselo použít nadbytečné množství pracího prášku)
- při výrobě křemičitého skla (křemen SiO_2 má teplotu tání 2000°C , soda snižuje pracovní teplotu na 1000°C , sklářský písek s vápencem a sodou tvoří tzv. *sklářský kmen*)
- při výrobě tuhých mýdel
- oxid uhličitý v sycených nápojích se dříve vyráběl reakcí sody s kyselinou, odtud název “sodovka”



- **uhličitán draselný**
 - triviální název potaš, salajka
 - podobné vlastnosti jako soda
 - připravit se dá pohlcením CO_2 hydroxidem draselným
 - při výrobě skla (stejně použita jako soda) a tekutých mýdel
- **hydrogenuhlíčan sodný**
 - triviálně jedlá soda, soda bikarbona, užívací soda
 - získává se jako meziprodukt v Solvayově procesu
 - díky zásadité reakci se používá při překyselení žaludku (pálení žáhy) k jeho neutralizaci
 - součást kypřících prášků – termickým rozkladem vznikají plyny, které nakypřují těsto



- **dusičnan sodný**
 - triv. chilský ledek
 - dříve se získával v Chile na poušti Atacama z guána (tj. trus mořských netopýrů), kde se těžil v průmyslovém měřítku, využíval se jako průmyslové hnojivo
 - guáno obsahovalo příměs jodičnanu sodného
 - dnes je poušť Atacama zcela vytěžena

- **dusičnan draselný**
 - o triv. salnytr
 - o pyrotechnika – střelný prach, dýmovnice
 - o rychlosůl (NaCl + KNO₃) – naložení masa před uzením
 - o sanytrník – ve středověku vyráběl KNO₃ na střelný prach (seskrábával omítky chlévů a veřejných záchodů, kde KNO₃ vznikal reakcí moči (zdroj dusíku) s vápnem, formovaly se tzv. bílé květy)

Biogenní role

s² – prvky

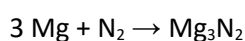
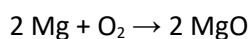
- Běžela Magda Caňonem, Srážela Banány Rádiem
- beryllium, hořčík, vápník, stroncium, baryum, radium
- mezi kovy alkalických zemin řadíme pouze Ca, Sr, Ba a Ra (Be a Mg se vlastnostmi liší)
- Mg, Ca, Sr a Ba připravil sir Humprey Davy (konec 19. stol.)
- radium objevila Marie Curie-Skłodowska
- kvalitativní důkaz – plamenová zkouška

Beryllium

- výskyt – minerál beryl
- diagonální podobnosti s triely
 - o s hliníkem (diagonální podobnost) má společnou amfoternost
 - o s borem má společné elektronově deficitní vazby, které tvoří s chlorem nebo vodíkem (BeCl₂, BeH₂)
- odlišuje se i nemožností existence kationtu Be⁺² (velká elektronegativita a ionizační energie)
- sloučeniny beryllia jsou jedovaté

Hořčík

- výskyt (pouze ve sloučeninách): magnezit MgCO₃, dolomit CaCO₃.MgCO₃, karnalit KCl.MgCl₂.6H₂O, epsomit MgSO₄.7 H₂O, chlorofyl, v mořské vodě
- připraven H. Davym
- výroba: elektrolýzou taveniny MgCl₂
- diagonální podobnost s lithiem = nízká hustota, do lehkých slitin (automobilový a letecký průmysl), např. slitina elektron, dural (90% Al)
- oproti kovům alkalických zemin také ochotně tvoří hydráty
- hoří za velmi intenzivního světla



- tato reakce se využívala jako zdroj intenzivního světla ve fotografii (blesk)

- Grignardova činidla – v organických syntézách
- sloučeniny Mg = proti překyselení žaludku
- biogenní prvek (centrální atom chlorofylu, důležitý ke kontrakci svalů)

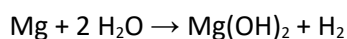
ALKALICKÉ KOVY

Výskyt a výroba

- pouze ve sloučeninách
- vápník: vápenec CaCO_3 , dolomit, sádra $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, kazivec (fluorit) CaF_2 , apatit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, fluorapatit v kostech
- stroncium: celestin SrSO_4
- baryum: baryt BaSO_4
- radium doprovází uran (ruda smolinec)
- Ca je biogenní (v kostech a zubech fluorapatit)
- výroba: elektrolýza taveniny chloridů

Fyzikální a chemické vlastnosti

- obecně podobné s alkalickými kovy, více se blíží technologickým kovům (větší hustota, tvrdší)
- dva valenční elektrony, díky elektronovému oktetu se jich zbavují a existují v podobě kationtů M^{+2} , ox. číslo výhradně II
- nešlehtilé kovy (reagují s kyselinami)
- méně reaktivnější, než s^1 – prvky (větší ionizační energie, větší elektronegativita)
- rozpustné soli Sr a Ba jsou jedovaté! (poškozují iontové kanály v nervových buňkách)
- s vodou reagují obdobně jako s^1 – prvky, ale pomaleji



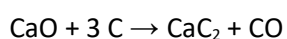
- na vzduchu se pokrývají vrstvičkou oxidu – uchovávají se v intertní kapalině (petrolej)
- s rostoucím Z roste zásaditost hydroxidů

Sloučeniny alkalických kovů

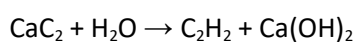
- vápenaté soli ve stavebnictví (uhličitan, oxid, hydroxid, síran) a jako hnojiva (dusičnan, kyanamid, síran)
- soli stroncia v pyrotechnice (barvení ohňostrojů)

- karbid vápenatý CaC_2

- o organicky těž acetylid (vápenatá sůl acetylénu)
- o výroba – reakce páleného vápna s koksem v pecích

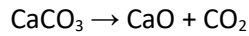


- o hydrolyzuje na acetylén a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (voda je zde silnější kyselina, než acetylén)

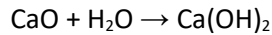


- **uhličitan vápenatý**

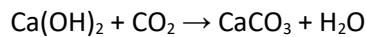
- v přírodě: vápenec, dolomit, kalcit, křída, schránky živočichů (kutikula)
- termicky se rozkládá na CaO, tzv. **pálené vápno**



- oxid vápenatý reaguje s vodou, vzniká Ca(OH)₂, tzv. **hašené vápno**



- suspenze hydroxidu vápenatého (vápenné mléko) se používá k přípravě malty, její vytvrdnutí je způsobeno vychytáváním vzdušného CO₂ – vzniká omítka



- pokud přes dolomit protéká voda s rozpuštěným CO₂, vzniká rozpustný hydrogenuhličitan



- reakce je rovnovážná, jakmile se začne odpařovat voda nebo CO₂, zpět se hydrogenuhličitan rozkládá na uhličitan – podstata krasových jevů



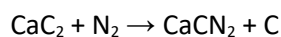
- CaCO₃ se používá ve stavebnictví, hutnictví, při výrobě sody, jako křída

- **síran vápenatý CaSO₄**

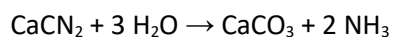
- v přírodě jako anhydrit, hemihydrát (sádra) nebo dihydrát (sádrovec)
- sádra se ze sádrovce získává zahřátím, kdy ztratí část krystalické vody
- v lékařství, stavebnictví

- **kyanmaid vápenatý CaCN₂**

- triv. dusíkaté vápno
- vzniká z karbidu



- podstata hnojení ve v pomalé hydrolýze a dávkování amoniaku



- **síran barnatý BaSO₄**

- suspenze s vodou = baryová kaše (kontrastní látka při RTG trávicího traktu)
- díky své nerozpustnosti není tato látka pro organismus nebezpečná

8. Fosfor, síra, halogeny

Fosfor

Výskyt

- pouze ve sloučeninách
- fosforit, apatit – fosforečnan vápenatý
- biogenní prvek
 - o fluorapatit = kosti, zuby
 - o fosfolipidy = buněčné membrány, nejvíc fosforu v šedé kůře mozkové
 - o dále nukleové kyseliny, koenzymy NAD⁺ a NADP⁺, ATP

Výroba

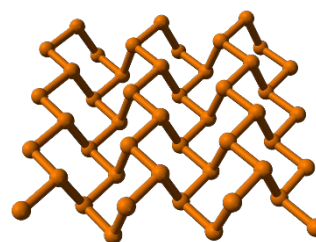
- poprvé fosfor izolovan r. 1669 německý alchymista Hennig Brand – destiloval lidskou moč, páry nechal zkondenzovat, čímž získal bílou voskovitou látku (bílý fosfor), jehož páry ve tmě světélkovaly, látku pojmenoval phosphoros (světloňoš)
- bílý fosfor se vyrábí z apatitu redukcí koksem v přítomnosti křemene v elektrické peci



- červený fosfor se vyrobí přeměnou bílého fosforu za nepřístupu vzduchu při teplotě 350°C (otevírá se tetraedr P₄ do polymerního řetězce)

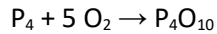
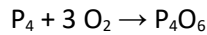
Alotropické modifikace

- bílý fosfor
 - o tetraedr P₄
 - o bílá voskovitá látka, lze krájet nožem
 - o vysoce reaktivní – uchovává se pod vodou (s organickými rozpouštědly reaguje)
 - o na vzduchu samozápalný
 - o jedovatý!
- červený fosfor
 - o polymerní struktura P_n
 - o není jedovatý
- černý fosfor
 - o krystalická kovová struktura
 - o kovová vazba, elektronový plyn
 - o dobře vede elektrický proud a teplo
 - o ze všech modifikací nejméně reaktivní
- kromě tří základních modifikací existuje celá řada dalších (fialový fosfor, modrý fosfor...)



Chemické vlastnosti

- oxidační čísla od +V do -III (krajní hodnoty představují konfigurace vzácných plynů)
- s většinou prvků reaguje až po zahřátí
- nízká elektronegativita – na rozdíl od dusíku netvoří vodíkové můstky
- řízeným spalováním vznikne oxid fosforitý, v přebytku kyslíku pak oxid fosforečný

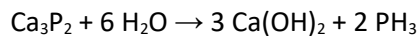


Použití

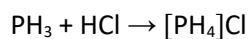
- výroba důležitých sloučenin (kyselina fosforečná, fosfáty)
- červený fosfor: zápalky¹, pyrotechnika
- bílý fosfor: rodenticidy (jed na hlodavce), válečná zbraň
- černý fosfor: pro své kovové vlastnosti se používá jako polovodič
- chemický průmysl – většina fosforu se spálí na oxid fosforečný, což je výchozí surovina pro kyselinu fosforečnou a její soli (fosfáty)

Sloučeniny

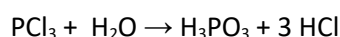
- **fosfan PH₃**
 - o bezbarvý jedovatý plyn
 - o páchne po česneku
 - o vyrábí se hydrolýzou fosfidů



- o tato reakce se používá v přípravcích na hubení krteků
- o chová se jako zásada – vznik fosfoniových solí



- o samotný fosfan není zápalný, při jeho výrobě však vniká i malé množství difosfanu P₂H₄, který je samozápalný
- o jeho organické deriváty (např. trifenylfosfan) se uplatňují jako ligandy v komplexech
- **chlorid fosforitý PCl₃**
 - o hydrolyzuje na kyselinu fosforitou a chlorovodík

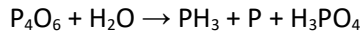
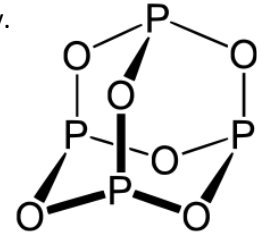


- **fosfidy**
 - o binární sloučeniny fosforu s elektropozitivnějším prvkem
 - o příprava přímou syntézou (z červeného fosforu)
 - o složení je velmi rozmanité, může se podobat i berthollidům
 - o některé podléhají hydrolýze a uvolňují fosfan (Ca₃P₂ nebo AlP)

¹ Škrtnutí sirky vlivem tření vyprodukuje teplo, červený fosfor se díky tomu přemění na bílý fosfor, jeho páry se samovznítí a zapálí hořlavou směs na hlavičce sirky.

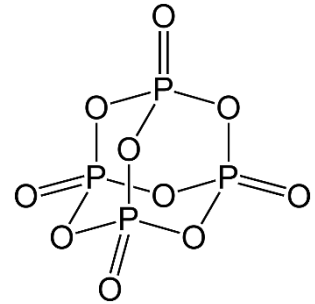
- **oxid fosforitý P_4O_6**

- o tetraedr P_4 , kde jsou všechny fosfory spojeny kyslíkovými můstky – tzv. *adamantoidní struktura*
- o forma dimeru
- o anhydrid kyseliny fosforité, avšak s vodou podléhá větší destrukci na fosfan a červený fosfor



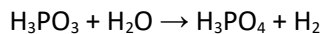
- **oxid fosforečný P_4O_{10}**

- o vzniká spalováním fosforu v nadbytku kyslíku
- o dimer, struktura obdobná P_4O_6 , přibývá počet kyslíku
- o nesmírně vysoká afinita k vodě (odjímá i kyselině sírové nebo dusičné!)
- o v laboratoři: vysoušedlo do exikátorů



- **kyselina fosforitá**

- o dvojsytá kyselina
- o nestabilní, podléhá termolýze i hydrolýze

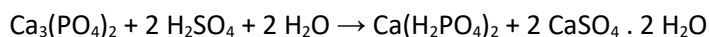


- **kyselina fosforečná**

- o středně silná kyselina
- o zahříváním ztrácí vodu a postupně kondenzuje – **kyselina polyfosforečná** $(HPO_3)_n$ (též metafosforečná, její soli jsou polymerní metafosforečnany)
- o úprava ocelí (fosfátování)²
- o okyselení nápojů (Coke, Pepsi)
- o přísada k peroxidu vodíku (zpomaluje jeho rozklad, inhibitor reakce)

- **soli kyseliny fosforečné**

- o tři řady solí: dihydrogenfosforečnany, hydrogenfosforičnany a fosforečnany
- o aniontyfosforečnanový a hydrogenfosforečnanový podléhají hydrolýze (zásaditá reakce)
- o **fosforečnan vápenatý**
 - hojný výskyt v přírodě (fosforit, apatit, kosti)
 - ve vodě nerozpustný, kyselinou sírovou se převádí na rozpustnou směs – **superfosfát** (průmyslové hnojivo)

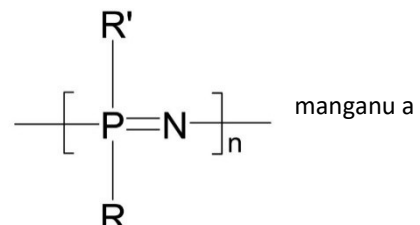


- superfosfát je směs dihydrogenfosforečnanu a síranu vápenatého

o **trifosforečnan sodný $Na_5P_3O_{10}$**

- odvozen od kyseliny pentahydrogentrifosforečné (tři zkondenzované H_3PO_4)
- váže na sebe ionty Ca^{2+} a Mg^{2+} = změkčuje vodu
- přidával se proto hojně do pracích prášků jako změkčovač vody
- dostávali se kanalizací do povrchových vod, fosfáty jsou živiny pro řasy a sinice (eutrofizace vod) = přemnožení
- použití fosfátů se proto dnes omezuje

² Ocel se ponoří do lázně s kyselinou fosforečnou, na povrchu se vytvoří železa, zvyšují se tím antikorozivní vlastnosti



manganu a

- **fosfazeny**
 - o retardery hoření, plastické hmoty aj.

Síra

Výskyt a výroba

- volná: sopky
- vázaná: pyrit FeS_2 , sfalerit ZnS , rumělka/cinabarit HgS , galenit PbS , chalkopyrit CuFeS_2 , Glauberova sůl $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, sádra $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, baryt BaSO_4 a další
- biogenní prvek (bílkoviny cystein a methionin, acetyl-CoA)
- výroba – těžba Frashovou metodou, nebo oxidací sirných exhalátů (H_2S)

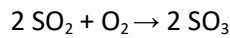
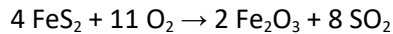
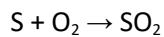
Vlastnosti a použití

- druhý prvek VI. skupiny (chalkogeny)
- žlutá pevná látka, nerozpustná ve vodě, rozpustná v nepolárních rozpouštědlech
- modifikace
 - o krystalické – kosočtverečná, jednoklonná; molekuly S_8
 - o amorfni (vzniká prudkým ochlazením) – plastická síra (ochlazení kapaliny) a sirný květ (chlazení par)
- zahřívání síry = žlutá kapalina → hnědá viskózní kapalina (otevírání cyklu S_8 a polymerizace řetězce) → málo viskózní kapalina (fragmentace polymeru) → sirné páry (molekuly S_2)
- oxidační čísla = -II až VI (využití volných d-orbitalů, obě krajní varianty odpovídají elektronovému oktetu alias konfiguraci vzácného plynu)
- na vzduchu hoří za vzniku SO_2
- výroba základních chemikálií (kyseliny sírová a siřičitá a jejich soli)
- vulkanizace kaučuku: zesíťování molekul polymerů (polysulfidové můstky), větší pružnost
- v zápalkách nebo střelném prachu ($\text{S} + \text{KNO}_3 + \text{C}$)

Sloučeniny

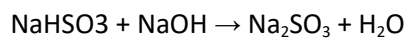
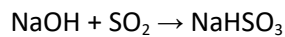
- **fluorid sírový SF_6**
 - o plyn (díky zápornému obklopení fluoridových aniontů)
 - o orientace oktaedru
 - o 6x nižší hustota, než vzduch = při vdechnutí mění hlas na hluboký
- **oxid siřičitý SO_2**
 - o štiplavý plyn
 - o snadno zkapalnitelný
 - o v biosféře se zvyšuje jeho koncentrace spalováním hnědého uhlí, je tak součástí kyselých dešťů
 - o výroba – přímou syntézou nebo pražením pyritu
 - o redukční vlastnosti
 - o oxiduje se kyslíkem na oxid sírový

- o výroba kyseliny sírové, s vodou poskytuje kyselinu siřičitou

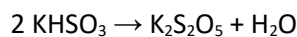


- **kyselina siřičitá H_2SO_3 a její soli**

- o velmi slabě kyselý roztok SO_2 ve vodě. Většina molekul oxidu je v hydratované formě $SO_2 \cdot n H_2O$
- o jako dvojsytná kyselina tvoří hydrogensířičitany a siřičitany
- o příprava – zaváděním oxidu siřičitého do hydroxidu vzniká podle množství hydroxidu buď hydrogensířičitan, nebo siřičitan (druhá sůl vzniká v nadbytku hydroxidu)



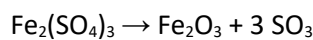
- o (hydrogen)siřičitany se zejména v roztocích snadno oxidují na sírany
- o hydrogensířičitan vápenatý = při extrakci celulózy ze dřeva
- o kondenzací hydrogensířičitanů vznikají disířičitany



- o aniont je nesymetrický a síra je ve dvou oxidačních stupních ($O_2S^{III} - SO_3^{V}$)²⁻

- **oxid sírový SO_3**

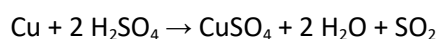
- o ve formě trimeru
- o vydestilovává se z olea, termickám rozkladem $Fe_2(SO_4)_3$ nebo oxidací SO_2



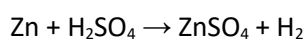
- o oleum = roztok SO_3 v kyselině sírové („kyselina disírová a trisírová“)
- o hydroskopický (odjímá organickým sloučeninám vodu, nebezpečné pro organismy)
- o s vodou reaguje za vzniku kyseliny sírové, průběh je velmi prudký, vzniká nebezpečný aerosol

- **kyselina sírová H_2SO_4**

- o v koncentrované formě (96 %) těžká olejovitá kapalina
- o dvě výrobní metody – nitrózní a kontaktní způsob
 - nitrózní: oxidant SO_2 je oxid dusičitý, vzniká oxid dusnatý, který se regeneruje oxidací s kyslíkem
 - kontaktní: oxidantem SO_2 je katalyzáto V_2O_5 , regenerace probíhá jako u nitrózní metody
- o jelikož reakce SO_3 s vodou je velmi prudký, zavádí se SO_3 do olea (kys. mono,di,tri-sírová)
- o reaguje s neušlechtilými kovy, za horka oxiduje i ušlechtilé kovy, za redukce centrálního atomu na SO_2

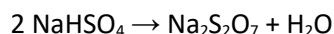


- o neušlechtilé kovy se v konc. H_2SO_4 pasivují, musí být zředěná



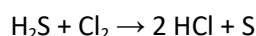
- o hydroskopická, silná afinita k vodě (organické látky uhelnatí)

- výroba barev, léčiv, výbušnin
- tvoří dvě řady solí – hydrogensířany a sířany (lidově vitrioly)
- kondenzací hydrogensíranů vznikají disířany, aniont $(O_3S - O - SO_3)^{2-}$

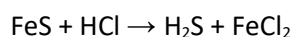


- **sulfan H₂S**

- triv. sirovodík
- bezbarvý, jedovatý, hořlavý plyn (hořlavost způsobuje malá příměs disulfanu H₂S₂)
- ve vodě se rozpouští málo (slabě kyselý roztok; sulfanová voda)
- páchne po zkažených vejcích
- redukční vlastnosti (oxiduje na pevnou síru)



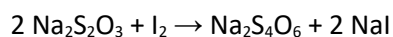
- tvoří dvě řady solí = hydrogensulfidy (aniont HS⁻) a sulfidy (aniont S²⁻)
- příprava: v Kippově přístroji ze sulfidů



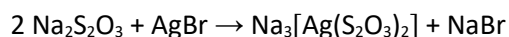
- anionty S²⁻ se mají tendenci řetězit = polysulfidy (disulfid železnatý FeS₂ – „pyrit“)
- polysulfidy mají často charakter berthollidů

- **thiosíran sodný Na₂S₂O₃**

- titrační činidlo v jodometrii



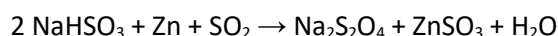
- ustalovač v klasické fotografii – vytvoří s bromidem komplex, ponechají se pouze osvětlená místa



- analytická chemie – důkaz iontů Al³⁺ (tvoří se bílá sraženina)

- **dithioničitan sodný Na₂S₂O₄ . 2 H₂O**

- kyselina dithioničitá zatím nebyla připravena
- vzniká redukcí hydrogensířitanu



- dithioničitanový aniont $(O_2S - SO_2)^{2-}$
- redukuje ionty těžkých kovů na příslušný kov – při čištění odpadních vod

- **kamenec draselno-hlinitý KAl(SO₄)₂ . 12 H₂O**

- kamence = podvojně sířany
- vznikají společnou krystalizací jednoduchých síranů
- adstrigenční účinky (stahuje tkáň) – urychluje hojení
- při činění kůží

Halogeny

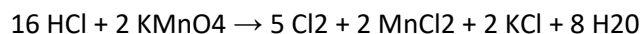
- Fikání Chlapíci Brousili Italům Antény
- fluor, chlor, brom, jod, astat
- *hals* = sůl, *genos* = tvořit („solitvorný“, schopnost tvořit celou řadu solí – halogenidů)
- dvouatomové molekuly X₂
 - o F₂ a Cl₂ – nazelenalý a žlutozelený plyn
 - o Br₂ – červenohnědá kapalina
 - o I₂ – fialová krystalická látka
- astat je radioaktivní

Výskyt

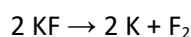
- pro značnou reaktivitu jedině ve sloučeninách
 - o fluor – kazivec/fluorit CaF₂
 - o chlor – halit (sůl kamenná) NaCl, sylvín KCl, karnalit KCl · MgCl₂ · 6 H₂O
 - o brom – v chaluhách, mořských řasách
 - o jod – rovněž jako brom, součástí hormonu štítné žlázy (thyroxin)
- fluor, chlor a jod jsou biogenní prvky
- halogenidy jsou ve značné míře rozpuštěny i v mořské vodě (chloridy, bromidy)

Příprava a výroba

- příprava: oxidací halogenovodíků silným oxidačním činidlem (burel, manganistan draselný)



- výroba: elektrolýzou taveniny halogenidů



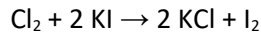
Vlastnosti

- teploty tání a varu stoupají od fluoru k jodu
- stejným směrem klesá reaktivita a elektronegativita
 - o fluor má ze všech prvků PSP nejvyšší elektronegativitu (4,1) = nejtypičtější nekov
- díky vysokým elektronegativitám jsou vysoce reaktivní (fluor reaguje vysoce exotermicky, až výbušně)
- 7 valenčních elektronů, zbývá jeden do oktetu = oxidační číslo -1
- kromě fluoru mohou ostatní prvky využít prázdných d orbitalů → ox. čísla -1 až +VII (vazby zejména s kyslíkem = oxidy, oxokyseliny)
- dobře se rozpouštějí v nepolárních rozpouštědlech
- ve vodě se nejlépe rozpouští jod (fluor a chlor s vodou reagují)
- páry halogenů leptají sliznice, při práci s nimi je třeba dbát opatrnosti a větrat
- sousedí se vzácnými plyny, jejich konfigurace dosáhnou přijetím elektronu (halogenidový aniont), nebo vytvořením jednoduché kovalentní vazby
- průmyslově nejvýznamnější je chlor, nejméně brom (potažmo astat)
- jod snadno sublimuje, páry jsou fialové

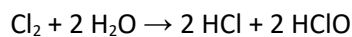
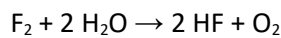
- jod se dobře rozpouští v alkoholu (tinktura), nejlépe však v roztoku jodidu draselného (jod zde tvoří stabilní trijodidový aniont I_3^-)
- astat je radioaktivní izotop s krátkým poločasem rozpadu, chemicky nemá význam

Reakce

- lehčí halogen vytěsňuje těžší halogen ze své sloučeniny



- již za normálních podmínek reagují s mnoha prvky a sloučeninami
 - o s kovy a nekovy tvoří halogenidy
 - o s vodíkem halogenovodíky
 - o reagují i s vodou:



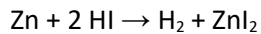
Použití

- fluor
 - o výroba plastů (PTFE), freonů (výroba se světově omezuje, u nás jsou zakázány)
 - o výroba kryolitu (v elektrolýze hliníku)
 - o UF₆ = izotopické dělení uranu
- chlor
 - o dezinfekce vody, bazénová chemie
 - o výroba plastů (vinylchlorid → PVC), kyseliny chlorovodíkové
- brom
 - o léčiva, fotografický materiál
- jod
 - o léčiva- léky na poruchu štítné žlázy (jod je třeba pro její správné fungování, nedostatek = struma/vole)
 - o jodová tinktura – 5 % ethanolový roztok jodu
 - o obarvuje škrob modře → důkaz škrobu v potravinách

Sloučeniny

- **halogenovodíky**
 - o HX (fluorovodík, chlorovodík, bromovodík, jodovodík)
 - o bezbarvé, ostře páchnoucí plyny
 - o její polarita umožňuje jejich vodné roztoky → halogenovodíkové kyseliny
- **halogenovodíkové kyseliny**
 - o síla roste od HF k HI (vítězí polarizovatelnost vazby nad její polaritou, která jde opačným směrem)
 - o **HF leptá sklo**, přechovává se proto v plastových lahvích!

- **HCl** – „kyselina solná“ (vyrábí se ze soli reakcí s kyselinou sírovou), nejčastěji 36 %, základní průmyslová chemikálie, součást žaludečních šťáv
- s neušlechtilými kovy, oxidy a hydroxidy tvoří halogenidy



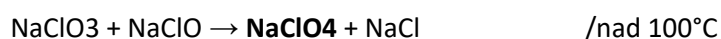
- **halogenidy**

- soli halogenovodíkových kyselin
- převážně dobře rozpustné ve vodě
- halogenidové anionty se uplatňují jako ligandy v komplexech (komplex hexafluorohlinitanový etc.)
- **chlorid sodný (NaCl)**
 - sůl kamenná, kuchyňská, potravinářská
 - přidává se do ní jod, aby se pokryla jeho doporučená denní dávka

- **oxokyseliny a jejich soli**

- s roustoucím počtem kyslíků roste síla kyselin, klesá oxidační schopnost
- **HClO**
 - slabá, nestálá
 - rozpáda se za vzniku HCl a kyslíkového biradikálu (ten ničí bakterie, má dezinfekční účinky, které se často mylně připisují přímo chloru)
 - chlornany silné oxidační činidla
 - vznikají zaváděním halogenu do roztoku hydroxidů
 - chlorid + chlornan sodný = bělicí louh (k bělení vláken)
 - chlorid + chlornan vápenatý = chlorové vápno (dezinfekce)
- **HClO₃**
 - silná, nestálá kyselina
 - chlorečnany mají oxidační účinky, užití v pyrotechnice (výbušniny, petardy, třaskaviny, ohňostroje)
 - manipulace s nimi je krajně nebezpečná!
 - chlorečnan sodný = travex (herbicid)
- **HClO₄**
 - velmi silná
 - chloristany se používají rovněž v pyrotechnice
 - nejsou tak nebezpečné, jako chlorečnany

Soli oxokyselin chloru se připravují zaváděním chloru do hydroxidu, reakce se nazývá disproportionační, neboť některé atomy chloru se redukují (chloridový aniont) a některé oxidují (sůl oxokyseliny). Velký vliv na tuto reakci má i teplota – při nižších teplotách vznikají chlornany, se zvyšující teplotou to jde přes chlorečnany až k chloristanům:



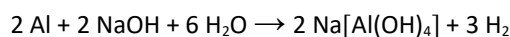
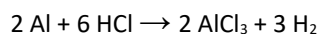
9. Hliník, vybrané tetrely

Hliník

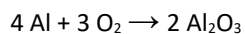
- aluminium = ze slova alumen (hořká sůl)
- staří Řekové a Římané používali hořkou sůl (kamenec draselnohlinitý) v lékařství jako stahující látku při krvácení
- výskyt: pouze ve sloučeninách
- hlinitokřemičitany (živce, slídy, jíly, hlína), bauxit Al_2O_3 , kryolit $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, korund Al_2O_3
- hliník nelze metalurgicky vyredukovat z Al_2O_3
- vyrábí se elektrolýzou bauxitu
- díky vysokému bodu tání se k bauxitu přidává kryolit, který snižuje teplotu tání směsi na $950\text{ }^\circ\text{C}$

Vlastnosti

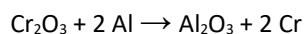
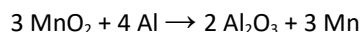
- stříbrnobílý, tažný, kujný kov, lehký (malá hustota)
- tepelně i elektricky vodivý
- vůči vodě i vzduchu stálý – pokrývá se vrstvou oxidu a hydroxidu, nepodléhá korozi
- amfoterní



- na vzduchu hoří intenzivním plamenem



- aluminotermie (Al má dobré redukční schopnosti, díky své elektropozitivitě má velkou afinitu ke kyslíku, redukuje některé kovy z jejich oxidů – Mn, Cr, Co, V)



Použití

- slitiny = dural (Al, Mg, Cu, Mn), mangalium (Al, Mg)
- automobilové karoserie
- alobal
- předměty denní potřeby (nádobí, příbor)
- lehké, odolné konstrukce (lešení, zábradlí)
- záznamové médium v CD, DVD
- vodič elektrického proudu v dálkových rozvodech

Sloučeniny

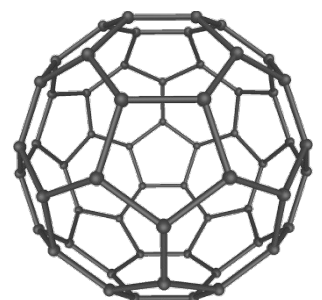
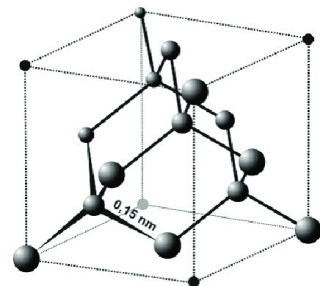
- hexafluorohlinitan sodný $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$
 - o triv. kryolit

- významný výskyt sodíku a hliníku
- použití: výroba hliníku (tavidlo), glazury, smalty
- **oxid hlinitý Al_2O_3**
 - výskyt jako tvrdý a těžko tavitelný minerál bauxit nebo korund
 - korund patří mezi nejtvrdší přírodní látky (9. člen Mohsovy stupnice tvrdosti)
 - vzniká spalováním hliníku
 - amfoterní
 - výroba brusných materiálů
 - barevné odrůdy korundu (v závislosti na přítomných kovech) = v klenotnictví
 - safír (modrý)
 - rubín (příměs chormu – červený)
 - amfoterní je rovněž hydroxid hlinitý $Al(OH)_3$
- **oktadekahydrát síranu hlinitého $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$**
 - v papírenství (výroba klíženého papíru)
 - textilní průmysl (čínění kůží)
 - číření (vločkování) vody = síran hlinitý podlehele hydrolyze, vznikne želatina hydroxidu hlinitého, která vycytá nečistoty koloidního charakteru, které nezachytí filtr. Nečistoty zachycené želatínou se usadí na dně.
- **síran draselno-hlinitý $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$**

Uhlík

Výskyt

- volný: grafit, diamant
- vázaný: oxid uhličitý, uhličitán, živá hmota (cukry, tuky, bílkoviny...)
- alotropické modifikace
- **grafit**
 - tuha
 - kovová vazba = neprůsvitnost, kovový lesk, elektrická vodivost
 - vrstevnatá struktura, uhlíky spojeny třemi p orbitaly, čtvrtý tvoří kovovou vazbu
 - jednotlivé vrstvy jsou k sobě poutány pouze van der Waalsovými silami = tuha se otírá (píše)
 - použití: elektrody, žáruvzdorné materiály, tužky, mazadla, pigment, pneumatiky
- **diamant**
 - každý atom uhlíku je poután s dalšími čtyřmi kovalentními vazbami
 - vazby jsou velmi pevné
 - kubická krystalová struktura
 - nejtvrdší přírodní látka (10. člen Mohsovy stupnice tvrdosti)
 - řezné, vrtné a brusné materiály
- **fullereny**
 - uměle připravená modifikace
 - výroba: odpařování grafitu v elektrickém oblouku v inertní atmosféře
 - molekuly různého složení uhlíku (60, 70, 80, ad.)
 - díky místu objevu: buckminsterfullereny
- uhlíkové nanomateriály
- další formy



- koks
- aktivní uhlí: póry, adsorbce plynů a barviv, při nemocech trávicího traktu (živočišné uhlí)
- saze: při spalování organických sloučenin, plnidlo do pneumatik

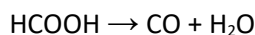
Karbonizace uhlí

- k reakcím se používá technická forma uhlíku – uhlík
- obsahuje mnoho příměsí, chceme-li získat čistý uhlík, provedeme karbonizaci
- karbonizace (suchá destilace) je zahřívání uhlí nad teplotu 900 °C bez přístupu vzduchu – neprobíhá oxidace
- provádí se v koksárnách nebo plynárnách
- vznikají čtyři produkty
 - **svítiplyn** („koksárenský plyn“) – vodík, methan a oxid uhelnatý, dříve se využíval ke svícení, vaření a topení, pro svou jedovatečnost se od něj ustoupilo
 - **dehet** („tér“) – mazlavá, hustá kapalina, stovka organických sloučenin, cenný zdroj mnoha z nich (benzen, naftalen, fenol)
 - **koks** – téměř čistý uhlík, při výrobě železa ve vysoké peci a jiných reakcích
 - **amoniaková voda** – pro výrobu dusíkatých hnojiv

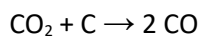
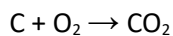
Sloučeniny

- 99,999% procent sloučenin uhlíku spadá do organické chemie
- anorganické sloučeniny uhlíku = oxidy uhelnatý a uhličitý, kyselina uhličitá a její soli, karbidy, kyanovodík a jeho soli, sirouhlík

- **oxid uhelnatý CO**
 - bezbarvý plyn bez chuti a zápachu
 - nerozpustný ve vodě
 - příprava: dehydratací kyseliny mravenčí konc. kyselinou sírovou



- vzniká při spalování uhlíku za nedostatečného přístupu kyslíku (vzduchu):

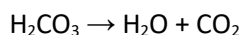


- jedovatý! – váže se na hemoglobin, blokuje tak navázání kyslíku (afinita CO je na hemoglobin mnohonásobně vyšší) = vnitřní udušení
- otrava CO – postižené je třeba přenést na čerstvý vzduch, měl by dýchat koncentrovaný kyslík, někdy je nevyhnutelná transfuze krve
- **oxid uhličitý CO₂**
 - bezbarvý ply, bez chuti a zápachu
 - 1,5x těžší než vzduch
 - není jedovatý, ale je nedýchatelný
 - vzniká spalováním uhlíku za dostatku kyslíku (vzduchu)

- rozpouští se ve vodě, vzniká kyselina uhličitá, většina CO₂ je však ve vodě přítomna v podobě hydratovaných iontů CO₂ · n H₂O
- pevný CO₂ = suchý led (chladiivo)
- sněhové hasící přístroje
- zkapalněný je dodávaný v ocelových lahvích s červeným pruhem
- odpadní produkt živočišného metabolismu, vstupní látka pro fotosyntézu

- kyselina uhličitá

- velmi slabá kyselina
- snadno se rozpadá na vodu a oxid hličitý



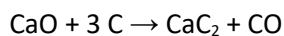
- tvoří dvě řady solí = hydrogenuhličitany a uhličitany
- **uhličitán sodný** Na₂CO₃, **uhličitán draselný** K₂CO₃, **uhličitán vápenatý** CaCO₃
- hydrogenuhličitany vápenatý a hořečnatý způsobují přechodnou tvrdost vody

- karbidy

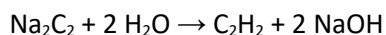
- binární sloučeniny uhlíku s elektropozitivnějším prvkem

○ 1) iontové karbidy

- soli acetylénu, též acetylidy
- s¹ a s² prvky
- lze připravit přímou syntézou za vhodných podmínek
- acetylid vápenatý se vyrábí reakcí vápna s koksem v elektrické peci



- s vodou reagují za vzniku acetylénu (voda je silnější kyselina, než acetylén)



- **karbid vápenatý CaC₂** – laboratorní příprava ethinu výroba kyanamidu vápenatého (dusíkaté hnojivo)

○ 2) intersticiální karbidy

- charakter berthollidů
- amoty uhlíku jsou umístěny v mezerách krystalových mřížek kovů
- žáruvzdorné, extrémně tvrdé, vodivé
- Ti, Va, W, Ta...

○ 3) polymerní karbidy

- uhlíkové atomy tvoří řetězce

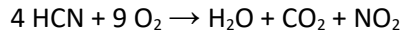
○ 4) molekulové (kovalentní) karbidy

- exaktní stechiometrický poměr
- Be, Al, Si a B
- Be₂C a Al₄C₃: reagují s vodou za vzniku methanu (laboratorní příprava)
- SiC (**karborundum**) a B₄C (**karbid tetraboru**): mimořádně tvrdé – brusné a řezné nástroje

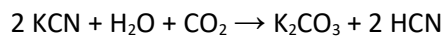
- Kyanovodík HCN

- velmi těkavá kapalina, vůně hořkých mandlí

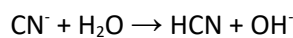
- ve vodě se rozpouští za vzniku slabé **kyseliny kyanovodíkové**
- jedovatý! Inhibuje enzymy buněčného dýchání
- první pomoc při otravě – vdechovat páry dusitanu amylnatého, nebo požit thiosíran sodný (CN⁻ konvertuje na neškodlivý rhodanid SCN⁻)
- hořlavý, ve směsi se vzduchem výbušný



- bojový plyn, hlavní složka Cyklonu B
- tvoří soli – **kyanidy**
- na vzduchu (H₂O + CO₂) a reakcí s kyselinami uvolňují plynný kyanovodík



- kyanidy reagují silně alkalicky

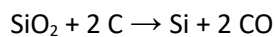


- pesticidy
- výroba methylmetakrylátu
- anion CN⁻ vystupuje jako ligand v řadě komplexů (např. nitroprusid sodný, červená a žlutá krevní sůl)
- **kyanid sodný NaCN**: při získávání zlata z rud = kyanidové loužení
- **kyanid draselní KCN**: triv. cyankáli, jed (požili jej např. představitelé nacistické špičky: Adolf Hitler, Eva Braunová, Heinrich Himmler nebo Hermann Göring)

Křemík

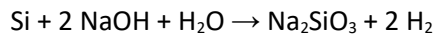
Výskyt a výroba

- druhý nejrozšířenější prvek na Zemi (po kyslíku)
- v přírodě pouze v kyslíkatých sloučeninách s ox. číslem IV: křemen SiO₂, křemičitany (granát, turmalín) a hlinitokřemičitany (slídy, živce, jíly)
- díky afinitě ke kyslíku není jednoduché křemík získat z jeho sloučenin
- vyrábí se redukcí křemene čistým koksem v elektrické peci



Vlastnosti

- tmavošedý, lesklý
- tvrdá křehká krystalická látka
- strukturou se podobá diamantu
- ve většině sloučenin čtyřvazný
- obzvláště stabilní jsou sloučeniny obsahující kyslíkový můstek – Si – O – Si –
- nereaktivní, s prvky se slučuje až za vysokých teplot, vůči kyselinám rezistentní
- v hydroxidech se rozpouští za uvolnění vodíku



Použití

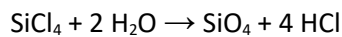
- slitiny (ferrosilicium)
- polovodič
- elektrotechnika (mikročipy)
- sloučeniny křemíku mají mimořádně technický význam při výrobě skla, keramiky, porcelánu a cementu

Sloučeniny

- **silany**
 - o homology křemíku s vodíkem
 - o monosilan a disilan jsou plyny, vyšší kapaliny
 - o reaktivní, samozápalné, výbušné, vodou se rozkládají
- halogenidy křemičité
 - o lze považovat za halogenderiváty silanu
 - o připravují se přímou syntézou za vysoké teploty



- o ochotně hydrolyzují

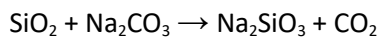
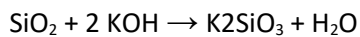


- **silicidy** (binární sloučeniny křemíku s kovy)
- **karborundum SiC**
- **oxid křemičitý SiO₂**
 - o pevná, tvrdá, chemicky odolná krystalická látka
 - o zesíťovaná struktura, základ je tetraedr [SiO₄]
 - o tři základní modifikace:

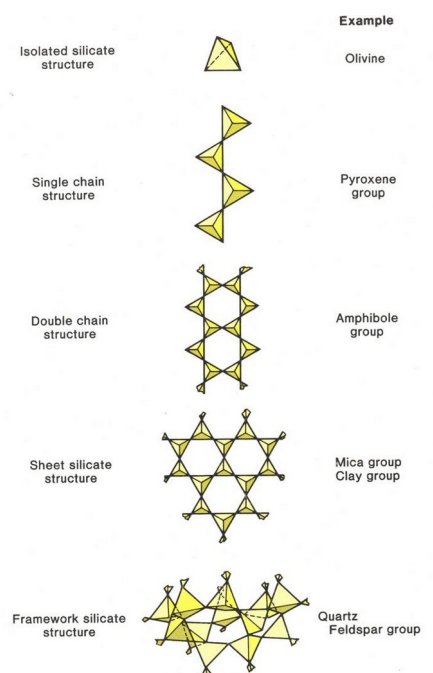
křemen 870 °C tridymit 1470 °C cristobalit

- o odolný vůči všem kyselinám, vyjma HF (leptá sklo)
- o znečištěný dorně krystalický křemen = písek
- o několik odrůd křemene
 - křišťál (čistý SiO₂)
 - ametyst (fialový)
 - záhněda (hnědá)
 - citrín (žlutý)
 - růženín (růžový)
- o základní surovina při výrobě skla
 - písek + CaCO₃ + Na₂CO₃ = *sklářský kmen*
 - soda snižuj teplotu tavení sklářského kmene
 - sklářský kmen se roztaví (1500 °C), může se přidat odpadní sklo (recyklace)

- roztavením se uhličity rozkládají na potřebné oxidy (Na_2O , CaO), vzniká i CO_2 , tvoří nežádané bublinky
 - bublinky se odstraňují *číráním* (čířící látka: As_2O_3)
 - hotové skleněné výrobky musí být ochlazovány pomalu, aby nedošlo k jejich popraskání (tzv. *sejítí*)
 - základní složení skla je $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6 \text{SiO}_2$
 - barvicí látky (soli a oxidy kovů) obarvují sklo na příslušný odstín (Cr, Mn, Co, Cu...)
 - *matné sklo* = přídavek zakalovací látky (kryolit, mastek, kostní moučka)
 - *draselné sklo* = soda nahrazena potaší, odolné proti tepelnému namáhání,
 - *flintové sklo* = vápenec je nahrazen klejtem (PbO), sklo má vysoký index lomu (čochy v optice, bižuterie = olovnatý křišťál)
 - *borokřemičité sklo* = přídavek boraxu, odolné proti chemikáliím a tepelným změnám (zn. SIMAX)
- **kyselina (tetrahydrogen)křemičitá H_4SiO_4**
- vznikne okyselením alkalických křemičitanů
 - delším stáním nebo zahřátím se mění v rosolovitý gel, vysušením vznikne silikagel = díky své pórovitosti se používá jako adsorbátor (vysoušedlo plynů, odstraňovač pachů, např. v obuvi, ledničkách)
 - tvoří soli – křemičity
- **křemičity (silikáty)**
- vznikají tavením oxidu křemičitého s alkalickými hydroxidy a uhličity

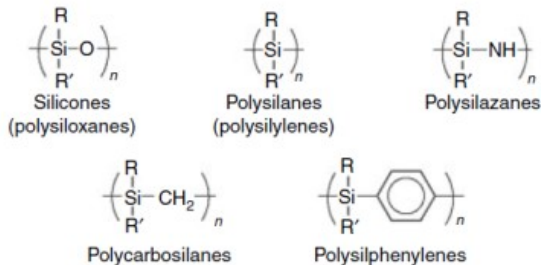


- tvoří obrovské množství struktur (polykřemičity) – základem je stabilní tetraedr $[\text{SiO}_4]$, jenž má tendenci se řetězit a síťovat do celé variace struktur (viz obr.)
- pokud je některý z křemíků nahrazen hliníkem, mluvíme o **hlinitokřemičitech**
 - **azbest**: žáruvzdorný materiál, jedovatý!
 - **kaolinit**: hlavní složka kaolínu, při výrobě keramiky a porcelánu¹
 - **beryl** (odrůda: smaragd)
- křemičity a hlinitokřemičity tvoří 95 % zemské kůry
- **vodní sklo**: vodný roztok (hydrogen)křemičitanů sodíku a draslíku různého složení
 - vyrábí se tavením písku se sodou/potaší
 - tmelící a impregnační prostředek
- složka cementu
 - **cement** = směs dehydratovaných hlinitanů a křemičitanů
 - s pískem a vodou tvrdne v **beton** (vznikají polymerní hydráty – polykřemičity)
 - pevnost betonu souvisí se zesíťováním struktury prostřednictvím – Si – O – Si –



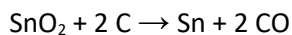
¹ **Keramická hmota** je tvořena jílem, hlinou (tj. chemicky hlinitokřemičity) a kalcem. Vytvarované výrobky se vypalují, čímž materiál ztrácí vodu a mění se tak strukturu. Při výrobě **porcelánu** se používá kaolín, křemen a živec (bez přísad hlinitokřemičity výrobky se rovněž vypalují a glazují). **Glazura** je chemicky rovněž na bázi hlinitokřemičity dosahuje přítomností oxidů kovů. Obdobou glazury je **smalt**, který se nanáší na k

- **silikony** (polysiloxany)
 - o syntetické organokřemičité polymerní sloučeniny
 - o mimořádně tepelně odolné a hydrofobní
 - o mazací oleje, nátěrové hmoty, izolační materiály
 - o vyrábí se hydrolyzou alkylhalogensilanů



Cín

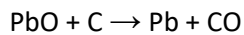
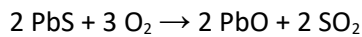
- v přírodě pouze ve sloučeninách: **cínovec** (kassiterit) SnO₂
- vyrábí se z cínovce redukcí koksem



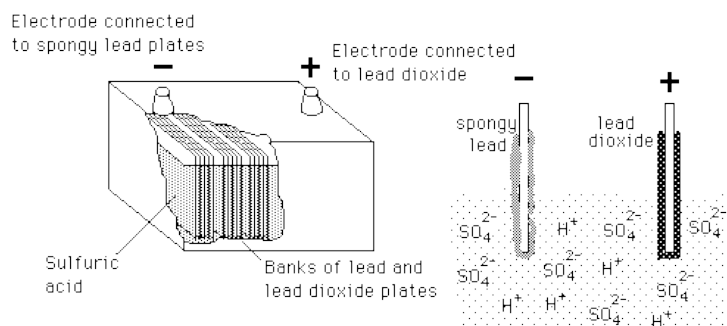
- dvě základní alotropické modifikace
 - o bílý cín (β – cín)
 - modifikace za pokojové teploty (čtverečná)
 - měkký, stříbrolesklý kov
 - kujný – dá se vyválcovat tenká folie (staniol)
 - na vzduchu se vytváří souvislá vrstvička SnO₂ – ztrácí lesk
 - o šedý cín (α – cín)
 - vzniká z bílého cínu při teplotách nižších než 13,2 °C (kubická)
 - šedý prášek
 - vznikající kubické krystalky působí jako zárodky pro modifikační přemětu a celý cín postupně mění krystalickou strukturu („infikují“ nezasažená místa bílého cínu) a cín se mění v prášek = **cínový mor**
 - nesmí se proto cínové předměty (historicky cenné nádoby, poháry) uchovávat při nízkých teplotách
- sloučeniny cíničité jsou stálejší, než cínaté
- sloučeniny cínaté Sn²⁺ vystupují jako redukční činidla (oxidace na Sn⁴⁺)
- využití cínu: bílý plech (potravinářství = nezávadný styk potravin s vnitřkem konzervy), bronzy (Cu + Sn), klempířské pájky (Sn + Pb), liteřina (Sn + Pb + Sb)
- **stannan**: nestabilní (stálost binárních hydridů klesá s rostoucím Z!)
- **oxid cíničitý SnO₂** – jediná významná sloučenina cínu (výroba cínu, glazur, smaltů)
- **chlorid cínatý** – výroba Cassiova purpuru (koloidní zlato)

Olovo

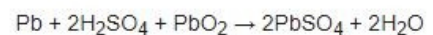
- známo už ve starém Římě (akvadukty, psací potřeby)
- výskyt pouze ve sloučeninách: **galenit** PbS
- šedomodrý měkký kov
- reaktivnější jak cín
- výroba z galenitu pražením a následnou redukcí koksem



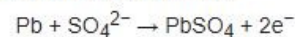
- sloučeniny olovnaté Pb^{2+} jsou stálejší, než olovičité Pb^{4+}
- sloučeniny olovičité jsou dobrá oxidační činidla (redukují se na Pb^{2+})
- použití: olovený akumulátor, tetraethylolovo (antidetonační přísada do benzínu), ochranný štít při práci s rentgenovým a radioaktivním zářením
- slitiny: pájky (Sn + Pb), liteřina (Sn + Pb + Sb)
- **suřík Pb_3O_4** : do antikorozivní nátěrové směsi (díky jedovatosti se tomu ustupuje)
- olovo a jeho sloučeniny jsou jedovaté! Olovo se hromadí v kostech namísto vápníku a zatížení organismu olovem vede k nervovým poruchám
- díky řečené toxicitě se všeobecně od používání olova a jeho sloučeniny odstupuje a nahrazuje se neškodlivými variantami (olovený benzín, olovnaté pigmenty, pájení, olovnaté akumulátory, olovené broky, antikorozivní nátěry...)



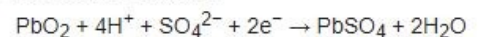
Celková reakce vybíjení:



• Na záporné elektrodě:



• Na kladné elektrodě:



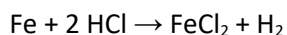
10. Vybrané d – prvky

- d – prvky (alias přechodné kovy)
- v chemických nebo kovových vazbách využívají d orbitaly
- sloučeniny bývají barvené – pohlcením viditelného světla dochází k přechodu d-elektronů mezi blízkými hladinami
- bezbarvé jsou jen ionty s plně obsazenými nebo prázdnými d – orbitaly (elektrony nemají kam přejít), např. Sc^{3+} nebo Zn^{2+}

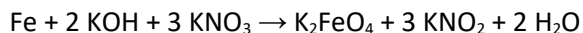
- triáda železa: železo, kobalt, nikl
- mincovní kovy: měď, zlato, stříbro
- zinek, rtuť

Železo

- výskyt
 - o volný: vzácně, meteoritický původ, zemské jádro je slitina železa s niklem
 - o ve sloučeninách: pyrit FeS_2 , hematit (krevel) Fe_2O_3 , limonit (hnědel) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, siderit (ocelek) FeCO_3 , magnetit (magnetovec) Fe_3O_4
- biogenní prvek (centrální atom v hemoglobinu = “hemové železo”, transport kyslíku)
- železo objevili staří Chetitě, v současnosti se vyrábí ve vysokých pecích
- stříbrolesklý, tažný, kujný kov
- feromagnetický (zesiluje magnetické pole)
- běžná oxidační čísla II a III (stabilnější)
- železnaté sloučeniny (zelené) se ochotně oxidují na železité (oranžovohnědé), neboť se tím dosáhne elektronová konfigurace d^5
- není příliš odolný – rozpouští se ve zředěných kyselinách (v koncentrovaných se pasivuje)



- s oxidačními činidly za vysokých teplot (taveniny) vznikají nestabilní železany (Fe^{+VI})

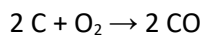


- železany jsou extrémně silná oxidační činidla

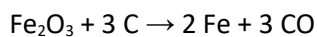
Vysoká pec

- zařízení na výšku 25 – 40 m
- vsázka: železná ruda (zdroj železa), koks (redukovadlo) a vápenec (struskotvorná přísada)
- směrem dolů šachtou (2) roste teplota, směs se postupně vysouší a taví
- zespoda se vhání horký vzduch - zdroj kyslíku (6)
- v horní části se kychtou (1) odvádí tzv. kychtový plyn – CO , CO_2 , N_2 , H_2 , CH_4)

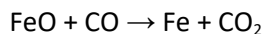
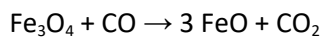
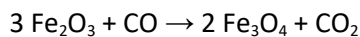
- surové železo se hromadí na spodu pece – v tzv. nístěji (4)
- na hladině surového železa se vytváří vrstva roztavené strusky (de facto CaSiO_3), chránící železo před oxidací
- jak struska, tak železo má svůj odpich (7,8)
- provoz vysoké pece funguje bez přestání řadu let
- ve vysoké peci probíhají následující reakce:
 - o koks reaguje s kyslíkem (nedostatečně)



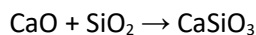
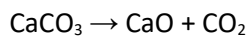
- o přímá redukce (uhlíkem)



- o nepřímá redukce (oxidem uhelnatým)

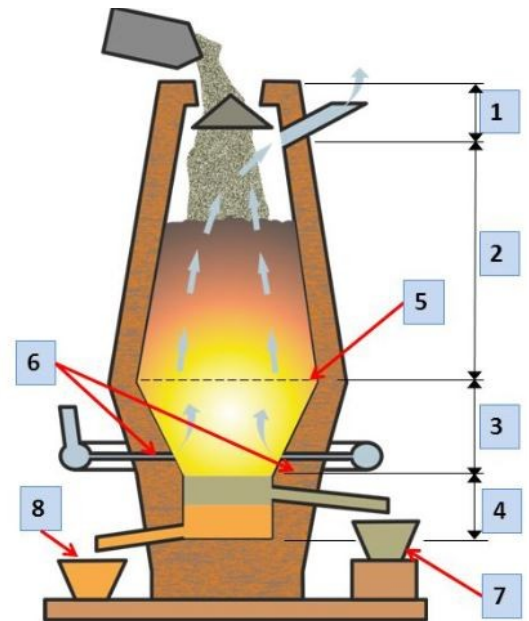


- o tvorba strusky – odstraňují se tím ze železa nechtěné příměsy (*hlušiny*)



- v surovém železu se navíc rozpouští uhlík (nauhličování železa), čímž se snižuje bod tání železa, ale po ochlazení má železo nepříznivé mechanické vlastnosti

- struska se využívá ve stavebnictví, především k výrobě cementu
- surové železo, neboli **litina**, obsahuje vysoké procento uhlíku (intersticiální karbidy železa, tzv. **cementit**), díky čemuž je železo pevné, ale velmi křehké
- snížením obsahu uhlíku pod 3 % (zkujňování železa) získáme **ocel**
- vlastnosti oceli se dají regulovat dalšími postupy
 - o legování = příměsí dalších kovů (V, Cr, W)
 - o kalení = prudké ochlazení, tzv. kalená ocel – tvrdá, ale křehká
 - o popuštění = pozvolné ochlazení oceli – tvrdá, navíc pružná
 - o cementace = ocel se zahřívá za nepřístupu vzduchu ve směsi dřevěného uhlí a vápence, uhlík difunduje do asvrchní části oceli, zvyšuje se její tvrdost
 - o nitridování = ocel se zahřívá v amoniaku, zvyšuje se její tvrdost
 - o fosfátování = rozžhavená ocel se ponoří do kyseliny fosforečné, zvyšuje se odolnost proti korozi (šrouby, matice, automobilové karoserie)

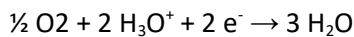
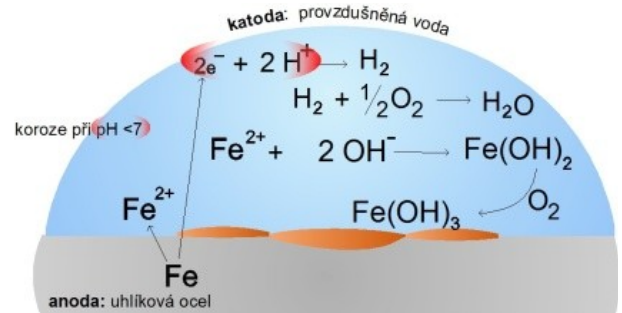


Použití

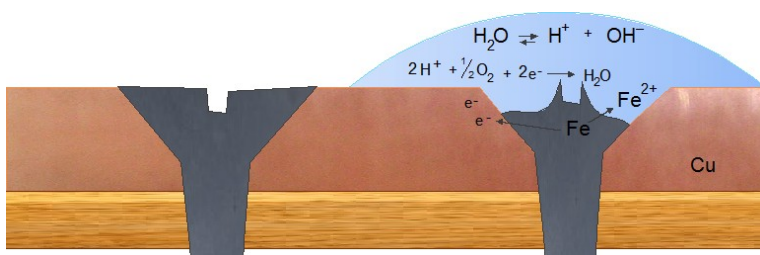
- litina: odlitky, poklopy městských kanalizací, radiátory, podstavce těžkých strojů, nádobí, výroba oceli
- ocel: jeden z technologicky nejvýznamnějších kovů, konstrukce (architektonicky náročné stavby, mosty), stroje, řezné materiály...
- práškové železo: pyrotechnika, katalyzátor (laboratoře)

Rezavění (koroze)

- železo obsahující příměsi, především uhlík, podléhá na vzduchu rezavění, čímž se materiál nevratně poškozuje
- podstatou rezavění železa je elektrochemická koroze
- probíhá ve vodivém prostředí a příčinou je vznik uzavřeného korozivního galvanického článku
- takovým systémem může být železo, na němž je voda s rozpuštěným kyslíkem, případně SO_2
- železo může přejít z kovu do roztoku ve formě kationtů Fe^{2+} , tomuto může napomoci vzdušný SO_2 = s železem vytvoří síran železnatý, který funguje jako elektrolýt a napomůže celé korozi
- jedná se o anodickou oxidaci železa, anoda se nabije záporně (železo po přejití do roztoku po sobě zanechá dva elektrony – **polarizace**)
- elektrony přejdou na atomy uhlíku – de facto uhlíková katoda
- někdo musí elektrony přijmout, jinak nemůže koroze pokračovat
- na uhlíkové katodě proběhne redukce kyslíku na přítomnosti iontů H_3O^+ (vzniklých autoprotolýzou vody, nebo kyselým prostředím)



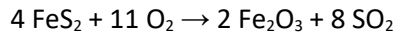
- železnaté kationty zreagují s hydroxidovým aniontem, vzniká hydroxid železnatý – ten se oxiduje na hydroxid železitý = základní sloučenina rzi
- koroze se postupně rozšiřuje a prohlubuje dále do materiálu



Koroze železa s mědí (důvod, proč nemůžeme měděný plech upevňovat ocelovými vruty)

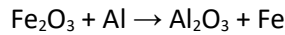
Sloučeniny

- **disulfid železnatý FeS_2**
 - o mineralog. pyrit, triv. kočičí zlato, bláznovo zlato (vzhledem se podobá zlatu)
 - o pražením vzniká oxid siřičitý

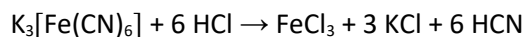


- **oxid železitý Fe_2O_3**

- v přírodě se vyskytuje především v hydratované formě (limonit) a rez
- červený pigment
- feromagnetický = výroba magnetických pásek
- s hliníkem tvoří pyrotechnickou směs **termit**

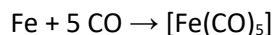


- silně exotermická reakce (až 3 000 °C!), nevznikají plyny
 - použití termitu: sváření kolejnic (vysoká teplota roztaví vzniklé železo, které nateče na kolejnice a vznikne kvalitní svár) nebo propálení těžko tavitelných materiálů
- **heptahydrát síranu železnatého $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$**
- triv. zelená skalice, zelený vitriol
 - v prodeji je výrobek zvětralý (bez vody) a silně znečištěn síranem železitým (Fe^{II} ochotně oxiduje)
 - používal se při anémii pro doplnění dvojmocného železa
 - napouštění dřeva proti hnilobě
- **hexahydrát síranu amonno-železnatého $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$**
- triv. Mohrova sůl
 - užití v analytické chemii při důkazu iontů
- **ferrokyanid draselný**
- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 - hexakynoželezatan sodný, triv. žlutá krevní sůl
 - s železitými ionty vzniká modrá sraženina – berlínská modř
 - s měďnatými ionty vzniká hnědá sraženina – Hattchetova hněď
 - berlínská modř, Hattchetova hněď: barviva
- **ferrikyanid draselný**
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 - hexakynoželezitan sodný, triv. červená krevní sůl
 - s železnatými ionty vzniká modrá sraženina – Turnbullova modř
 - Turnbullova modř: barvivo
 - ferrokyanid i ferrikyanid při styku s kyselinami uvolňují jedovatý kyanovodík!

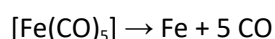


- **pentakarbonyl železa $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$**

- labilní plyn
- používá se při přečišťování železa – oxid uhelnatý reaguje s železem:



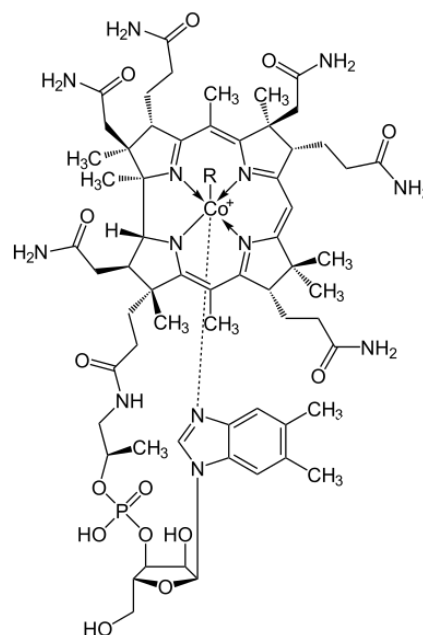
- a plynný pentakarbonyl železa se za vyšších teplot rozpadá na čisté železo



- vyrábí se takto velmi čisté železo s obsahem 99,99% Fe
- **hydrogenuhličitan železnatý $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$**
- je obsažen v minerálních vodách
 - způsobuje jejich železité zabarvení a pachut'

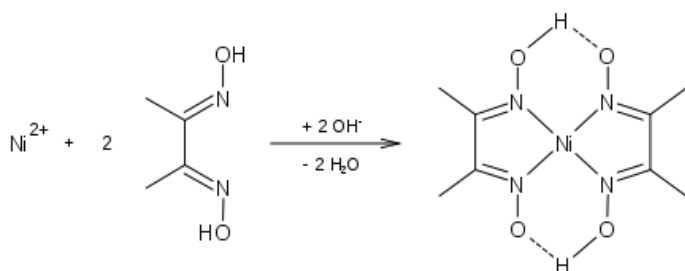
Kobalt

- výskyt v přírodě: sulfidické rudy
- biogenní prvek: centrální atom vitamínu B₁₂
- namodralý, velmi tvrdý kov
- dobře vede elektrický proud
- poměrně stálý
- oxidační stupně II a III,
- kobaltnaté sloučeniny jsou růžové až červené, jindy modré
- k zušlechťování (legování) ocelí
- kobaltové dělo: pro ozařování nádorových buněk, obsahuje radioizotop ⁶⁰Co (gama zářič)



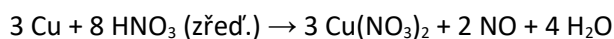
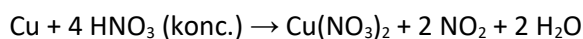
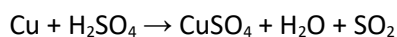
Nikl

- výskyt v přírodě
 - o volný: meteorického původu, zemské jádro je slitina niklu a železa
 - o vázaný: sulfidické rudy
- bílý kov, dobře vede elektrický proud, feromagnetický
- nejstabilnější jsou sloučeniny nikelnaté (Ni²⁺), jež jsou světle zelené
- součástí mnoha slitin (**Monelův kov**: Ni, Cu, Mn, Fe)
- poniklování = proti korozi
- **Raneyův nikl** – jemně rozptýlený nikl s velkým povrchem – katalyzátor
- nikl-kadmiový akumulátor
- ochotně tvoří koordinační sloučeniny
- důkaz: ionty Ni²⁺ tvoří s Čugajevovým činidlem (1 % dimethylglyoxim v ethanolu) červenou sraženinu

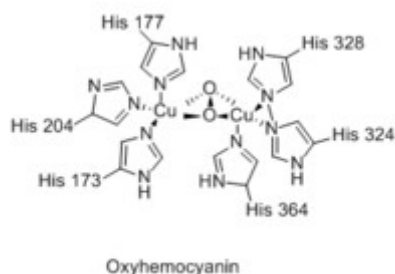
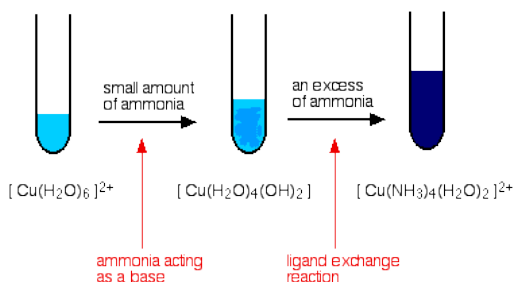


Měď

- výskyt v přírodě: ryzí, nebo ve sloučeninách (chalkopyrit “kyz měděný” CuFeS_2 , kovelín CuS , chalkozin “leštěnec měděný” Cu_2S , tenorit CuO)
- biogenní prvek¹
- výroba – pražením chalkopyritu
- vzniklá měď je znečištěna (Fe, Au, Ag), elektrochemicky se čistí - rafinuje (měď se vylučuje na katodě)
- tažný, kujný, výborně tepelně i elektricky vodivý
- červenohnědý kov
- oxidační čísla I, II
- kationty Cu^{2+} ve vodném prostředí vytvářejí modré tetraaquaměďnaté kationty $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
- sloučeniny měďnaté jsou stálejší, než měďné
- nejreaktivnější z mincovních kovů (reaktivita klesá s rostoucím Z)
- na vzduchu se pokrývá zelenou vrstvou měďenky (hydrogenuhličitan mědi)
- ušlechtilý kov, rozpouští se pouze v kyselinách s oxidačními účinky



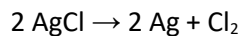
- kvalitativní důkaz: reakcí s ferrokyanidem draselný vzniká hnědá sraženina (Hatchetova hněď)
- použití: elektrotechnika (měděné dráty, cívky), slitiny (bronz, mosaz) – česká desetikoruna (měď), dvacetikoruna (mosaz) a padesátikoruna (kombinace)
- **pentahydrát síranu měďnatého $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$**
 - o triv. modrá skalice, modrý vitriol
 - o fungicid (jed na plísně)
 - o Bordeauxská jícha – směs modré skalice s vápenným mlékem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – ochrana vinné révy před plísněmi
 - o při galvanickém pokovování
 - o zahříváním ztrácí vodu, bezvodný síran měďnatý je bezbarvý
 - o s amoniakem vytváří temně modrý aminokomplex



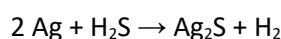
¹ V krvi měkkýšů je součástí hemocyaninu, jenž roznáší kyslík. V lidském těle je kofaktor řady enzymů.

Stříbro

- výskyt takřka ve sloučeninách (nálezy ryzího kovu jsou raritní) – **leštěnec stříbrný** Ag_2S
- výroba – elektrolyticky z rud, cenný je i výskyt stříbra v anodických kalcích
- bílý, lesklý kov
- tažný, kujný, výborně elektricky a tepelně vodivý
- nejstabilnější jsou sloučeniny stříbrné (I), dále sloučeniny stříbrnaté (II)
- všechny sloučeniny stříbrné jsou na světle nestabilní a podléhají fotolýze



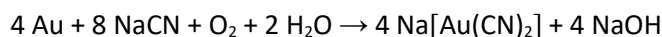
- halogenidy stříbrné jsou bílé nerozpustné látky (vyjma fluoridu)
- na vzduchu černá účinkem sulfanu



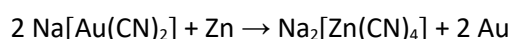
- použití
 - o zubní amalgamy
 - o šperky
 - o zrcadla
 - o koloidní stříbro – lékařství a textilnictví (nanočástice stříbra ničí mikroorganismy, brání tvorbě pachů vznikajících bakteriálním rozkladem potu...)
 - o citlivá vrstva při vyvolávání klasické fotografie
- **dušičnan stříbrný** AgNO_3
 - o využíván v lékařství jako pevné tyčinky k vypálení bradaví
 - o v laboratořích slouží jako výchozí látka pro další sloučeniny stříbra
 - o v galvanizaci k postříbřování

Zlato

- výskyt v přírodě: především ryzí
- dlouho se těžilo rýžováním
- dnes jsou rýžoviště vyčerpána, těží se jako příměs mnoha hornin (kyanidovým loužením a následnou cementací), cenným zdrojem zlata jsou též anodické kaly
 - o kyanidové loužení (vznik aniontů kyanozlatnanových)

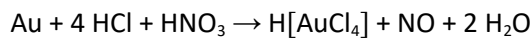
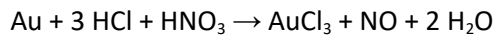


- o cementace zinkem (redukce zlata zinkem)

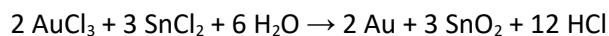


- o vzniklé zlato se dá rafinovat, buď elektrochemicky, nebo amalgámově (s rtuťí)
- o kyanidové loužení skýtá velké ekologické riziko (havárie zařízení s kyanidem, následný únik do řeky a vyhubení veškerého života v oblasti)
- tažný, kujný žlutý kov
- výborně vede teplo a elektrický proud
- nejvyšší elektrodový potenciál ze všech kovů – v řadě napětí zcela napravo

- nejméně reaktivní ze všech mincovních kovů
- nerozpouští se v roztocích kyselin ani hydroxidů, výjimkou je lučavka královská

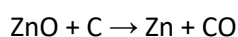
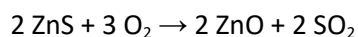


- nejstabilnější jsou sloučeniny zlatité (III)
- ochotně tvoří komplexní sloučeniny
- jsou známy binární sloučeniny zlata s kovy (**auridy**) např. aurid cesný CsAu
- použití: klenotnictví, měnové zlato (cihly), pozlacování (rámy obrazů, sochy), elektrotechnika (zlaté dráty)
- karáty: 100 % zlato má 24 karátů
- ryzost: ryzost počítá s tisícinami, např. ryzost 588/1000
- **Cassiuův purpur**
 - o koloidní zlato
 - o intenzivní červeno-fialové zbarvení
 - o dříve se využíval k barvení skla
 - o dnes lze použít jako kvalitativní důkaz zlatitých kationtů Au^{3+}
 - o připravuje se redukcí chloridem cínatým (sám se ochotně oxiduje na stabilní Sn^{4+})

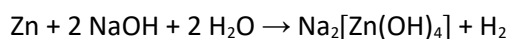
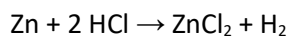


Zinek

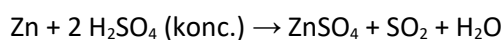
- výskyt v přírodě: **sfalerit** (blejno zinkové) ZnS
- biogenní prvek (koenzym v řadě enzymů)
- výroba = pražení zinkového blejna, Zn se z oxidu redukuje koksem nebo elektrolyticky



- křehký kov s nízkou teplotou tání (slabá kovová vazba)
- na vzduchu se pokrývá bílou vrstvičkou ZnO (ztrácí lesk)
- nejstabilnější je ox. číslo II
- sloučeniny zinečnaté nejsou barevné, neboť kationt Zn^{2+} má plně zaplněný d – orbital
- neušlechtilý kov
- amfoterní = reaguje s kyselinami i zásadami, používá se na přípravu vodíku



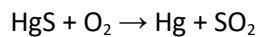
- s horkou koncentrovanou kyselinou sírovou dochází k redukcí centrální síry!



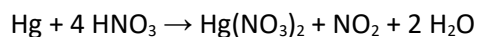
- použití: galvanizace (pozinkování), mosaz, redukční činidlo (cementace), Daniellův článek
- **oxid zinečnatý ZnO** = zinková běloba, nezávadný bílý pigment (nátěrové hmoty, omítky)

Rtuť

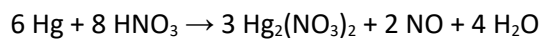
- výskyt v přírodě: **cinabarit** (rumělka) HgS
- výroba: pražením rumělky



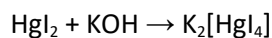
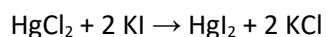
- za laboratorní teploty jediný kapalný kov (bod tání $-38,9\text{ }^\circ\text{C}$)
- oxidační čísla I a II (rtuťné kationty se stabilizují jako Hg_2^{2+})
- ušlechtilý kov = reaguje pouze s kyselinami s oxidačními účinky
 - o nadbytek koncentrované HNO_3



- o nadbytek Hg se zředěnou HNO_3



- její páry a sloučeniny jsou prudce jedovaté!
- s kovy tvoří slitiny = **amalgamy** (kovy se v kapalné rtuti přímo rozpouští)
 - o Na, K, Ag, Au, Zn, Sn, Pb ...
 - o těstovitá konzistence
 - o amalgámová metoda přečištění řady kovů (Au, Ag), ekologicky nevýhodné
 - o stomatologie
- využití: amalgamy, rtuťové teploměry, výbojky
- **chlorid rtuťný Hg_2Cl_2** : triv. kalomel, projímadlo, kalomelová elektroda
- **chlorid rtuťnatý HgCl_2** : triv. sublimát (= snadno těká), prudký jed
- **Nesslerovo činidlo**
 - o tetrajodortuťnatan draselný $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$
 - o důkaz kationtu NH_4^+ (vzniká hnědá sraženina)
 - o vyrábí se ze sublimátu



13. Karboxylové kyseliny a jejich deriváty

Karboxylové kyseliny

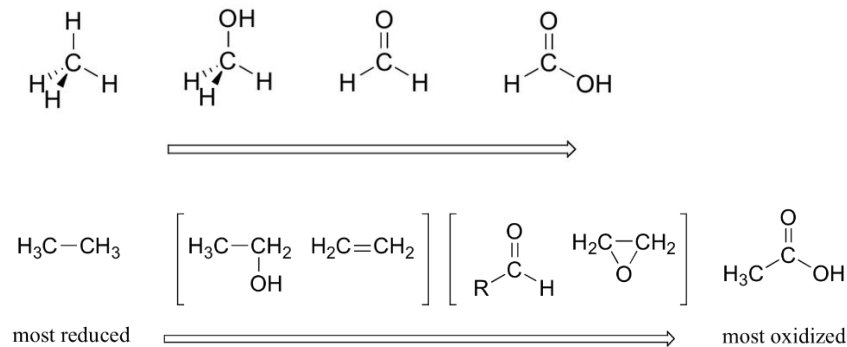
- obsahují jednu nebo více karboxylových COOH skupin (spojení karbonylu a hydroxyly)
- v přírodě velmi rozšířené, včetně jejich derivátů, účastní se biochemických drah
- vyšší karboxylové kyseliny označujeme jako mastné (součást tuků a olejů)
- odvozujeme tři typy derivátů
 - o substituční deriváty: substituce vodíku
 - o funkční deriváty: substituce na COOH funkční skupině
 - o deriváty kyseliny uhličité
- odtržením vodíku vzniká konjugovaná báze – **sůl** (koncovka -át = malát), odtržením OH skupiny vzniká **acyl** (koncovka -yl = benzoyl)

Přehled významných karboxylových kyselin

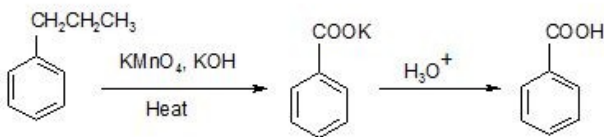
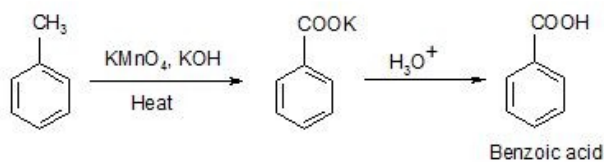
POČET UHLÍKŮ	NÁZEV	POČET UHLÍKŮ	NÁZEV
monokarboxylové nasycené		monokarboxylové nenasyčené	
1	mravenčí	3	akrylová (prop-2-enová)
2	octová	4	metaakrylová (2-methyl...)
3	propionová	18 (VMK)	olejová (1 π vazba)
4	máselná		linolová (2 π vazby)
5	valerová		linolenová (3 π vazby)
6	kapronová	dikarboxylové nenasyčené	
12	laurová	4	maleinová (cis)
14	myristová		fumarová (trans)
16	palmitová	aromatické	
18	stearová	benzoová	
dikarboxylové nasycené		ftalová (meta)	
2	šťavelová	isofталová (orto)	
3	malonová	tereftalová (para)	
4	jantarová		
5	glutarová		
6	adipová		

Příprava

- oxidací uhlovodíků (alkanů, alkenů), alkoholů, aldehydů, ketonů manganistanem draselným nebo chromsírovou směsí



- oxidace arenů (mezikrokem je anhydrid)
- aromatické: oxidací postranního řetězce arenů

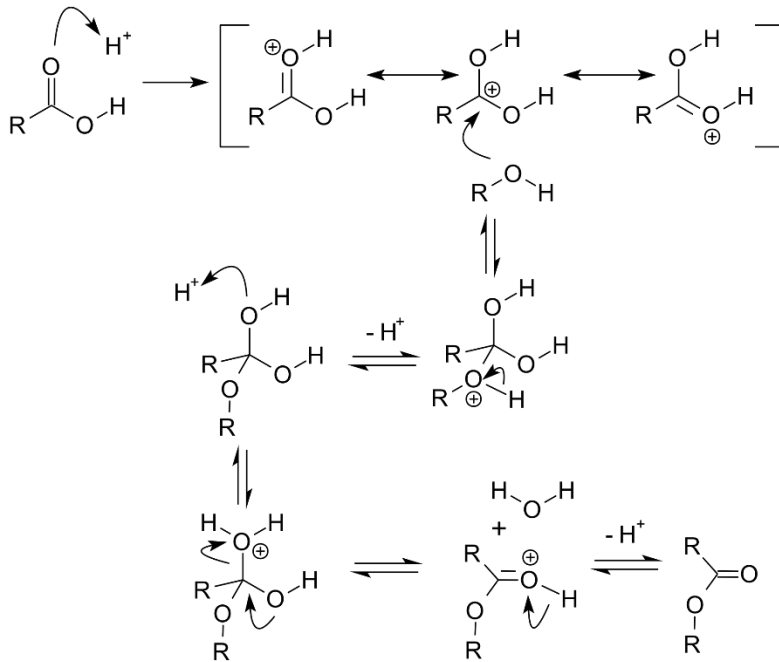


Vlastnosti

- nižší karboxylové kyseliny: kapaliny silně nepříjemného zápachu, mísitelné s vodou
- vyšší karboxylové kyseliny: pevné voskovité látky, nerozpustné ve vodě
- polykarboxylové a aromatické kyseliny: pevné krystalické látky
- vysoké teploty varu (vodíkové můstky mezi COOH skupinami)
- síla kyselin
 - o přítomnost karbonylu vyvolává -I efekt – snížení hustoty na OH skupině
 - o odrtžení H^+ je spojeno se stabilizací aniontu rovnoměrnou delokalizací (obdoba $-\text{NO}_2$)
 - o organické kyseliny jsou slabší, než anorganické kyseliny HCl , H_2SO_4 ,...
 - o silnější kyseliny, než alkoholy (důvodem je efekt karbonylu)
 - o uhlíkový řetězec snižuje kyselost (kladný indukční efekt)
 - o kyselost zvyšují substituenty se záporným indukčním efektem, počet substituentů kyselost zvyšuje, se vzdáleností od COOH skupiny vliv slabne
 - o tj. Cl, F, OH, aromatický kruh, násoobné vazby
- zahřívání: některé kyseliny ztrácejí vodu (vznik anhydridu), některé CO_2 (dekarboxylace)

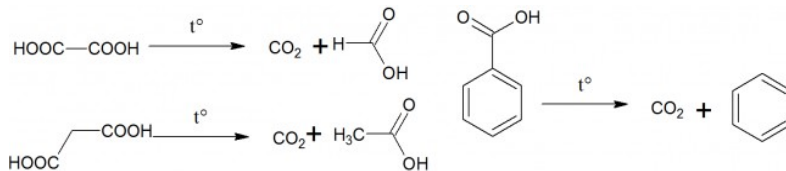
Reakce

- **neutralizace:** vznik solí karboxylových kyselin (octany, mravenčany)
- **esterifikace**



- **dekarboxylace**

- o zahříváním, dojde k odštěpení CO_2
- o biochemicky velmi významná reakce (dekarboxylace pyruvátu, kyselin v Krebsově cyklu...)



- **náhrada OH skupiny**

- o reakce s PCl_3 , PCl_5 reakce s $SOCl_2$ (thionylchlorid)
- o vznikají acylhalogenidy

- **adice nenasycených kyselin**

- o vznikjí substituční deriváty, v závislosti na adujícím činidlu
- o adice vody = hydroxykyseliny
- o adice halogenu (X_2) nebo halogenovodíku = halogenkyseliny

- **substituce na armonatickém jádře**

- o např. vznik kyseliny m-chlorbenzoové, m-nitrobenzoové...

Zástupci

- **kyselina mravenčí** (methanová)
 - o výroba: oxidace methanolu
 - o s H_2SO_4 se rozkládá na CO a H_2O (laboratorní příprava CO)
 - o narodzil od ostatních kyselin má redukční schopnosti (přítomnost aldehydické skupiny HCO – OH!) – redukuje Fehlingovo činidlo
 - o v tělech mravenců, vos, listech kopřivy...
 - o konzerváreství, desinfekce
- **kyselina octová** (ethanová)
 - o ocet: 8 % roztok
 - o výroba: oxidace acetaldehydu z Kučerovovy syntézy (z ethinu)
 - o koncentrovaná = ledová kyselina octová (při nízkých teplotách tuhne do podoby ledu)
 - o použití: acetaátové hedvábí, konzervárenství, potravinářství, léčiva (acetylpirin), barvířství (indigo), acetylační činidlo
- **kyselina máselná** (butanová)
 - o velmi nepříjemný zápach
 - o esterově vázán v másle, při žluknutí se uvolňuje
 - o rovněž přítomna v potu a ve zvratkách
- **kyselina štavelová** (ethendikarboxylová)
 - o standart v analytické chemii (oxiduje se hypermanganem na H_2O a CO_2)
 - o ve formě solí – **oxalátů** – přítomna v rostlinách: šťovíku, špenátu... trpká chuť
 - o s vápníkem vytváří oxalát vápenatý, hl. složku ledvinových kamenů
- **kyselina palmitová** (C_{16}) a **stearová** (C_{18})
 - o součást lipidů, převážně triacylglycerolů
 - o vzájemná směs = **stearin** – výroba svíček
 - o zmýdelnění: alkalická hydrolýza tuků, palmitanů a stearanů = mýdla
- **kyselina olejová** (C_{18})
 - o obsažena v rostlinných olejích
 - o ztužování: hydrogenace nenasycených vazeb – margarín
- **kyselina benzoová**
 - o bílá krystalická látka
 - o výroba: oxidace toluenu (postranní řetězec!)
 - o konzervant např. v hořčici
 - o benzoan sodný – rovněž konzervační látka
 - o dekarboxyluje na benzen
- **kyselina ftalová** (meta-forma)
 - o výroba z m-xylénu
 - o zahříváním ztrácí vodu a vzniká ftalanhydrid (pro výrobu barviv, indikátorů)
 - o výroba plastů, rovněž jako **kyselina tereftalová** (výroba PET) – výroba z p-xylénu

Substituční deriváty karboxylových kyselin

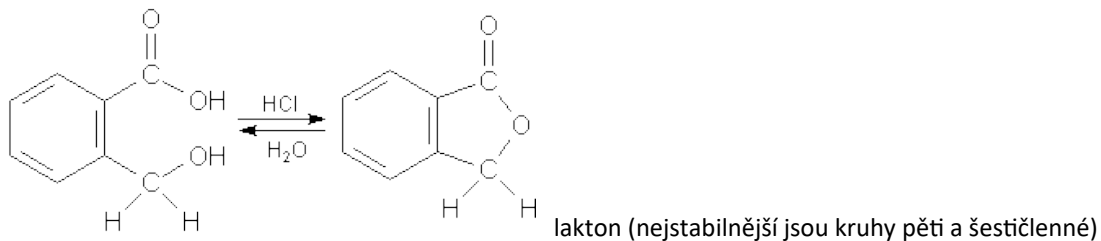
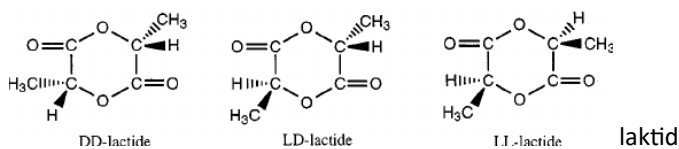
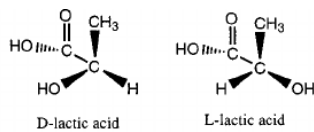
- náhrada vodíku v uhlovodíkovém zbytku jinou skupinou
- halogenkyseliny, hydroxykyseliny, aminokyseliny, oxokyseliny
- jako lokant substituční skupiny se používá řecká abeceda (např. α -alanin)
- zachovávají se vlastnosti kyselin (reakce na COOH skupině)

Halogenkyseliny

- výroba
 - o radikálová substituce
 - o adice halogenu nebo halogenovodíku na dvojnou vazbu
- halogenované kyseliny jsou silnější kyseliny, než nesubstituované protějšky (-I efekt halogenu)
- kyselina trifluorocetová je nejsilnější kyselina vůbec
- halogenkyseliny poskytují reakce analogické k halogenderivátům
- reaktivní sloučeniny, lze z nich připravit další substituční deriváty
 - o hydrolýza monohalogenkyselin = hydroxykyseliny
 - o hydrolýza n,n-dihalogenkyselin = n-oxokyseliny
 - o reakce s amoniakem = aminokyseliny
- leptavé, jedovaté¹

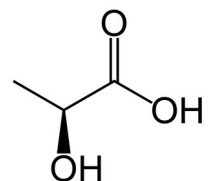
Hydroxykyseliny

- v přírodě hojně rozšířeny (ovoce, metabolické intermediáty)
- výroba
 - o hydrolýzou halogenkyselin či jejich solí
 - o adicí vody na nenasycené kyseliny
- kyslejší, než nesubstituované protějšky (ne tak silné, jako halogenkyseliny)
- chemicky se chovají kromě kyseliny též jako alkoholy
- mohou tvořit estery – intermolekulární (**laktidy**) a intramolekulární (**laktony**)



- kyselina mléčná

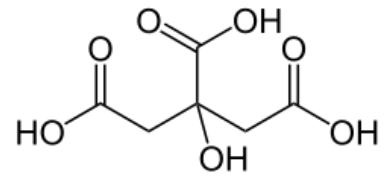
- o chirální uhlík – opticky aktivní, dva stereoizomery (L a D)
- o přítomna v kyselém mléce, kefíru, kyselém zelí
- o vzniká jako produkt metabolismu cukrů při svalové činnosti a při mléčném kvašení (přeměna z laktózy)



¹ Některé fluorové a chlorové substituční deriváty kyseliny octové jsou přítomny v afrických rostlinách, které jsou tím vysoce jedovány. Halogenderiváty kyseliny octové mohou být v organismu zaměněny za kyselinu octovou, čímž zablokují Krebsův cyklus a následuje smrt.

- **kyselina citronová**

- 2-hydroxypropan-1,2,3-trikarboxylová kyselina
- hojný výskyt v citrusech
- potravinářský průmysl (regulátor kyselosti)
- antikoagulační přísada (váže ionty Ca^{2+} , které jsou pro koagulaci nezbytné)
- biochemicky nesmírně významná látka (viz Krebsův cyklus)

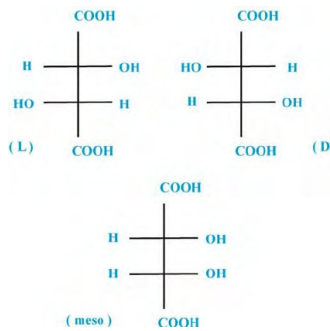
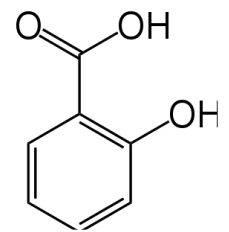


- **kyselina vinná**

- čtyři stereoizomerní formy (L vinná, D vinná, racemán = **kyselina hroznová**, a mesovinná = inaktivní)
- obsažena ve víně
- brání žluknutí tuků (váže ionty Fe^{2+} a Cu^{2+} , které katalyzují oxidaci tuků)
- vínan sodno-draslený „**Seignettova sůl**“
 - potravinářství (antioxidant)
 - příprava Fehlingova roztoku B

- **kyselina salicylová**

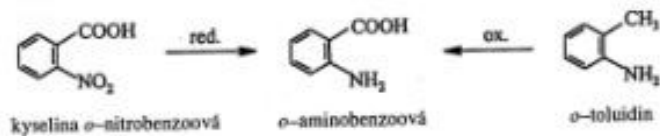
- kyselina hydroxybenzoová
- poprvé získána z vrby, lat. *Salix* (odtud název)
- výroba léčiv (kyselina acetylsalicylová = aspirin, aminosalicylová)



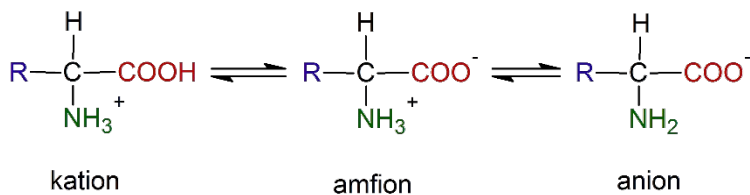
stereoizomery kyseliny vinné

Aminokyseliny

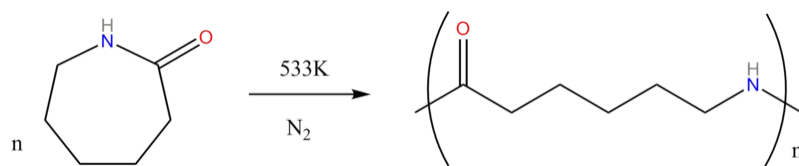
- výroba
 - o alifatické: reakce halogenkyselin s roztokem amoniaku
 - o aromatické: redukcí nitrokyselin, nebo oxidací toluidinů



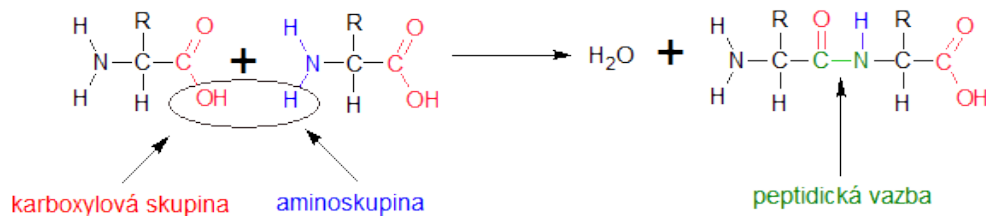
- obsahují acidickou i bazickou skupinu, proto reagují s kyselinami (jako aminy) i zásadami (jako kyseliny)
- **izoelektrický bod**: hodnota pH, specifická pro každou AMK, při níž je molekula v podobě obojakého iontu (vnitřní soli, amfionu, zwitterionu), molekula se chová neutrálně



- v IZB má aminokyselina nejmenší rozpustnost
- zahříváním AMK se vzdálenou aminoskupinou vznikají **laktamy**, analogické k laktonům
 - o kyselina ϵ -aminokapronová poskytuje ϵ -kaprolaktam
 - o ϵ -kaprolaktam polymeruje na významný polyamid **Silon**



- nejdůležitější jsou α -aminokyseliny (stavební jednotky bílkovin)
- aminokyseliny mohou kondenzovat vzájemnou reakcí COOH a NH_2 skupiny
 - o vzniká **peptid** (dipeptid, tripeptid...), výskyt **peptidické vazby** -CONH-
 - o polypeptidy nad 100 jednotek se nazývají bílkoviny neboli **proteiny**
 - o důkaz peptidové vazby = biuretová reakce



- člověk pro výstavbu proteinů využívá 20 kodovaných aminokyselin, některé jsou **esenciální** (tělo je neumí vyrobit, musí je přijmout v potravě), **neesenciální** umí člověk vyrobit transaminací oxokyselin

Oxokyseliny

- dělíme podle funkční skupiny na **aldokyseliny** a **ketokyseliny**
- β -ketokyseliny jsou velmi významné intermediáty v biochemických drahách
 - o kyselina pyrohroznová (**pyruvát**): konečný produkt glykolýzy, vstupuje do Krebsova cyklu
 - o **kyseliny oxaloctová** a **ketoglutarová** jsou intermediáty Krebsova cyklu
 - o **kyselina acetoctová** – alternativní zdroj energie při hladovění (ketóza), dekarboxylací vzniká aceton

Funkční deriváty karboxylových kyselin

- modifikace COOH skupiny
 - o vodíku: soli
 - o OH skupiny: halogenidy, estery, amidy
 - o celé skupiny: nitrily
- funkční deriváty oproti substitučním ztrácejí vlastnosti kyselin (zaniká COOH skupina)

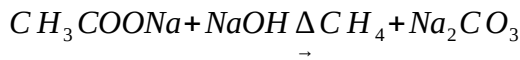
Halogenidy

- vodík nahrazen halogenem
- výroba: reakcí karboxylové kyseliny s PCl_3 , PCl_5 nebo SOCl_2 (thionylchlorid)
- reagují jako elektrofilní mechanismem nukleofilní substituce (halogen obnažuje karbonylový uhlík)
- acylační činidla (vnášení acylu RCO- do molekuly)
- náhrada halogenu reakcí s:
 - o vodou = karboxylová kyselina
 - o amoniakem = amid
 - o alkoholem = ester
 - o solí = anhydrid
- ostře páchnoucí, reaktivní a jedovaté látky

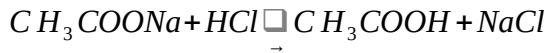
Soli

- analogy anorganických solí – skupina $(\text{COO})_n\text{M}^n$

- výroba: reakce s kovem, oxidem, hydroxidem nebo uhličitánem
- dekarboxylace hydroxidem (odštěpuje se uhličitán)
 - o s kationtem M^+ : vzniká uhlovodík
 - o s kationtem M^{2+} : vzniká symetrický keton



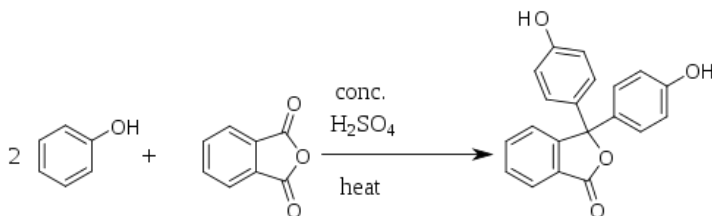
- lze z nich vytěsnit organickou kyselinu anorganickou kyselinou



- alkalické soli karboxylových kyselin podléhají hydrolyze a mají zásaditou reakci
- **octan hlinitý**: obklad na otoky
- **benzoan sodný**: konzervant
- **palmitáty a stearáty**: mýdla (sodná mýdla jsou pevná a draselná tekutá)
- **octan železitý a chromitý**: barvení tkanin

Anhydridy

- velmi reaktivní
- příprava: dehydratace kyselin nebo reakce halogenidu se solí
- hydrolyzou vzniká zpátky kyselina, alkalickou hydrolyzou vzniká její sůl
- anhydridy nižších karboxylových kyselin jsou ostře páchnoucí
- **acetanhydrid**: acetylační činidlo
- **ftalanhydrid**: výroba barviv a indikátorů (s fenolem poskytuje fenolftalein)



Estery

- výroba: esterifikace (kyselina + alkohol)
- řada má specifickou aromatickou vůni po ovoci, nebo alkoholickém nápoji
- estery vyšších mastných kyselin jsou podstatou lipidů (např. triacylglyceroly)
- podléhají hydrolyze
 - o kyselá: vzniká kyselina a alkohol
 - o alkalická: „**zmýdelnění**“ – vznikají příslušné soli, významné pro výrobu mýdla
- **ethylacetát, buthylacetát**: rozpouštědla
- **ethylformiát**: rumová esence

Amidy

- výroba: reakce amoniaku s halogenidy, anhydridy nebo estery
- vysoké body tání a varu (amidová skupina podporuje vodíkové můstky)
- vodíky amidové skupiny $CONH_2$ lze analogicky k aminům substituovat uhlovodíkovým zbytkem, např. **dimethylformamid** (rozpouštědlo a meziproduct celé řady syntéz)

- dikarboxylové kyseliny mohou místo diamidů tvořit **imidy**, tedy pouze se zapojením jednoho dusíku v cyklu (imidová skupina – NH –)
- dehydratací vznikají nitrily

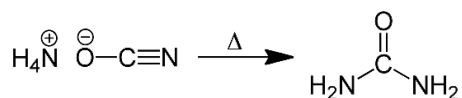
Nitrily

- výroba
 - o kyanid + halogenderivát uhlovodíku (nukleofilní substituce)
 - o dehydratací amidů
- jedovaté kapaliny nebo krystalické látky
- hydrolyzují zpět na amidy
- **akrylonitril**: syntetická vlákna (ABS)
- **acetonitril**: prudce jedovaté rozpouštědlo

Deriváty kyseliny uhličité

Močovina (*urea*)

- diamid kyseliny uhličité
- první organická sloučenina, která byla připravena uměle (F. Wöhler, 1828)



- obsažena v moči savců (urotelních živočichů) jako odpadní látka metabolismu dusíku
- dusíkaté hnojivo, výroba aminoplastů
- sirný analog = **thiomočovina**

Fosgen

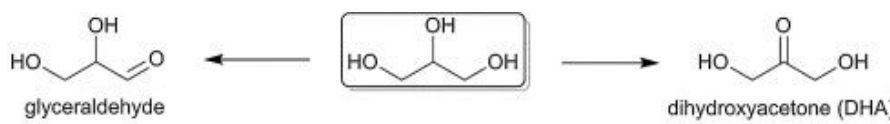
- dichlorid kyseliny uhličité
- bezbarvý jedovatý plyn, čpí po shnilých bramborách
- užití jako bojový plyn (rozkládá se na CO₂ a leptající HCl)
- vzniká dlouhým stáním chlovaných uhlovodíků (chloroformu nebo tetrachlormethanu) na přímém světle (fotolýza)

14. Sacharidy

- základní látky přítomné ve všech živých organismech
- dříve se mylně označovaly jako uhlohydráty nebo uhlovodany, neboť na každý uhlík připadá jedna voda = $C_n(H_2O)_n$, strukturně však neodpovídá
- zelené rostliny je vyrábí z CO_2 a H_2O v procesu fotosyntézy (autotrofie)
- důležité biologické role
 - o stavební (celulóza, chitin, nukleosidy, nukleotidy)
 - o zásobní (u živočichů škrob, u rostlin inulin)
 - o energetická
- sacharidy dělíme podle počtu monosacharidových jednotek na
 - o monosacharidy (1)
 - o oligosacharidy (2-10)
 - o polysacharidy (více jak 10)
- nižší sacharidy často nazýváme cukry

Monosacharidy

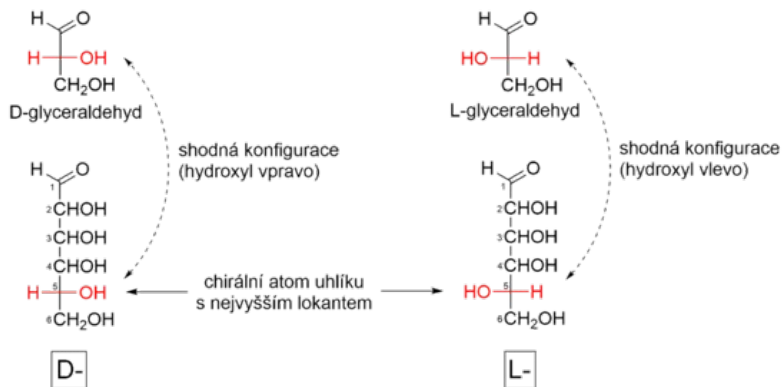
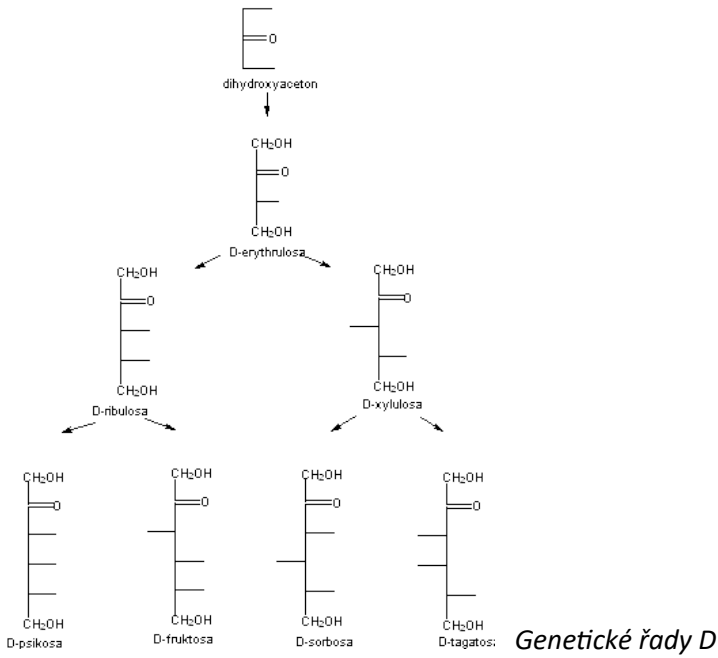
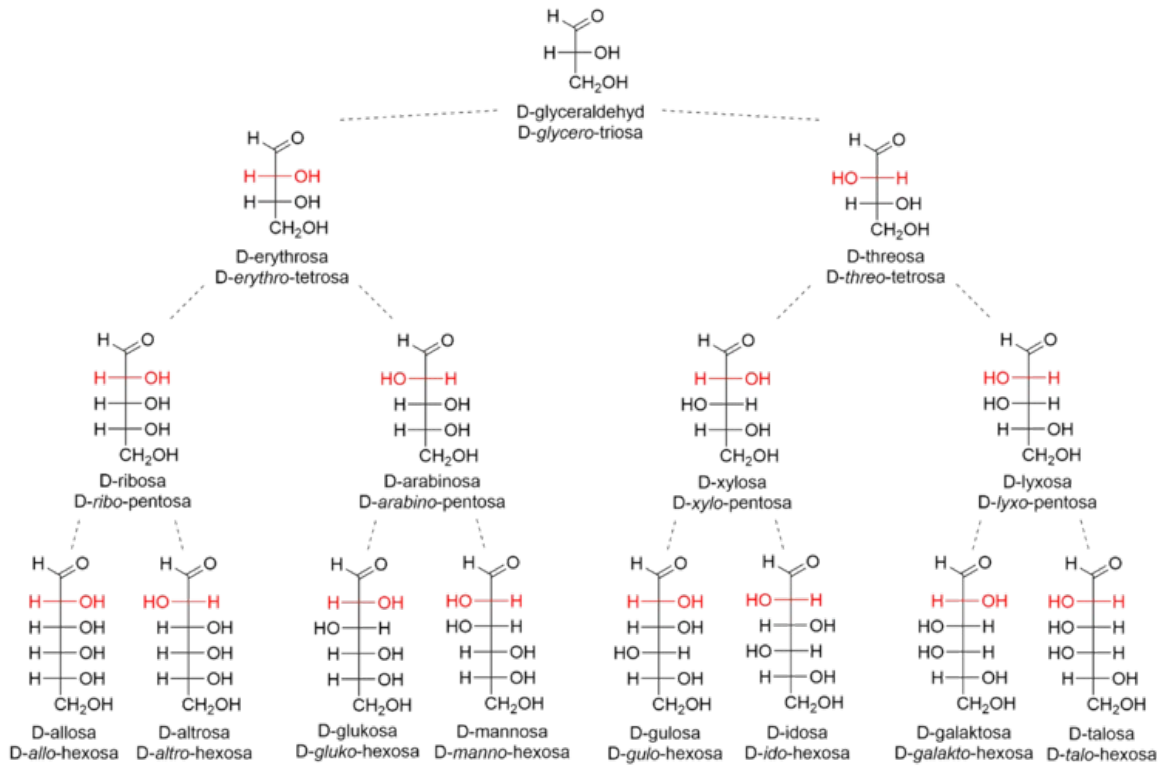
- základní stavební jednotka oligosacharidů a polysacharidů
- 3 až 7 uhlíků (trióza, tetřóza, pentóza, hexóza, heptóza)
- z chemického hlediska se jedná o polyhydroxyaldehydy (**aldózy**) nebo polyhydroxyketony (**ketózy**), tedy oxidační produkty vícesytných alkoholů
- kombinací počtu uhlíků a funkční skupiny zníká její název, např. glukóza – aldohexóza
- alkoholem, ze kterého lze odvodit nejjednodušší cukry, je glycerol – oxidací z něj vzniká buď aldotriosa (glyceraldehyd) nebo ketotriosa (dihydroxyaceton)



- tři typy vzorců – Fischerovy, Tollensovy, Haworthovy

Fischerovy vzorce

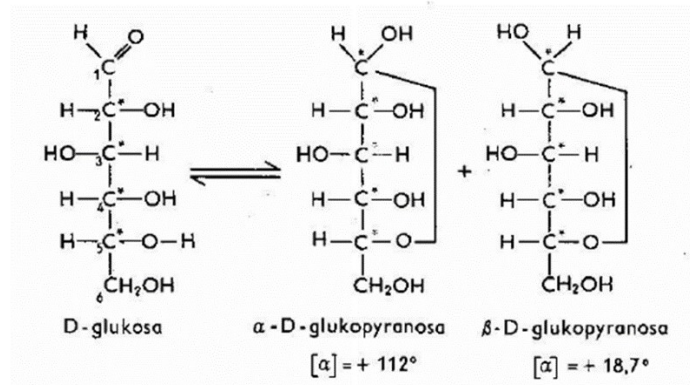
- lineární forma, strukturně neodpovídá (sacharidy jsou cyklické!)
- nejjednodušší aldotriosa – glyceraldehyd – obsahuje chirální uhlík, existuje tedy v D (pravotočivé) a L (levotočivé) formě
- další aldózy (ketózy) odvozuje vložení alkoholové skupiny mezi aldehydovou (ketonovou) skupinu a chirální uhlík, čímž přibývá další chirální centrum, vzniká genetická řada
- ostatní D – cukry mají shodnou konfiguraci s D – glyceraldehydem na nejzazším chirálním uhlíku
- **epimery**: dvojice sacharidů lišící se optickou konfigurací na jediném uhlíku
- ketosa bude mít v důsledku ketonické skupiny vždy s izomerní aldósou o jedno chirální centrum méně



Zařazení cukru do D nebo L řady

Tollensovy vzorce

- přechodová fáze mezi zjednodušenou lineární a skutečnou cyklickou formou
- aldehydová (ketonová) skupina reaguje s alkoholovou skupinou na některém z posledních uhlíků (nejčastěji předposlední) – vznik cyklického poloacetalu
- namísto původní aldehydové (ketonové) skupiny vzniká tzv. **poloacetalový hydroxyl**

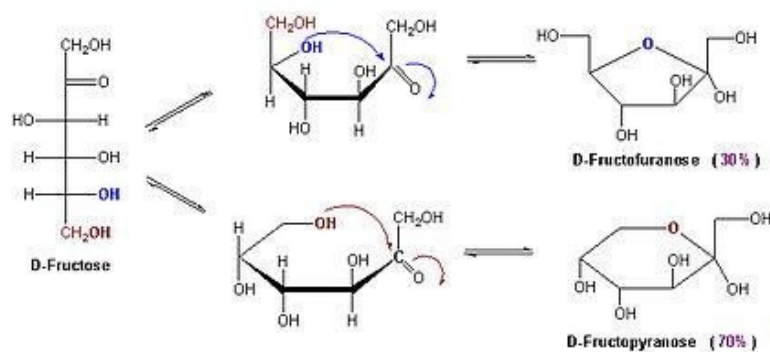


- orientace poloacetalového hydroxyly vytváří izomerní dvojici – tzv. anomery
 - o α -anomer = u D-sacharidů je hydroxyl vpravo, u L-sacharidů vlevo
 - o β -anomer = D-sacharidů je hydroxyl vlevo, u L-sacharidů vpravo

Haworthovy vzorce

- vystihují správnou – cyklickou – strukturu monosacharidů
- cyklické cukry označujeme podle jejich podoby s heterocyklem furanem nebo pyranem jako furanózy (pětičlenný cyklus) nebo pyranózy (šestičlenný cyklus)

Isomeric Forms of Fructose

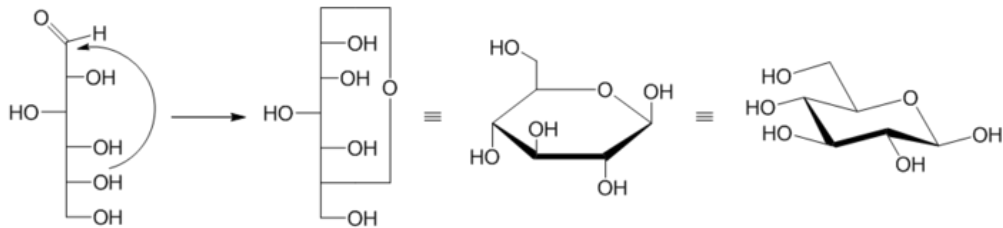


- pravidla pro zápis
 - o pyranózy mají kyslíkový atom vpravo nahoře, furanózy nahoře
 - o uhlík C1 (u aldóz) a C2 (u ketóz) je umístěn vpravo od kyslíku
 - o uhlíkové atomy jsou uspořádány podle stoupajícího lokantu ve směru hodinových ručiček
 - o všechny substituenty v Tollensových vzorcích umístěné vpravo píšeme dolů (umístěné vlevo pak nahoru)

- hydroxylové skupiny zjednodušíme nahrazením čárkou (nahoru či dolů)

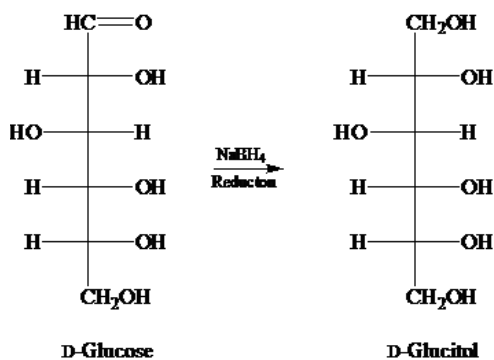
Vaničková x židločková forma

- Haworthovy vzorce by mohly vyvolávat mylnou představu, že monosacharidy jsou planární (leží v jedné rovině)
- uhlíky cyklu jsou tetraedricky hybridizovány (sp^3), proto cyklus neleží v rovině
- stejně jako cyklohexan existují dvě formy – židličková a vaničková
- všechny typy vzorců glukózy od nejzjednodušenější po autentický:



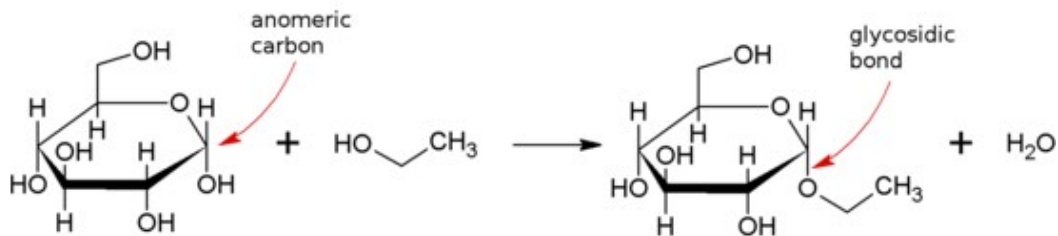
Vlastnosti

- bezbarvé krystalické látky dobře rozpustné ve vodě, vytvářejí sladké roztoky
- chemické vlastnosti jsou dány přítomností karbonylové a hydroxylové skupiny
- reakce na karbonylové skupině
 - redukce
 - vznikají **cukerné alkoholy** – alditoly
 - chemicky se jedná o vícesytné alkoholy = polyoly
 - redukcí glukózy (fruktózy) vzniká glucitol neboli **sorbitol**



- oxidace
 - aldonová kyselina = zox. aldehydová skupina
 - uronová kyselina = koncová alkoholová skupina aldózy (kys. alduronová) nebo ketózy (kys. keturonová)
 - aldarová kyselina = aldehydová i koncová alkoholová skupina
- reakce na hydroxylové skupině
 - esterifikace
 - reakce s kyselinami

- fosforečné estery – biochemicky velmi významné látky
- glykosylace
 - reakce hydroxylové skupiny cukru s jinou funkční skupinou, vznikají glykosidy
 - O-glykosidy = reakce s jinou OH-skupinou, např. jiného cukru nebo alkoholu
 - N-glykosidy = reakce s aminoskupinou, nař. dusíkatých bazí



- lihové kvašení
 - výchozí látky: hexózy
 - anaerobní odbourávání redukováných koenzymů
 - neřízeně vzniká mnoho vedlejších produktů (glycerol, aldehydy, ketony, kyseliny)

Zástupci

- v organismech se vyskytují pravotočivé enantiomery (tj. D-formy)
- **glukóza** (aldohexosa)
 - „hroznový cukr“
 - rostliné šťávy, med, krev
 - vázaná v mnoha oligosacharidech (sacharóza, maltóza, laktóza) a polysacharidech (celulóza, glykogen, škrob, amylopektin)
 - při požití velmi rychle přechází do krve („rychlý cukr“)
 - glykémie – hladina glukózy v krvi
 - nejvýznamnější zdroj energie
- **fruktóza** (ketohehexosa)
 - „ovocný cukr“
 - ze všech cukrů má největší sladivost
 - součást sacharózy
- **galaktóza** (aldohexóza)
 - obsažena v krevních glykoproteinech
 - součást laktózy
- **ribosa** (aldopentóza)
 - stavební kámen RNA

Deriváty monosacharidů

- cukerné estery
 - nejvýznamnější: fosforečné estery (s H₃PO₄)
 - stavební kámen DNA a RNA (nukleotidy)
 - významné sloučeniny v látkovém metabolismu („aktivované cukry“)

- cukerné kyseliny
- cukerné alkoholy
 - o **sorbitol** (glucitol), **mannitol**, xylitol
 - o v potravinářství jako aditivum, umělá sladidla
- glykosidy
 - o O-glykosidy
 - o N-glykosidy: s dusíkatými bazemi = **nukleosidy**: součást fosfocukerné kostry DNA a RNA, makroergické sloučeniny (ATP,GTP)
- aminosacharidy
 - o glukosamin – jeho derivát je součást **chitinu**
- deoxysacharidy
 - o nahrazení OH skupiny vodíkem
 - o **2-deoxyribóza**: stavební kámen DNA

Disacharidy

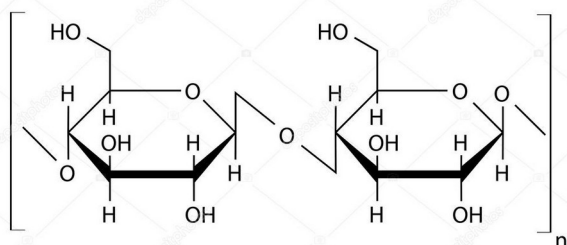
- spojení dvou monosacharidů glykosidovou vazbou
- neredukující disacharidy
 - o vazba 1→1 (u aldózy) nebo 1→2 (u ketózy)
 - o neredukují Fehlingovo ani Tollensovo činidlo
 - o zánikem obou poloacetalových hydroxyků se úplně ztrácí vlastnosti aldehydů
 - o **sacharóza**
 - glukóza + fruktóza
 - „stolní cukr“, v potravinářství jako sladidlo
 - zahříváním karamelizuje (pyrolyzuje a degraduje)
 - hydrolyzuje na glukózo-fruktózový sirup
 - hydrolyza je spojena se změnou otáčivosti z D na L = **invertní cukr**
 - zdroj – cukrová třtina, cukrová řepa
 - o **trehalóza**
 - glukóza + glukóza, ve směru 1→1
 - zásobní cukr a zdroj energie některých rostlin, hub a hmyzu
- redukující disacharidy
 - o vazba 1→4
 - o zůstává jeden poloacetalový hydroxyl, zůstávají aldehydické vlastnosti
 - o redukují Fehlingovo a Tollensovo činidlo (samy se oxidují na kyseliny)
 - o **maltóza**
 - glukóza + glukóza, ve směru 1→4
 - „sladový cukr“, obsažen v pivu
 - sladká chuť, ne tolik jako glukóza
 - sladidlo cukrovinek, nápojů
 - o **laktóza**
 - glukóza + galaktóza
 - v savčím mléce
 - dospělý člověk většinou nedokáže laktózu ztrávit (rozštěpit, nemáme laktázu)

Polysacharidy

- biopolymery, nejrozšířenější forma sacharidů
- monosacharidy dělíme
 - o podle monosacharidových jednotek
 - homopolysacharidy (jeden cukr, např. celulóza)
 - heteropolysacharidy (více cukrů, např. hemicelulóza)
 - o podle řetězení
 - lineární (pouze vazby 1→4)
 - větvené (vedle hlavního řetězce 1→4 jsou přítomny i vazby 1→6)
- nejsou sladké
- jsou neredukující, poloacetalové hydroxyly zanikají
- nejrozšířenější jsou polymery na bázi **glukanů** (tj. polymery glukózy)
- většinou funkce stavební nebo zásobní

Celulóza

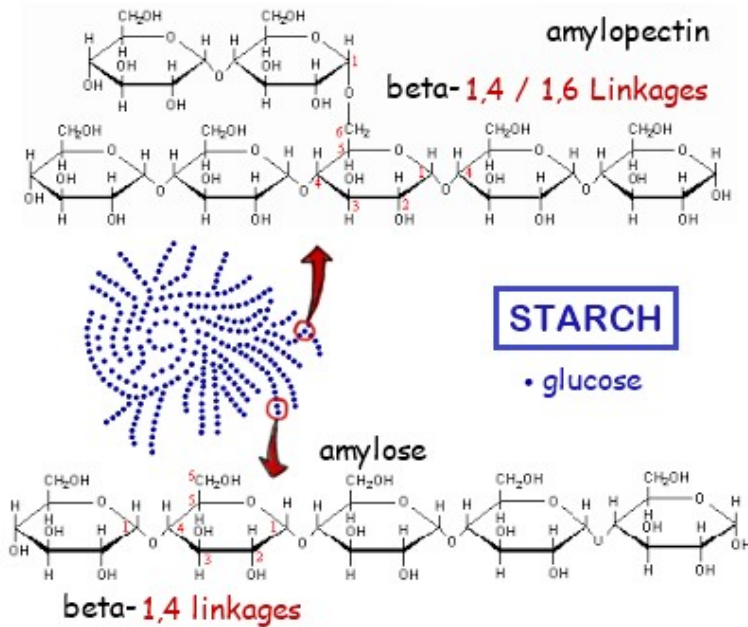
- lineární homopolysacharid glukózy
- stavební kámen buněčné stěny rostlin, „buničina“
- řetězce jsou listově skládány a stabilizovány vodíkovými můstky
- pro živočichy nestravitelná, tvoří však důležitou součást potravy jako vláknina
- bavlna – čistá celulóza (textilní průmysl)
- **triacetylcelulóza** – acetátové hedvábí
- **nitrocelulóza** – střelný prach, výbušniny, nitrolaky
- **hemicelulóza**
 - o nižší molekulová hmotnost (kratší řetězce)
 - o doprovází celulózu v rostlinných tkáních
 - o heteropolysacharid – nepravidelně se střídá celá řada monosacharidů
 - o může být doprovázena i látkami nesacharidové povahy, např. struktura dřeva je složena z celulózy, hemicelulózy a polymerní látky lignin



Škrob

- větvený homopolysacharid glukózy

- zásobní látka rostlin
- dvě základní struktury
 - o amyloza: lineární glukán (vazby 1→4), tvoří smyčky – šroubovice
 - o amylopektin: vedle vazeb 1→4 se větví prostřednictvím vazem 1→6
- ve vodě bobtná, do roztoku přechází částečně
- s jodem poskytuje modrofialové zbarvení

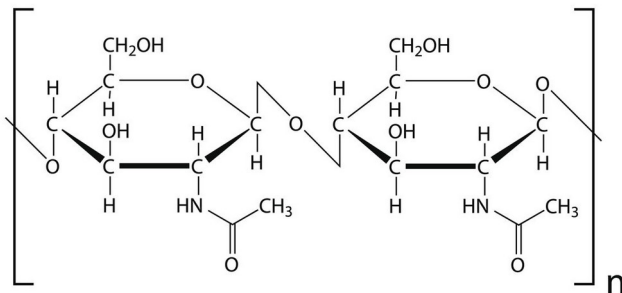


Glykogen

- obdobná struktura jak u škrobu, amylopektin je zde více větvený
- zásobní látka živočichů

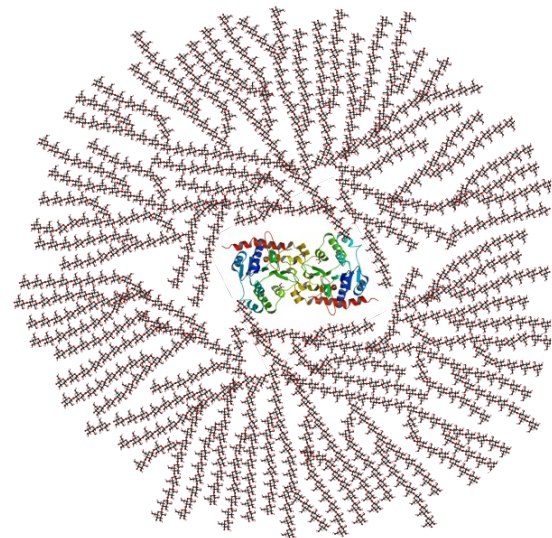
Chitin

- lineární homopolysacharid, jednotkou je N-acetyl-D-glukosamin
- stavební kámen kutikuly členovců (koryšů, hmyzu)
- chemicky se od celulózy liší pouze acetamidovou skupinou



Inulin

- lineární heteropolysacharid, převažuje fruktóza



- zásobní látka některých rostlin (např. pampelišky)

15. Lipidy

- přírodní látky rostlinného i živočišného původu
- nerozpustné ve vodě, rozpustné v polárních rozpouštědlech (hydrofobní interakce)
- chemicky nesourodá skupina, všechny jsou estery
- funkce
 - o stavební: podstata cytoplazmatických membrán
 - o energetická: zdroj energie
 - o ochranná: tepelná a mechanická ochrana orgánů (srdce, ledviny) a neuronů (myelinová pochva)
- jedná se o estery alkoholu a vyšších mastných kyselin
 - o alkohol: glycerol, sfingosin, cholesterol, inositol
 - o vyšší mastné kyseliny (VMK):
 - vyšší alifatické monokarboxylové kyseliny
 - nasycené (palmitová, stearová) i nenasycené (olejová, linolová, linolenová, arachidonová¹)
 - VMK mají většinou sudý počet uhlíků, dán jejich syntézou z dvouuhlíkatého komponentu (acetyl-CoA)
- dva typy
 - o jednoduché (pouze alkohol + VMK, např. tuky, vosky)
 - o složené (další komponent, např. fosfolipidy, sfingolipidy)

Jednoduché lipidy

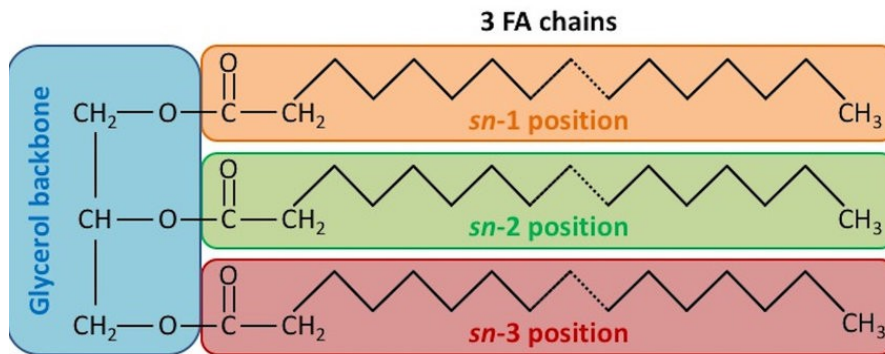
- podle alkoholové složky rozlišujeme
 - o tuky: glycerol, cholesterol
 - o vosky: vyšší jednosytný alkohol (cerylalkohol, cetylalkohol)

Tuky

- chemicky acylglyceroly nebo acylcholesteroly
- může být esterifikována jedna, dvě nebo všechny tři OH skupiny glycerolu
- nejvýznamější jsou plně esterifikované glyceridy = **triacylglyceroly**
- podle viskozity tuky dělíme na
 - o loje: pevné tuky (obsahují nasycené MK, např. hovězí lůj)
 - o sádla: polotekuté tuky (obsahují nasycené i nenasycené MK, např. vepřové sádlo)
 - o oleje: tekuté tuky (obsahují nenasycené MK, např. slunečnicový, olivový, lněný olej)
- podléhají hydrolýze
 - o kyselá hydrolýza – produktem je glycerol a směs mastných kyselin
 - o zásaditá hydrolýza – tzv. „zmýdlnění“ – vznikají soli mastných kyselin = **mýdla**

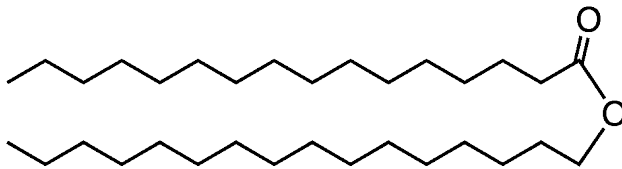
¹ Arachidinová kyselina je pro člověka esenciální (musí ji přijímat v potravě), jedná se o výchozí substrát ikosanoidů, např. prostaglandinů, které mají v těle několik nepostradatelných funkcí (svalový stah, srážení krve, tvorba zánětů atd.)

- **žluknutí:** rozklad tuků způsobený vzdušným kyslíkem a mikroorganismy, vznikají nepříjemně páchnoucí nižší mastné kyseliny (např. kyselina máselná), inhibitorem procesu je kyselina vinná nebo askorbová
- **ztužování:** hydrogenace olejů obsahující nenasycené MK, vznikají nasycené varianty, změna „skupenství“ na mazlavou až tuhou formu = např. margaríny
- **vysychání:** některé oleje po rozetření na větší plochu polymerují a vytvářejí trvalý film²
- lidský tuk obsahuje hlavně kyselinu palmitovou, stearovou a olejovou
- máslo: mléčný tuk (je v mléce emulgován proteiny)



Vosky

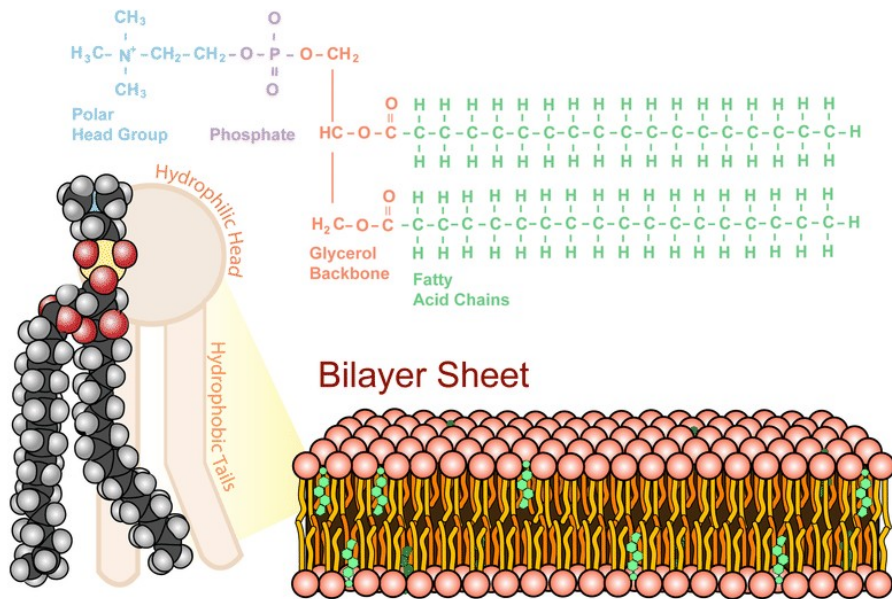
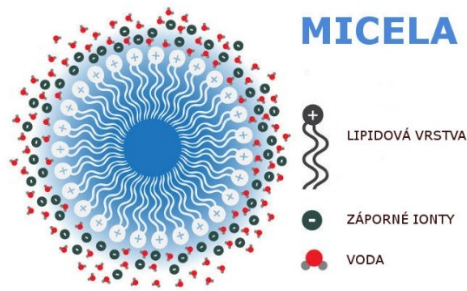
- chemicky mnohem odolnější a stálejší, než tuky
- nejsou rozložitelné lipasami (proto je člověk nedokáže strávit)
- vyšší jednosytný alkohol (cetylalkohol) + VMK, např. cetylpalmitát
- zdroj: včelí plástve, povrch rostlin (ochrana před odpařováním vody)



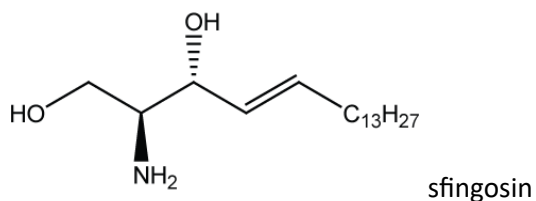
Složené lipidy

- kromě alkoholu a MK obsahují další složku (kys. fosforečnou, sacharid, neuraminová kyselina)
- fosfolipidy a glykolipidy obsahují hydrofilní i hydrofobní část, takže ve vodném prostředí utvářejí organizované struktury
 - o **micely:** koloidní částice, významné pro transport hydrofobních látek krví
 - o **dvojvrstvy:** hydrofobní částí uvnitř, hydrofilní částí vně = buněčná membrána

² Takové oleje se používají k napouštění dřeva jako pojidla olejových barev (spojí barvu se dřevem), např. olej lněný, makový, ořechový



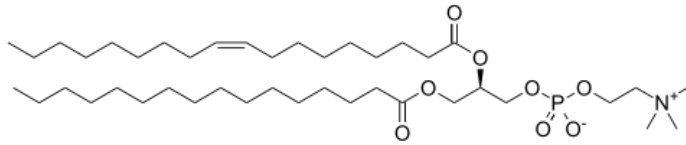
- alkoholem je glycerol nebo aminoalkohol sfingosin
- sfingosin: MK kyselina se váže na aminoskupinu, kys. fosforečná nebo sacharid na OH skupinu
- obecně se esterům sfingosinu a MK říká **ceramidy**



Fosfolipidy

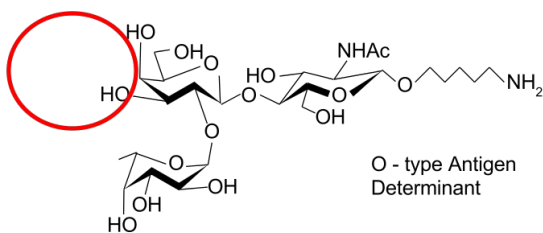
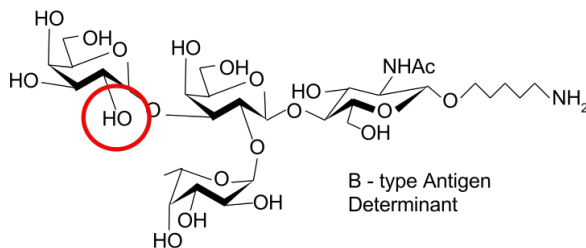
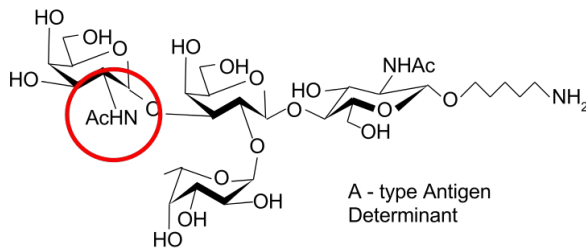
- estery glycerolu nebo aminoalkoholu sfingosinu s MK, dále obsahují kyselinu fosforečnou a dusíkatou látku (např. cholin)
- mnohdy se jedná o fosforečný ester diacylglycerolu = fosfatidová kyselina
- membrány buněk, nerové pochvy (**sfingomyeliny**), ve žloutku, sóji
- lecitin
 - systematicky fosfatidylcholin
 - fosfatidová kyselina s cholinem
 - nejvíce ve žloutku

- o v potravinářství jako emulgátor (chová se amfifilně – obsahuje hydrofobní i hydrofilní část) = emulguje tuky



Glykolipidy

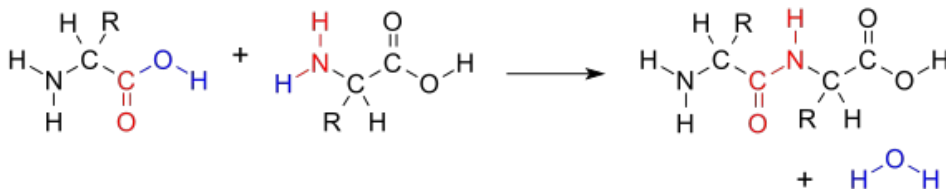
- většinou sfingolipidy
- glykosidovou vazbou se váže na OH skupinu sfingosinu
- cukernou složkou může být např. glukóza, galaktoza
- některý z alkoholických hydroxylů cukru může být ještě esterifikován kyselinou sírovou
- součást cytoplazmatických membrán, na vnější straně (sacharidová složka „trčí do prostoru“ a je nositelem určité informace, může působit jako antigen, například ABO systém krevních skupin)



antigeny krevních skupin

16. a 17. Bílkoviny, enzymy

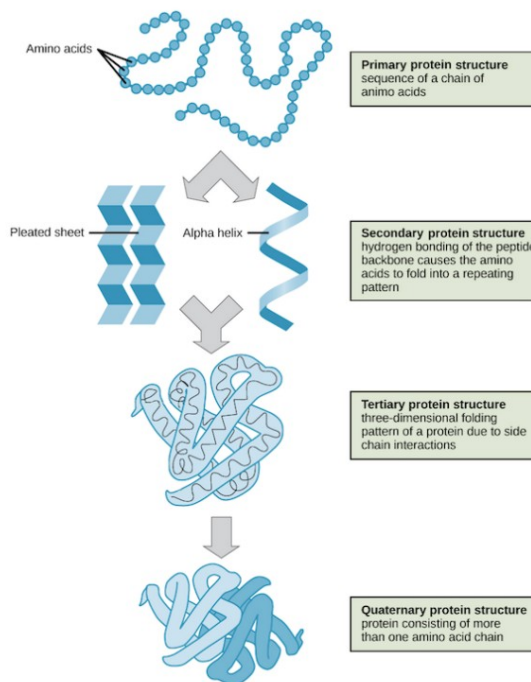
- základní složka živé hmoty, vše všech buňkách
- biopolymery složené z 20 aminokyselin
- nižší bílkoviny (do 100 aminokyselin) se nazývají **peptidy**
- vznikají kondenzací AMK za vzniku peptidových vazeb



- postupnou kondenzací AMK vzniká dipeptid, tripeptid, tetrapeptid ... polypeptid (11 až 100 AMK)
- molekula se 100 a více AMK je již protein (bílkovina) (zpravidla se jedná o relativní molekulovou hmotnost větší než 10 000)
- významné peptidy: oxytocin, inzulin, endorfin, vazopresin (ADH)
- **esenciální aminokyseliny** = musíme přijmout v potravě, tělo je neumí syntetizovat (8 AMK)

Stavba bílkovin

- strukturu proteinu dělíme do 4 úrovní (struktur)
 - o **primární struktura**
 - pořadí (sekvence) bílkovin v řetězci
 - pro každou bílkovinu charakteristické
 - určuje ji genetický kód
 - náhrada jediné AMK za jinou může vést k těžkým poruchám (srpkovitá anémie¹)
 - o **sekundární struktura**
 - podmíněna stabilizací primární struktury vodíkovými můstky
 - umožněno rotací vazeb α -uhlíku
 - dvě zákl. struktury = α -helix (pravotočivá šroubovice), β -skládaný list
 - o **terciární struktura**
 - podmíněna stabilizací iontovou interakcí, vodíkovými můstky, disulfidickými můstky a hydrofobní interakcí
 - tvar výsledné proteinové jednotky
 - dvě zákl. struktury = globulární (klubovitá), fibrilární (vláknitá)
 - o **kvartérní struktura**
 - mnoho bílkovin (před. enzymů) je aktivních až jako proteinový komplex
 - určuje prostorovou orientaci jednotlivých jednotek

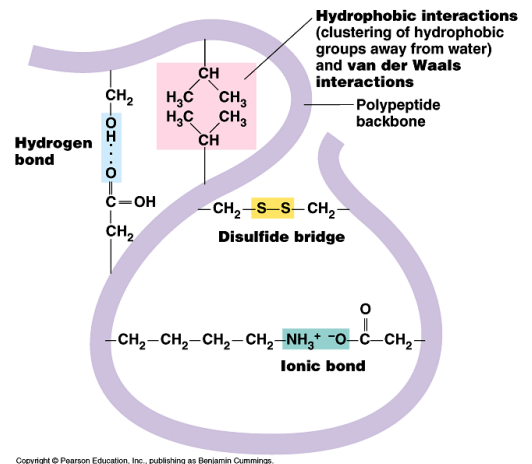


¹ V celé molekule hemoglobinu je jedna jediná kyselina glutamová nahrazena za valin – deformace erythrocytů na srpky

Rozdělení proteinů

- jednoduché
 - o skleroproteiny
 - fibrilární struktura
 - nerozpustné ve vodě
 - stavební materiál (nehty, vlasy, kůže, šlachy)
 - kolagen, keratin
 - o sferoproteiny
 - globulární tvar
 - rozpustné ve vodě
 - funkce jsou rozmanité
 - histony, albuminy, hemoglobin
- složené (obsahují nebiřkovinnou část – kofaktor)
 - o fosfoproteiny
 - kofaktor = kyselina fosforečná
 - esterově navázaná (přes serin)
 - kasein
 - o chromoproteiny
 - kofaktor = barvivo
 - nejčastěji porfyrinový kruh (tetrapyrrolové jádro) s iontem kovu
 - hemoglobin, myoglobin, hemocyanin, cytochromy
 - o metaloproteiny
 - kofaktor = iont kovu (iontová vazba AMK – kov)
 - mnoho enzymů (alkoholdehydrogenáza), ferritin (skladování Fe)
 - o glykoproteiny
 - kofaktor = cukr
 - glykosidová vazba
 - sekrety sliznic, např. mucin (ve slinách, způsobuje jejich viskozitu)
 - o lipoproteiny
 - kofaktor = lipid
 - podstata buněčných membrán (fosfolipidová dvojvrstva)
 - transport lipidů v krvi (tvorba mycel)
 - o nukleoproteiny
 - vznikají vazbou nukleové kyseliny s histony (zásadité sferoproteiny)
 - význam ve struktuře DNA

Terciální struktura – vazebné interakce



Biologické role

- stavební (keratin = vlasy, nehty; kolagen = šlachy, vazy, chrupavky, kůže, aktin a myosin = svaly)
- zásobní
- transportní (albumin – obsažen v krevním séru a přenáší zde mnoho látek – bilirubin, Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} ...)
- regulační (hormony bílkovinné povahy = inzulín, glukagon², kalcitonin³)
- obranná (imunoglobuliny)
- katalytická (enzymy)

² Inzulín a glukagon jsou vzájemní antagonisté – inzulín snižuje hladinu cukru v krvi umožním přechodu do buněk a glukagon hladinu zvyšuje (zabraňuje vstupu cukru do buněk) – čímž udržují vyrovnanou hladinu glykémie

³ Kalcitonin snižuje koncentraci vápníku v krvi tím, že přejde do kostí, zabraňuje tak proti osteoporóze. Jeho antagonistou je parathormon, který uvolňuje vápník z kostí do krve. Společně udržují vyrovnanou hladinu kalcémie (tj. hladina Ca^{2+} v krvi)

Enzymy

- proteiny katalyzující chemické reakce probíhající v živých organismech (= biokatalyzátory)
- stejně jako proteiny se enzymy dělí na jednoduché a složené
- složený enzym = bílkovinná část (apoenzym) + kofaktor
- dohromady se struktuře (kompletnímu enzymu) říká holoenzym
- kofaktor je organická molekula (NAD⁺), nebo iont kovu (Zn²⁺), nebo obojí (hem)
- kofaktor může být
 - o **prostetická skupina**: s apoenzymem napevno spojena kovalentní vazbou
 - o **koenzym**: s apoenzymem poután slabě, může oddisociovat, často deriváty vitaminů

Substrátová specifita

- je za ni zodpovědný apoenzym (bílkovinná část)
- aktivní místo = je dáno konformací bílkoviny, která je kompatibilní se substrátem
- váže se zde vodíkovými můstky nebo van der Waalsovými silami
- některé jsou přísně specifické (pro jedinou molekulu, ureasa), jiné katalyzují přeměnu celé skupiny látek

Enzymatická aktivita a její ovlivnění

- aktivita enzymu je definována rychlostí reakce
- jednotka **1 katal** vyjadřuje množství enzymu, které přemění 1 mol substrátu za sekundu
- aktivita se dá ovlivnit:
 - o koncentrací enzymu a substrátu
 - s rostoucí koncentrací se aktivita zvyšuje
 - musí však být dostatek i druhé složky
 - o teplotou
 - van't Hoffovo pravidlo (pro bílkoviny platí v rozpětí 10°C až 40°C)
 - vysoká teplota – aktivita potlačena z důvodu denaturace
 - nízká teplota – aktivita potlačena z důvodu pomalého pohybu částic
 - o pH
 - na změny pH jsou proteiny velmi citlivé
 - každý enzym má své (relativně úzké) pH optimum
 - pepsin – kyselé pH
 - trypsin – zásadité pH
 - většina enzymů má optimum v neutrální oblasti
 - o aktivátorem
 - některé enzymy jsou v neaktivní fázi přítomni ve formě proenzymu neboli **zymogenu**
 - neaktivní forma má v apoenzymu „navíc“ peptidový řetězec, který zakrývá aktivní místo
 - aktivátor (jiný enzym) tento peptid odštěpí, obnaží aktivní místo a enzym tak aktivuje
 - pepsinogen, trypsinogen (jejich aktivátory potřebují vhodné pH, viz výše)
 - o inhibitory
 - potlačují aktivitu
 - **kompetitivní inhibice** = inhibitor se substrátem soutěží o aktivní místo, v nadbytku inhibitoru může být substrát vytlačen, v opačném případě substrát „vyhraje“. Inhibitor je strukturně podobný substrátu
 - **nekompetitivní inhibice** = inhibitor se váže na komplex enzym-substrát, změni konformaci aktivního místa a znemožní tvorbu produktu

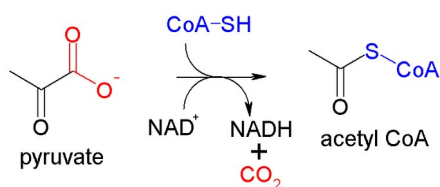
- **alosterická inhibice** = inhibitor se váže na tzv. alosterické místo a změní konformaci aktivního místa

Zástupci

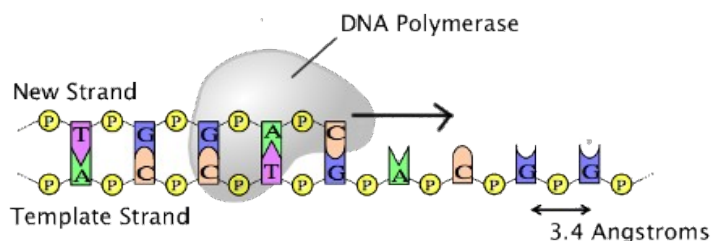
- *enzymy dělíme do šesti tříd podle typu katalyzované reakce:*

- **Oxidoreduktázy**

- přenos vodíku, nebo elektronů
- koenzymy: NAD⁺, NADP⁺, FMN, FAD
- redukovaný substrát + NAD⁺/NADP⁺ = oxidovaný substrát + NADH/NADPH + H⁺
- FMN/FAD + 2e⁻ + 2H⁺ = FMNH₂/FADH₂
 - významné při energetickém i látkovém metabolismu
 - pyruvát dehydrogenáza (propojení glykolýzy s Krebsovým cyklem)



- oxidoreduktázy „sbírají“ v průběhu metabolických drah vodíky (glykolýza, krebsův cyklus, β-oxidace lipidů), FAD je navíc koenzym sukcinátdehydrogenázy v dýchacím řetězci jako komplex II, vodíky se koncentračním gradientem využijí k syntéze ATP jakožto zásobárny energie
- oxidoreduktázy látkového metabolismu = např. alkoholdehydrogenáza
- kataláza = degraduje H₂O₂ na kyslík a vodu, zabraňuje vzniku ROS
- **Transferázy**
 - přenos skupin
 - koenzymy: ATP (kinázy = přenos fosfátu), CoA (přenos acylu)
 - kinázy hrají důležitou roli v glykolýze („aktivace“ cukrů fosfatací)
 - acetyl-CoA = klíčová molekula v energetickém metabolismu
 - polymerázy = přenáší nukleosidy za prodloužení řetězce nukleové kyseliny



- **Hydrolázy**

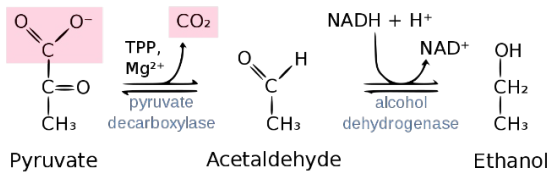
- hydrolytické štěpení (spotřeba vody)
- koenzymy: kovové ionty (Zn²⁺, Cu²⁺)
- enzymy trávicího traktu = sacharázy (ptyalin), peptidázy, proteázy (pepsin, trypsin), lipázy

- **Lyázy**

- nehydrolytické štěpení – eliminace (vzniká dvojná vazba)

- o dekarboxylázy

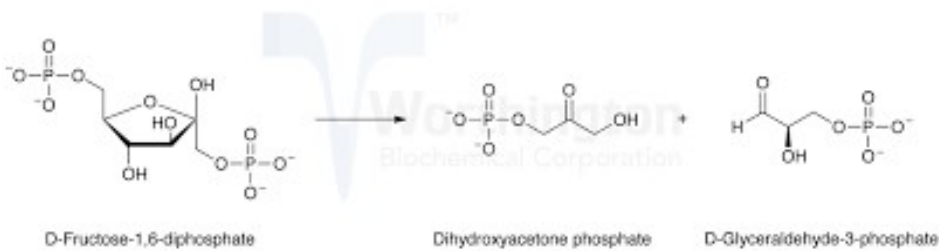
- pyruvátdekarboxyláza (významné při výrobě alkoholických nápojů)



- histidindekarboxyláza

- o hydratázy (dehydratace v β -oxidaci)
- o aldolázy (aldoláza v glykolýze)

Aldolase

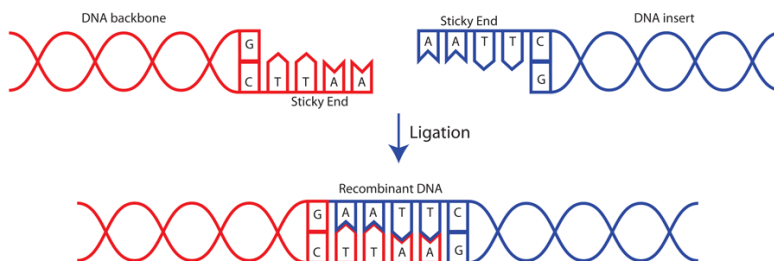


- Izomerázy

- o přenos atomů uvnitř substrátu (izomerace)
- o přeměna aldosy na ketózu v 2. kroku glykolýzy

- Syntetázy (ligázy)

- o syntézy – anabolické enzymy
- o spotřebovávají ATP
- o DNA-ligáza = při replikacích a opravách DNA



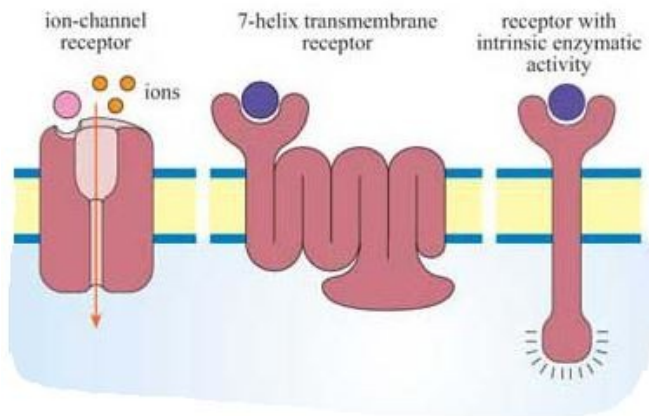
18. Receptory a signální molekuly

Buněčná komunikace

- též buněčná transdukce
- buňka vyprodukuje signální molekulu, ta nasedne na receptor jiné buňky (role ligandu)
- ligandem může být hormon, neurotransmitter, droga...
- receptor přijímá signál a uvnitř cílové buňky se spustí signalizační kaskáda
- přenos signálu se realizuje sledem enzymů, každý aktivovaný předcházející reakcí

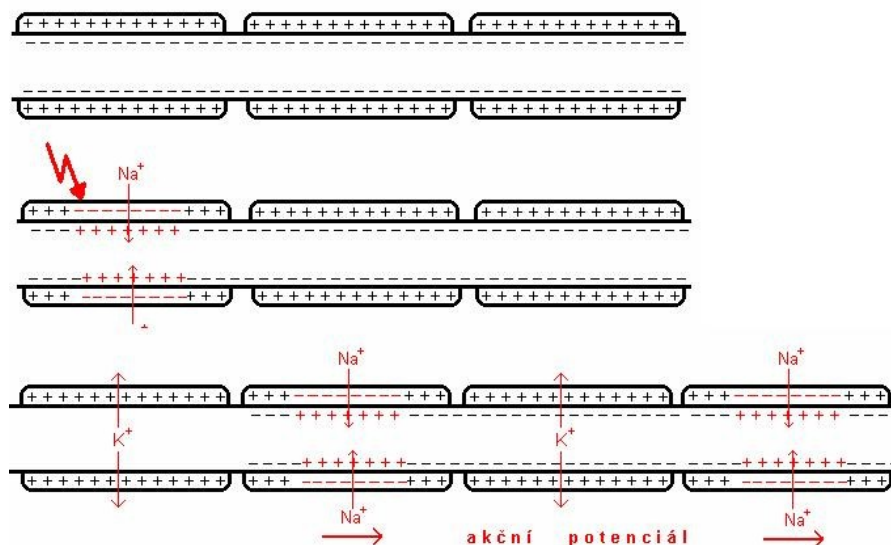
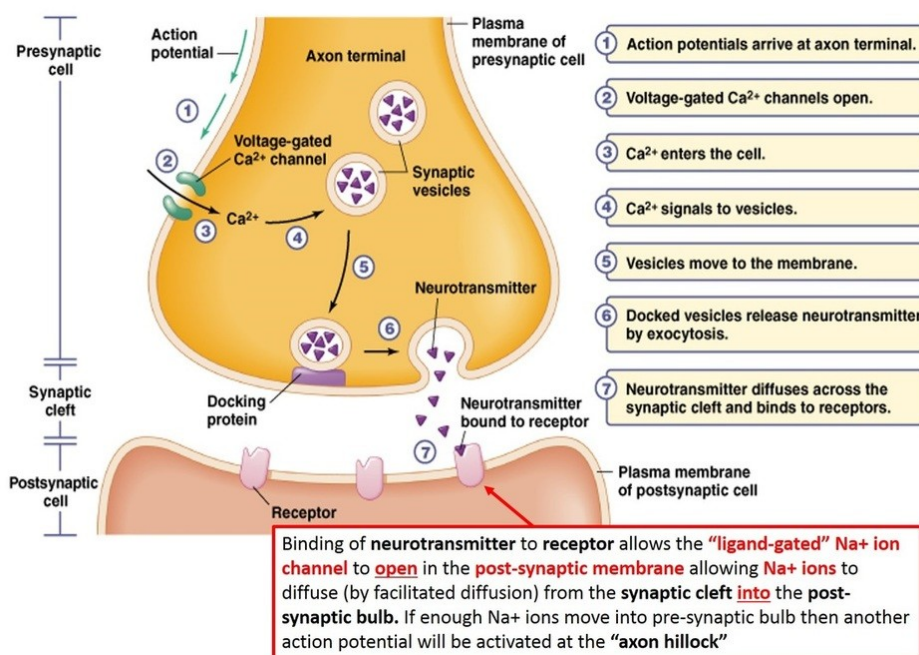
Receptor

- bílkovina umístěná v membráně, cytoplasmě, nebo buněčném jádře
- selektivně na sebe vážou specifickou molekulu – ligand (hormon, neurotransmitter, jiné), čímž dovnitř buňky zprostředkují signál
- chemicky se jedná o glykoproteiny: proteinová část kotví celý receptor v membráně a sacharidová složka slouží jako rozpoznávací část
- nejběžnější jsou transmembránové receptory (protínají celou lipidovou dvojvrstvou), dva typy
 - o ligandem řízený iontový kanál (ionotropní receptor)
 - o receptor sprážený s G proteinem
- agonista: látka, která se váže na receptor a předává tím signalizaci
- antagonist: má k receptoru větší afinitu a blokuje tak účinky agonisty

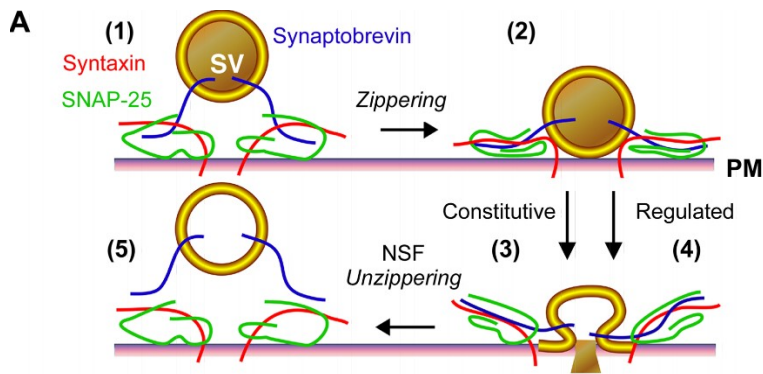


Neurotransmitery

- ligandy nervové soustavy, též poslové, mediátory
- slouží k přenášení nervového vzruchu¹⁾ mezi buňkami (v synaptické štěrbině)
- v klidovém stavu jsou uloženy na konci axonu ve speciálních bílkovinných váčcích, tzv. vezikulách, které jsou navázány na bílkoviny cytoskeletu
- při vzruchu jsou otevřeny napěťově řízené vápníkové kanály, které vpustí ionty Ca^{2+} do buňky
- ionty Ca^{2+} způsobí disociaci vazby mezi vezikulou a bílkoviny cytoskeletu
- vezikuly jsou pomocí transportních proteinů dopraveny k presynaptické membráně, kde dojde k exocytóze
- **vezikulární exocytóza**: vezikula s membránou splyne s pomocí SNARE proteinů (princip suchého zipu) a dojde k vylití neurotransmiterů do synaptické štěrbině
- zástupci: acetylcholin, katecholaminy (dopamin, noradrenalin, adrenalin), GABA, serotonin



¹⁾ Šíření vzruchu:

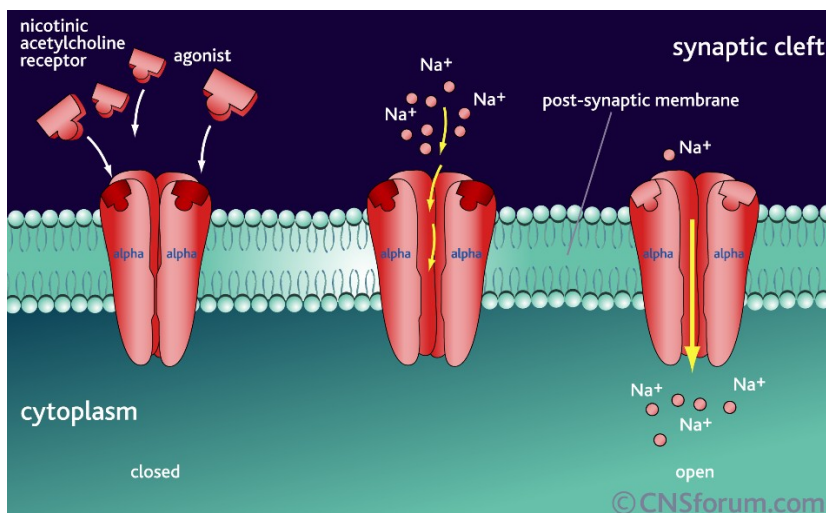


krok #6 v detailu (SNARE

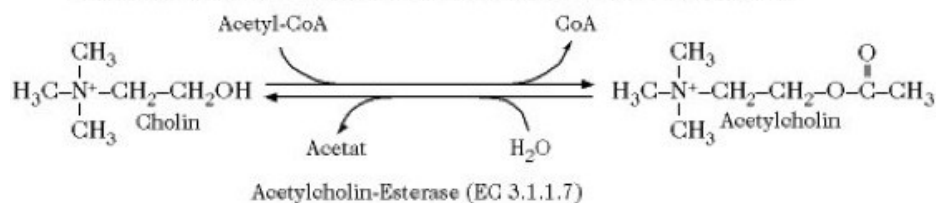
komplex)

Ligandem řízený iontový kanál

- receptor postsynaptické membrány zajišťující průchod iontům jako Na^+ , K^+ , Ca^{2+} a Cl^- skrz membránu díky navázání ligandu
- navázání ligandu na kanál způsobí jeho konformační změnu, čímž se „otevře“ a vpustí ionty skrz
- např. **nikotinový acetylcholinový receptor**
 - o primárním antagonistou je neurotransmitter acetylcholin
 - o kanál vpustí dovnitř buňky ionty sodíku, vzniká akční potenciál a signál (vzruch) se šíří dál
 - o acetylcholin je poté rozložen acetylcholinesterázou na cholin a acetyl-CoA
 - o dalším antagonistou je nikotin
 - o nikotin má díky tomu mnoho fyziologických účinků: stav relaxace, stimuluje myšlení, zvyšuje krevní tlak (stahuje cévy), stimuluje činnost srdce, mimo to je extrémně návykový

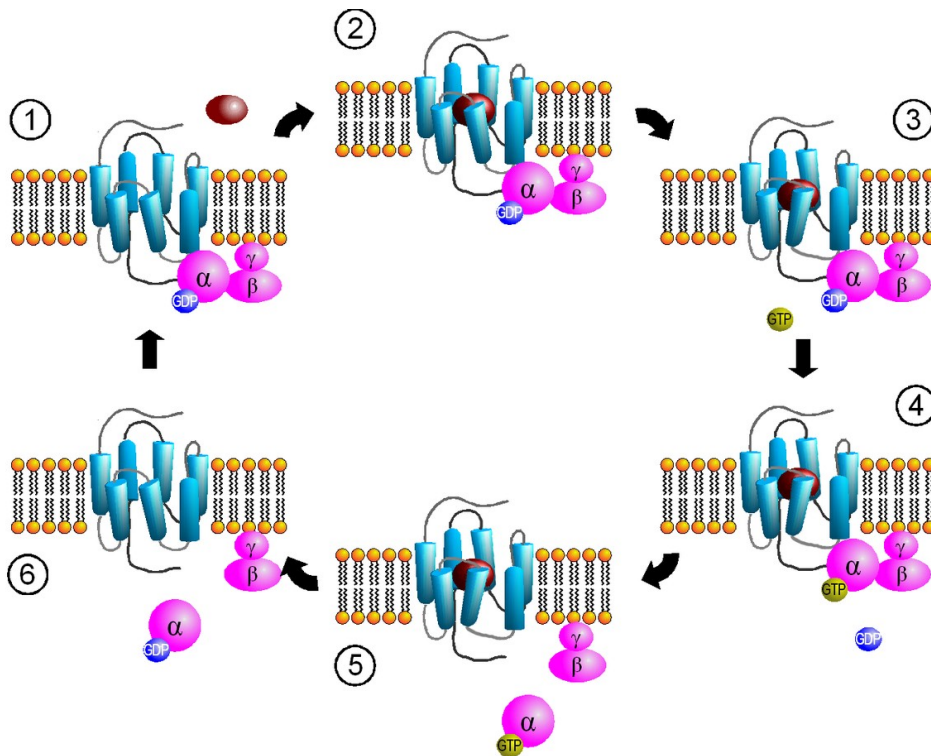
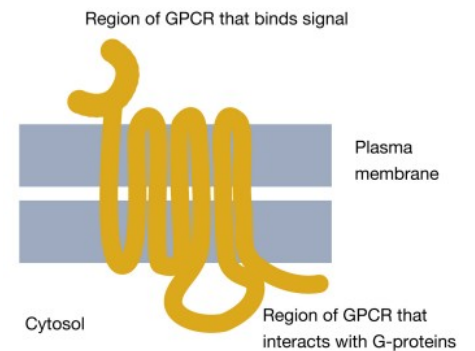


Acetyl-CoA: Cholin-O-Acetyltransferase (EC 2.3.1.6) oder Cholinacetylase

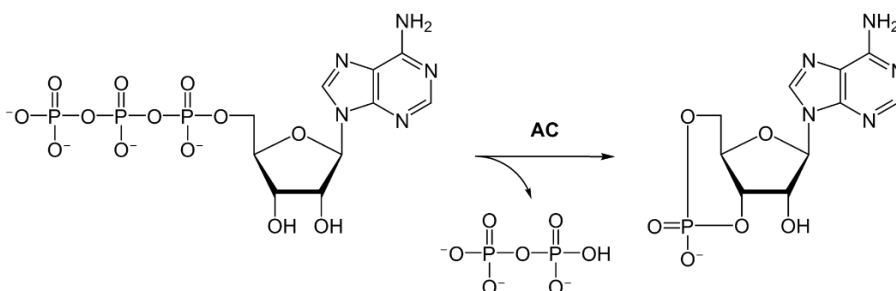


Receptor spřažený s G-proteinem (GPCR)

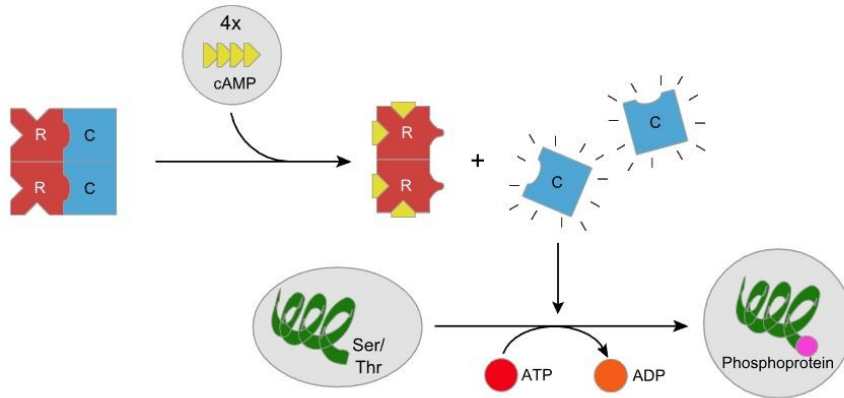
- receptor má tři části
 - o extracelulární doména: glykoprotein, vazebné místo pro ligand
 - o transmembránová doména: hydrofobní AMK, sedmkrát prochází membránou
 - o intracelulární doména: interakce s G-proteinem
- G-protein zprostředkovává signál mezi receptorem a efektoem
- G-protein se skládá se tří podjednotek (G_α , G_β , G_γ)
- α -podjednotka G-proteinu je navázaná na GDP (guanosindifosfát) = inaktivní stav
- při signalizaci ligandem (tzv. prvním poslem) dojde ke změně konformace receptoru a následně G-proteinu, čímž nastane výměna GDP za GTP (kroky 1 až 4)
- jakmile dojde k vazbě G_α s GTP, dojde k disociaci G_α .GTP od komplexu $G_{\beta\gamma}$ (krok 5)



- komplex G_α .GTP aktivuje adenylylcyklázu (AC), která katalyzuje přeměnu ATP na cyklickou formu cAMP



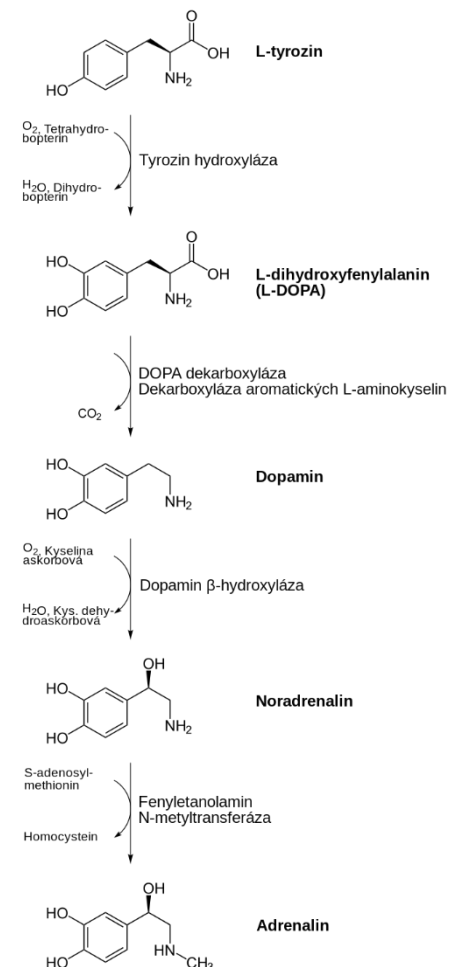
- cAMP je tzv. druhý (sekundární) posel, který se váže na proteinkinázu A
- proteinkináza A je jeden z nejdůležitějších proteinů nitrobuňkové signalizace
- v klidovém stavu je jeho kvarterní struktura složena ze 4 podjednotek (2 katalytické a 2 regulační), jakmile se cAMP naváže na regulační podjednotku, dojde k rozpojení enzymu, uvolní se katalytické podjednotky a extrémně stoupne aktivita enzymu



- enzymatická rodina proteinkináz (A, B, C...) fosforyluje určité proteiny, čímž spouští rozličnou škálu buněčných procesů
- receptory spřažené s G-proteinem jsou např. receptory adrenergní, dopaminové, opioidní, rhodopsin

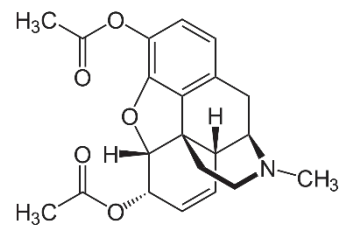
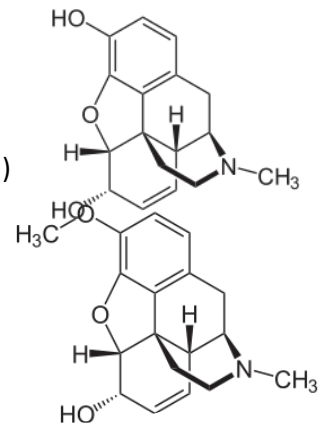
Katecholaminy

- deriváty pyrokatecholu (1,2-dihydroxybenzenu)
- dopamin, noradrenalin, adrenalin
- jejich biosyntéza vychází z aminokyseliny tyrosinu
- **adrenergní receptory**
 - o váže se na ně noradrenalin a adrenalin (oba jsou kortikoidní hormony)
 - o tři typy: α_1 , α_2 , β
 - o noradrenalin spouští např. glykogenolýzu a glukoneogenezi
 - o adrenalin navíc stimuluje srdeční sval, tep, zvyšuje krevní tlak, zlepšuje ventilaci plic – připravuje tělo na výkon a stres
- **dopamin**
 - o tvořen v hypotalamu
 - o existuje pět základních typů dopaminových receptorů (D1 až D5)
 - o dopaminogerní dráhy se nacházejí v několika oblastech mozku
 - o dopamin působí v centru příjemných pocitů, smíchu, potěšení... způsobuje dobrou náladu
 - o ve velkých dávkách (vyvolané drogou) způsobuje euforii
 - o rovněž snižuje přirozeně snižuje bolest (analgetikum)
 - o poškození dopaminogerních drah vede např. k Parkinsonově nemoci



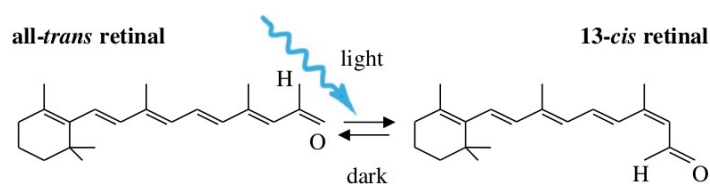
Opoidy

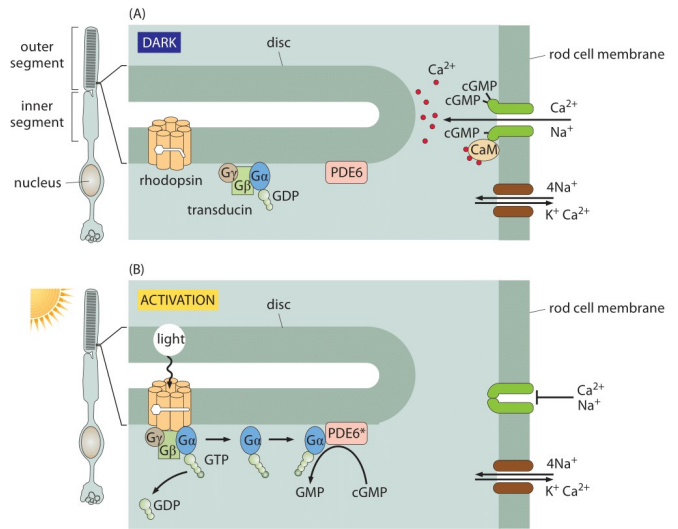
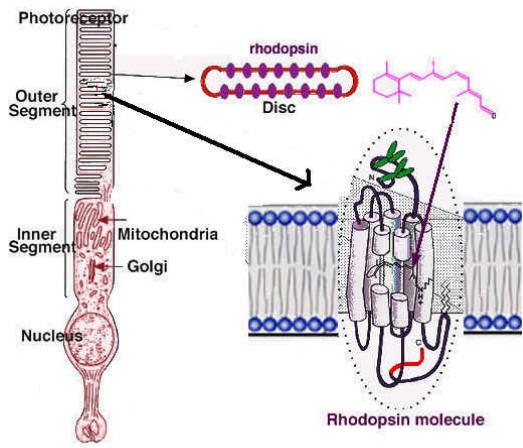
- látky schopné se vázat na **opoidní receptory** (receptory spřažené s G-proteinem)
- patří sem tělu vlastní opoidní peptidy (enkefaliny, endorfiny), opiáty (morfin, kodein) a syntetické opoidy (heroin)
- receptory způsobují utlumení bolesti (antagonisté jsou vhodná analgetika)
- všechny opoidy jsou silně návykové
- heroin vzniká acetylací morfinu (= diacetylmorfin), způsobuje stavy euforie
- endorfin: hormon štěstí, dobrá nálada, pocit štěstí, tlumí bolest, vyplavuje stres
- opiáty: přírodní alkaloidy mákova setého, látky silně tlumící bolest
- mechanismus účinku opoidů: aktivováním opoidových receptorů se stimuluje vyplavení dopaminu (viz účinky dopaminu = analgetikum, dobrá nálada, v extrémních koncentracích euforie)



Rhodopsin a jodopsin

- receptory spřažené s G-proteinem (GPCR)
- bílkoviny citlivé na světlo, jsou schopny jej detekovat a vytvořit nervový vzruch
- rhodopsin v tyčinkách, jodopsin (3 typy) v čípkách
- obsahují nebílkovinou složku (kofaktor) **retinal**
- retinal je schopen detekovat přicházející světlo a vyvolat tak nervový vzruch
- retinal je schopný cis-trans izomerie, v klidové formě má podobu cis-izomeru
- při ozáření 11-cis-retinalu dojde k absorpci světla, čímž změni konformaci na *all-trans* a uvolní se do cytoplazmy
- změna konformace opsinu vyvolá konformační změnu i u opsinu, čímž se aktivuje G-protein **transducin** (změnou z GDP na GTP) – ten signalizační kaskádou vyvolá akční potenciál
- *all-trans* retinal se s pomocí retinal izomerázy mění zpět na 11-cis-retinal a s opsinem opět vytvoří rhodopsin (jodopsin)





19. Metabolismus

- = soubor procesů, jimiž živé soustavy získávají a využívají volnou energii, kterou potřebují pro udržení svých rozličných procesů
- dosahují tak spřažením procesů exergonických (oxidace živin) s procesy endergonickými (syntézy)
- živé soustavy se tak udržují mimo termodynamickou rovnováhu
- **metabolická dráha**: sled enzymatických reakcí vedoucí k určitému produktu
- všechny složky dráhy (tj. reaktanty, intermediáty i produkty) jsou označovány jako **metabolity**
- metabolismus dělíme na dráhy degradační (exergonické) – **katabolismus** – a na dráhy syntetické (endergonické) – **anabolismus**
- některé dráhy fungují **amfibolicky** – využívají se jak u degradací, tak u biosyntéz

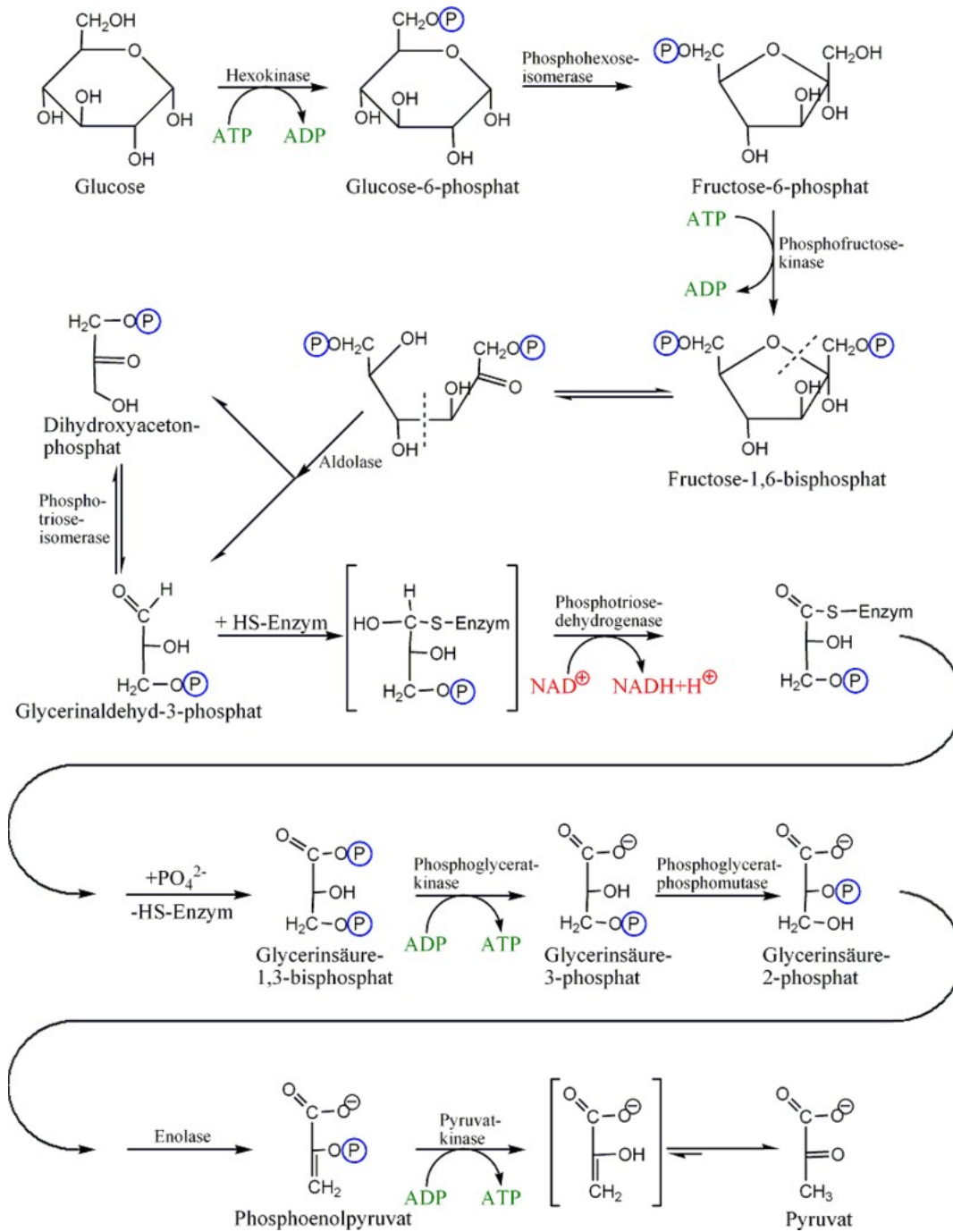
Přehled látkově-energetického metabolismu

- lidské tělo přijímá tři složky živin (cukry, tuky, bílkoviny) mimo jiné aby získalo energii
- degradační reakce těchto živin jsou glykolýza (u cukrů), β -oxidace (u tuků) a transaminace (u bílkovin) a vedou k metabolitům Krebsova cyklu
- Krebsův cyklus je metabolickým „centrem“ – soustřeďuje zde metabolity jiných drah, pojí osudy všech tří živin, navíc je amfibolický (mnoho biosyntéz využívá metabolity Krebsova cyklu)
- U degradace cukrů a tuků do Krebsova cyklu vstupuje acetylkoenzym-A (= klíčová molekula metabolismu), u degradace bílkovin pak většinou oxokyselina
- Bílkovinný dusík se z těla odstraňuje přes ornithinový cyklus
- V Krebsově cyklu proběhne redukce koenzymů NAD⁺ (NADP⁺) a FAD na NADH (NADPH) a FADH₂
- Tyto redukováné koenzymy jsou oxidovány v dýchacím řetězci v mitochondriích, za syntézy makroergní sloučeniny ATP

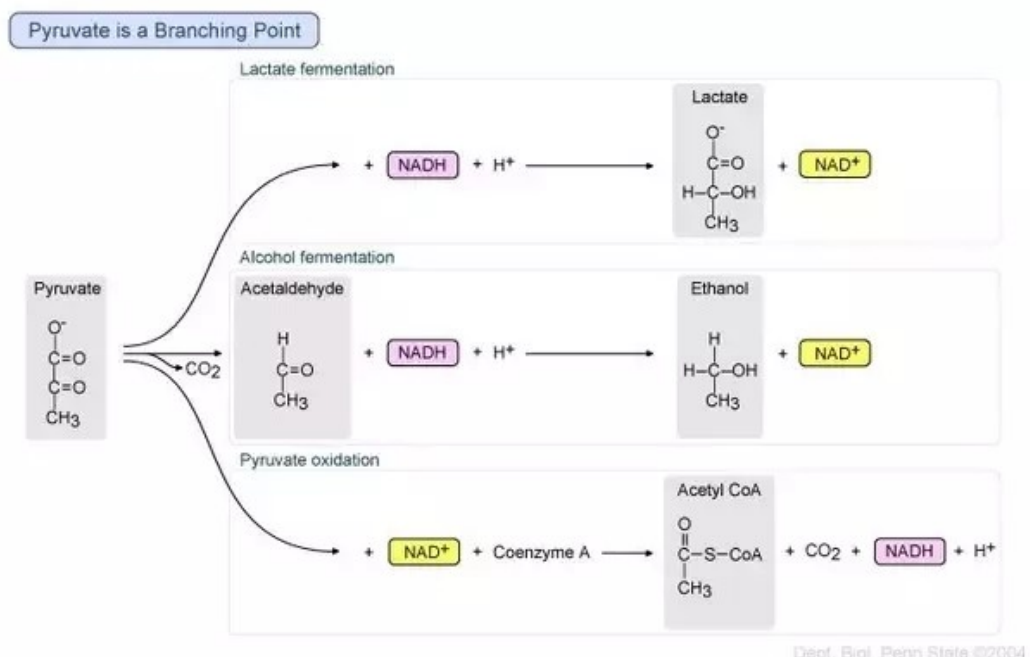
Metabolismu sacharidů

- Katabolickou drahou cukrů je **GLYKOLÝZA**
- sacharidy (např. škrob, maltóza) se nejdříve s pomocí sacharáz převedou na monosacharidové jednotky
- výchozí molekulou pro glykolýzu je glukóza – pokud není monosacharidová jednotka glukóza, je třeba provést konverzi na glukózu (izomerace, epimerace etc.)
- glukóza podstoupí 10 reakcí
 1. fosforylace („aktivace“) glukózy za spotřeby ATP a katalýzy hexokinázou – **glukóza-6-fosfát**
 2. izomerace (změna aldózy na ketózu) – **fruktóza-6-fosfát**
 3. další fosforylace (minus ATP) – **fruktóza-1,6-bisfosfát**
 4. aldolové štěpení cukru na dva trojuhlíkaté fragmenty – **dihydroxyacetonfosfát** a **glyceraldehyd-3-fosfát** (samy cukry-hexózy jsou vlastně vícesytné aldoly a lze je tak aldolovým štěpením rozštěpit na dvě karbonylové sloučeniny, katalyzuje aldoláza)
 5. izomerace dihydroxyacetonfosfátu na **glyceraldehyd-3-fosfát** (dalším odbourávání podstupuje pouze druhý z metabolitů), následné reakce tedy (díky vyprodukované dvojici glyceraldehyd-3-fosfátů) probíhají zdvojeně
 6. fosforylace (minus ATP) a oxidace (geneze NADH+H⁺) – **1,3-bisfosfoglycerát**

7. defosforylace (geneze ATP) – **3-fosfoglycerát**
 8. přenos fosfátové skupiny na sousední polohu – **2-fosfoglycerát**
 9. dehydratace – **fosfoenolpyruvát**
 10. defosforylace – **pyruvát** (kyselina pyrohroznová)
- pyruvát je konečný produkt glykolýzy
 - z jedné glukózy vzniknou 2 pyruváty, 2 ATP (substrátová fosforylace) a 2 NADH
 - NADH jsou oxidovány v dýchacím řetězci za syntézy ATP



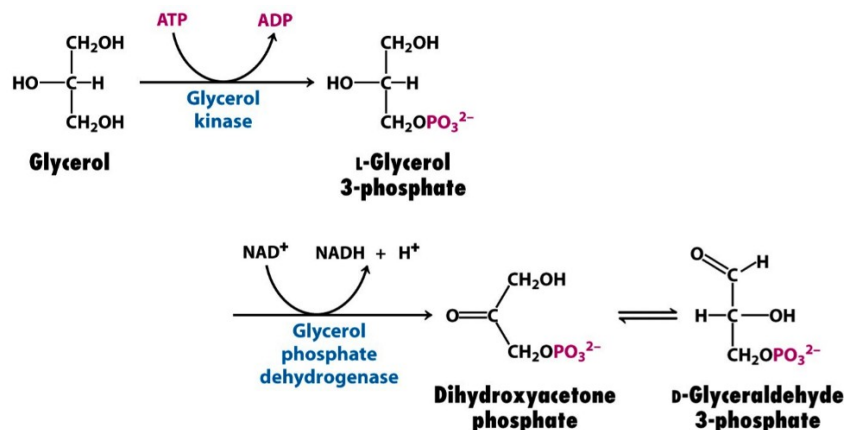
- **PYRUVÁT** lze podle podmínek odbourat aerobně, nebo anaerobně
 1. aerobní odbourání: při dostatku kyslíku se v dýchacím řetězci regenerují koenzymy NAD⁺ (NADP⁺), metabolismus probíhá plynule a je tak možné pyruvát převést na acetylkoenzym A enzymem pyruvátdehydrogenáza
 - nejdříve dojde k navázání enzymu (na koenzym thiamindifosfát), dekarboxylaci (minus CO₂) a následné oxidaci OH skupiny na oxoskupinu – vzniká de facto acetylový zbytek (navázaný na enzym)
 - poté se thioesterovou vazbou (přes SH) naváže koenzym-A a vyváže se enzym
 - reakce probíhá za redukce NAD⁺ na NADH a vzniku ACETYKOEENZYMU-A
 - reakci u člověka nelze provést opačně! (tedy acetyl-CoA neumíme převést na pyruvát)
 2. anaerobní odbourávání (**mléčné kvašení**): při nedostatku kyslíku ve tkáních (např. při velké fyzické zátěži) není možné regenerovat oxidovné formy koenzymů, neboť se zastaví dýchací řetězec, což vyvolá blokaci ostatních drah (vč. Krebsova cyklu!), v takovém případě dochází k alternativní degradaci pyruvátu, při kterém se oxidované koenzymy regenerují
 - reakci katalyzuje laktátdehydrogenáza a jedná se o redukci oxoskupiny na hydroxyskupinu (za obnovy NAD⁺), vzniká laktát (kys. mléčná)
 - laktát se hromadí ve svalech a posléze způsobuje svalovou únavu a bolest
 - tréninkem lze ve svalových buňkách zvýšit alkalickou rezervu, čímž se kyselina mléčná neutralizuje a svalová bolest se eliminuje
 - laktát je transportován do jater, kde se přeměňuje na glukózu
 3. anaerobní odbourávání (**alkoholové kvašení**): probíhá u kvasinek – na regeneraci NAD⁺ používají enzym pyruvátdekarboxylázu (stejně jako pyruvátdehydrogenáza používá jako koenzym thiamindifosfát)
 - nejdříve dojde k dekarboxylaci (minus CO₂) za vzniku acetaldehydu
 - poté k oxidaci na ethanol (za redukce vodíkem a regenerace NAD⁺)
 - tato reakce je po tisíciletí pro lidstvo nesmírně významná
 - **Pasteurův efekt**: oxidační fosforylací (aerobně) je z jedné glukózy vytěženo 38 ATP, zatímco kvašením pouze 2 ATP (z glykolýzy) – za anaerobních podmínek kvasinky konzumují mnohem více glukózy



- **GLUKONEOGENEZE**: nesacharidové prekurzory jsou anabolicky převáděny na glukózu
- mozek vyžaduje ke svému fungování jako zdroj energie výhradně glukózu
- glukoneogeneze se tedy uplatňuje hlavně při hladovění jako zdroj glukózy pro mozek
- necukerné prekurzory glukózy = laktát, pyruvát, glycerol, aminokyseliny, metabolity Krebsova cyklu, metabolity glykolýzy
- reakce není kompletní inverzí glykolýzy, neboť některé glykolytické reakce mají příliš vysokou termodynamickou změnu energie a musí být nahrazeny termodynamicky výhodnými reakcemi
- vstupním metabolitem je oxalacetát z Krebsova cyklu, ze kterého se tvoří fosfoenolpyruvát

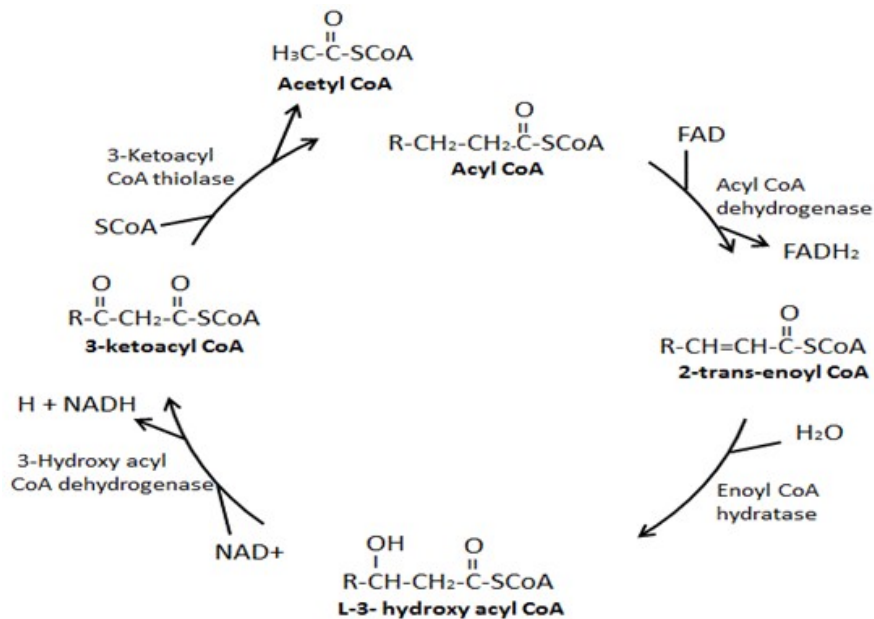
Metabolismus lipidů

- katabolickou dráhou je **B-OXIDACE MASTNÝCH KYSELIN**
- lipidy (především triacylglyceroly a fosfatidové kyseliny) se nejdříve s pomocí triacylglycerollipasy rozštěpí na glycerol a volné mastné kyseliny, případně na nelipidické komponenty (fosfát, lecithin)
- **glycerol** se přemění na metabolit glykolýzy glyceraldehyd-3-fosfát
 1. glycerol se aktivuje fosforylací (přidáním fosfátové skupiny) na glycerol-3-fosfát
 2. poté je redukována sekundární alkoholová skupina na oxoskupinu – dihydroxyacetonfosfát (DHAP)
 3. DHAP je izomerací přeměněn na **glyceraldehyd-3-fosfát**, jenž může vstoupit do glykolýzy nebo glukoneogeneze

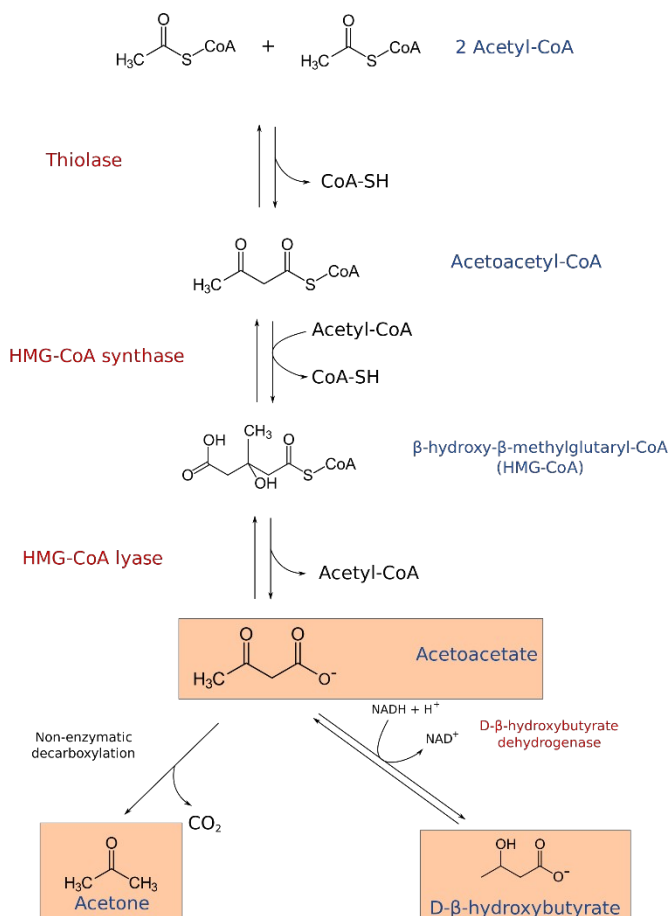


Unnumbered figure pg 622a
 Biochemistry, Sixth Edition
 © 2007 W.H. Freeman and Company

- mastné kyseliny jsou degradovány v dráze zvané **β-oxidace** (probíhá v mitochondriích)
 1. nejdříve je nutné převést MK na aktivovanou formu – acyl-CoA. Tuto ATP-dependentní reakci mastné kyseliny s CoA katalyzuje enzym thiokinasa
 2. následuje trojice reakcí dehydrogenace (vznik FADH₂), hydratace dvojnás vazby, dehydrogenace na OH skupině (vznik NADH+ a oxoskupiny)
 3. v místě β-uhlíku je řetězec štěpen na acetyl-CoA a nový acyl-CoA, který je o dva uhlíky kratší. Reakce je katalyzována thiolázou za vkladu CoA
 4. smyčka běží tak dlouho, dokud se celý řetězec původního acyl-CoA nerozštěpí na dvouuhlíkaté molekuly acetyl-CoA
- metabolickému schématu β-oxidace se říká **Linelova spirála**
- jedna obrátka vytvoří 1 FADH₂, 1 NADH a 1 acetyl-CoA... oxidací jedné kyseliny stearové (C18) proběhne 8 obrátek spirály, vznikne 8 FADH₂, 8 NADH a 9 acetyl-CoA
- oxidace kyselin s lichým počtem uhlíků probíhá odlišně



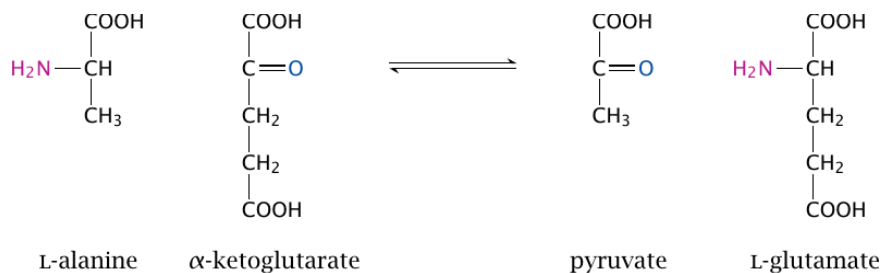
- **BIOSYNTÉZA MASTNÝCH KYSELIN:** probíhá v cytosolu jako kondenzace dvouuhlíkatých jednotek acetyl-CoA za průběžné redukce koenzymem NADPH (regeneruje se NADP+)
- reakce jsou spráženy s hydrolýzou ATP
- z tohoto vyplývá, že cukry lze při dostatku energie přeměnit na tuky (produktem degradace cukrů je acetyl-CoA, což je vstupní produkt při biosyntéze tuků)



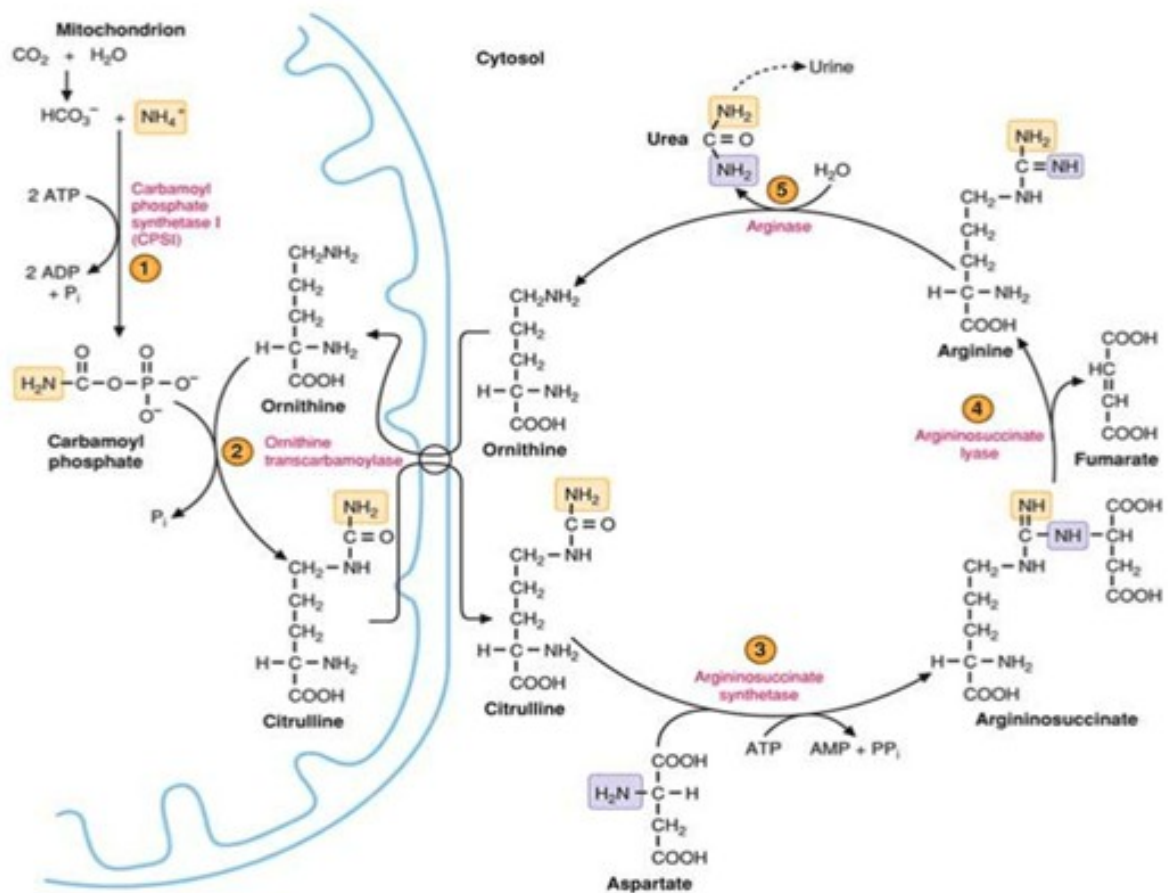
- **KETOLÁTKY** se syntetizují v játrech v době, kdy mozek nemá dostatečný přísun glukózy nebo sacharidových prekurzorů (tj. neprobíhá glukoneogeneze), v takovém případě mozek využívá ketonové látky jako alternativní palivo
- v tomto stavu je tělo buď při hladovění, anebo při špatně léčeném diabetu (absence inzulínu, neprobíhá resorpce glukózy do buněk)
- mezi ketolátky patří **acetoacetát, 3-hydroxybutyrát a aceton**
- ketolátky mají kyselou reakci, vysoká hladina v krvi může narušit acidobazickou rovnováhu (acidózu) = **ketoacidóza**
- acetoacetát a β -hydroxybutyrát lze vylučovat močí, aceton je vydycháván v plicích

Metabolismus proteinů

- na rozdíl od sacharidů a lipidů nelze bílkoviny v těle skladovat (v podobě glykogenu v játrech anebo triacylglycerolů v adipocytech), proto neustále dochází k jejich odbourávání a tvorbě
- protein, který je předurčen k degradaci, je „označen“ buněčným proteinem **ubikvitinem**
- proteiny jsou štěpeny na aminokyseliny skupinou enzymů – peptidázy, které se dělí podle místa působení
 1. exopeptidázy: štěpí proteiny od konců řetězců
 - karboxypeptidázy: štěpí proteiny od C-konce
 - aminopeptidázy: štěpí proteiny od N-konce
 2. endopeptidázy: štěpí vnitřní peptidické vazby (např. pepsin, trypsin, chymotrypsin)
- prvním krokem k odbourání aminokyseliny je odstranění α -aminoskupiny v reakci zvané **TRANSAMINACE**
- aminokyselina se přenáší na oxokyselinu, z původní aminokyseliny vznikne oxokyselina, z původní oxokyseliny nová aminokyselina
- reakce je katalyzována aminotransferázami – jedná se pouze o přenos aminoskupiny, nikoliv o její odbourání
- akceptorem aminoskupiny je často 2-ketoglutarát (metabolit Krebsova cyklu), z něj vzniká AMK glutamát



- k vlastní deaminaci dochází při oxidaci glutamátu na amoniak
 1. oxidační činidlo: NAD⁺ nebo NADP⁺
 2. regeneruje se 2-ketoglutarát pro další transaminace
 3. vznikající amoniak vstupuje do ornithinového (močovinnového) cyklu
- **ORNITHINOVÝ CYKLUS**
- využíván pro vylučování dusíku z těla u urotelních živočichů
 1. kondenzace amoniaku, hydrogenuhličitanového aniontu a dvou molekul ATP za vzniku molekuly **karbamoylfosfát**
 2. karbamoylfosfát kondenzuje s ornithinem za vzniku **citrullinu**
 3. citrulin kondenzuje s aspartátem, čímž se do molekuly dostává druhý dusík
 4. konečným produktem cyklu je ornithin, který vznikne odštěpením **močoviny**
- močovina je z těla vyloučena močí
- vznik karbamoylfosfátu a jeho kondenzace s ornithinem probíhají v mitochondriích, ostatní reakce pak v cytosolu
- **DEGRADACE UHLÍKATÉHO SKELETU**
- oxokyseliny vzniklé transaminací se přeměňují na meziproducty glykolýzy, Krebsova cyklu, acetyl-CoA nebo acetoacetát
- mohou se tak zapojit do metabolismu sacharidů a lipidů



Katabolismus nukleových kyselin

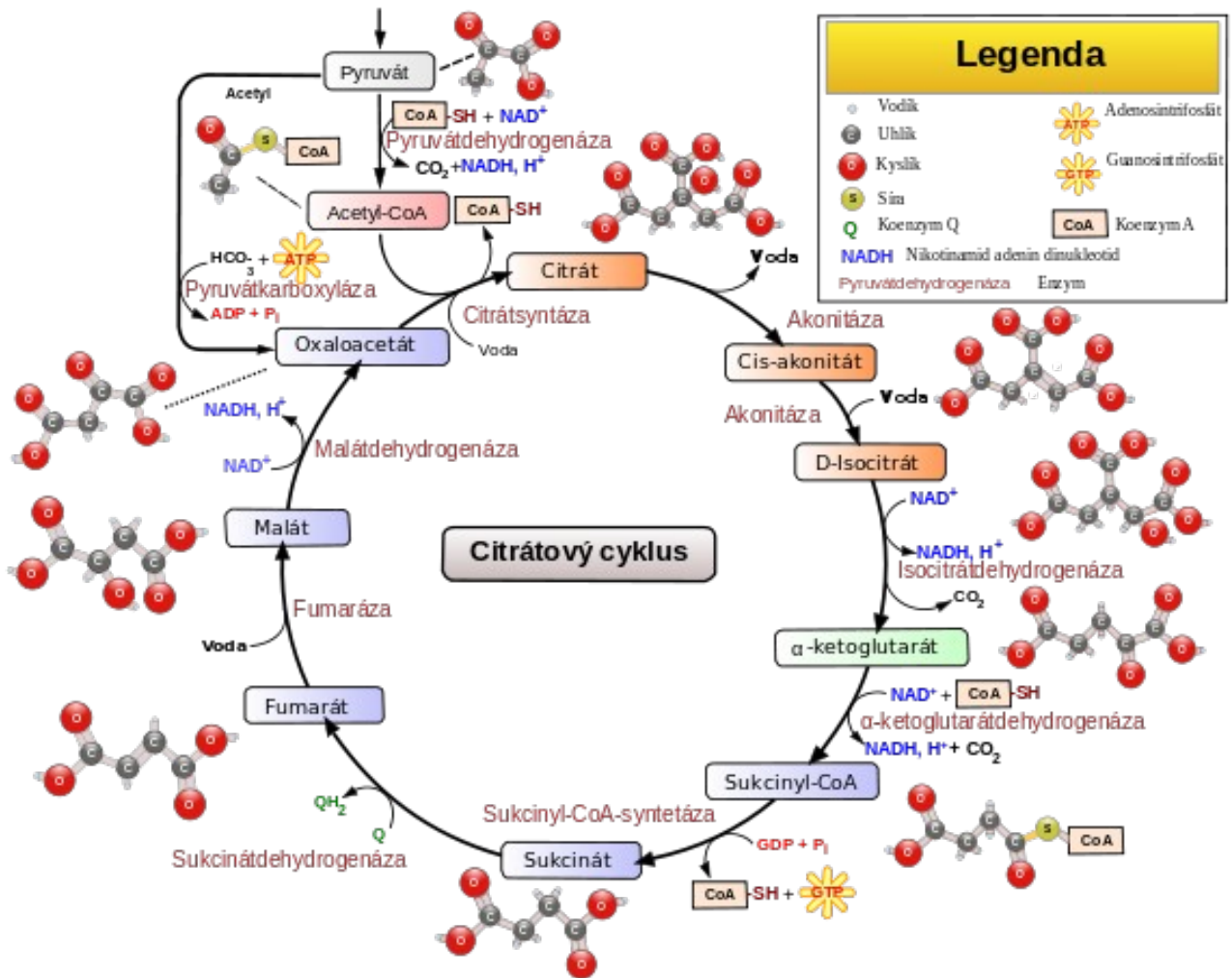
- katabolismus nukleových kyselin vede k rozložení molekuly na stavební komponenty (fosfát, (deoxy)ribóza a dusíkaté báze), podle potřeby existuje dvojitý osud
 1. DNA (RNA) je rozložena na příslušné stavební komponenty a je resyntetizována jiná DNA (RNA)
 2. stavební komponenty jsou použity mimo potřeby DNA/RNA
 - **fosfát a dusíkaté báze:** využity při syntéze makroergických sloučenin (ATP, GTP) nebo koenzymu NADP⁺
 - **purinové báze (A, G)** – převedeny na kyselinu močovou, která je převedena přes allantoin a allantoinovou kyselinu na močovinu
 - **ribóza, deoxyribóza** – převedena na fosforečné cukry, zapojena do glykolýzy anebo glukoneogeneze

Krebsův cyklus

- též citrátový cyklus, cyklus trikarboxylových kyselin
- několik funkcí – katabolismus i anabolismus látkového metabolismu, dráha oxidační degradace živin
- vstupní molekulou je acetyl-CoA, který vzniká při oxidační dekarboxylaci glykolytického pyruvátu, oxidaci lipidů a fragmentaci ketonových látek
- cyklus zahrnuje 8 kroků:
 1. aldolová kondenzace acetyl-CoA s **oxalacetátem** – příjemce α -vodíku je histidinový zbytek enzymu citrát-synthasy, karbaniont acetyl-CoA atakuje karbonyl oxalacetátu, vzniká citryl-CoA (de facto aldol s thioesterově navázaným CoA), CoA se regeneruje hydrolýzou a vzniká **citrát**
 2. izomerace citrátu na **isocitrát**
 3. oxidační dekarboxylace na **β -ketoglutarát**, vzniká první CO_2 a **NADH**
 4. oxidační dekarboxylace na sukcinyl-CoA. Reakci katalyzuje β -ketoglutarátdehydrogenasa a reakce je analogická k oxidační dekarboxylaci pyruvátu pyruvátdehydrogenasou – za vkladu CoA a NAD^+ vzniká thioester (**sukcinyl-CoA**), druhý redukovaný koenzym **NADH** a CO_2
 5. energeticky bohatá molekuly sukcinyl-CoA hydrolyzuje za vzniku **sukcinátu**. Uvolněná energie se spotřebuje pro tvorbu makroergního **GTP**
 6. dehydrogenace sukcinátu, vzniká **fumarát**. Reakci katalyzuje enzym sukcinátdehydrogenáza, jež používá jako koenzym FAD – vzniká **FADH₂** a tento enzym je přímo součástí dýchacího řetězce (jako komplex II)
 7. hydratace dvojně vazby fumarátu, vzniká **malát**
 8. dehydrogenací (oxidací) malátu se regeneruje **oxalacetát**, vzniká třetí **NADH**
- acetylkoenzym (vstupní molekula) je v průběhu otáčky Krebsova cyklu zoxidován na dvě molekuly CO_2 , 3 NADH a 1 FADH₂, navíc se vytvoří 1 GTP
- redukované koenzymy jsou regenerovány v dýchacím řetězci
- amfibolická povaha Krebsova cyklu
 1. **katabolismus**: soustřeďuje se zde látkový metabolismus cukrů, tuků i bílkovin, jedná se o část dráhy energetického katabolismu
 2. **anabolismus (biosyntézy)**: mnoho syntetických drah využívá intermediáty Krebsova cyklu jako počáteční materiál
 - **glukoneogeneze**: vstupní látkou je oxalacetát, nebo malát (jehož dehydrogenací oxalacetát vzniká)
 - **biosyntéza mastných kyselin**: za hydrolýzy ATP lze citrát esterifikovat s CoA (vzniká citryl-CoA) a následně rozštěpit na oxalacetát a acetyl-CoA, použitelný jako základ pro syntézu MK. Reakce je aldolové štěpení a jedná se zpětný první krok Krebsova cyklu.
 - **biosyntéza ketonových látek**: stejně jako u bodu výše vzniká aldolovým štěpením citrátu acetylkoenzym-A, který je možno využít pro syntézu ketolátek
 - **biosyntéza AMK a bílkovin**: při transaminačních reakcích jsou využívány hlavně 2-ketoglutarát (pak vzniká glutamát) a oxalacetát (pak vzniká aspartát). Samy glutamát a aspartát mohou vstoupit do procesů degradačních (ornithinový cyklus) nebo syntetických (syntéza proteinů) .

- biosyntéza hemu: využívá energeticky bohatý sukcinyl-CoA jako vstupní materiál

ad...



Dýchací řetězec

- probíhá na vnitřní membráně mitochondrií
- dýchací řetězec je poslední částí látkové a energetické oxidační dráhy, ve které se elektrony a vodíky (odebírané živinám koenzymy NAD^+ , NADP^+ a FAD) spojují s kyslíkem za vzniku vody
- elektrony nejsou na kyslík přenášeny přímo, ale nejdříve vstupují do transportního elektronového řetězce, ve kterém se energie uvolňuje postupně
- přímou redukcí kyslíku by energie „unikla“ ve formě tepla
- transportní řetězec je tvořen čtyřmi proteinovými komplexy
 1. Komplex I (redoxním centrem je flavinmononukleotid FMN) přenáší elektrony z NADH na koenzym Q (CoQ) neboli ubichinon
 2. Komplex II rovněž přenáší elektrony na ubichinon, jeho aktivní částí je sukcinátdehydrogenáza (enzym Krebsova cyklu) a jako koenzym obsahuje FAD/FADH_2
 3. Ubichinon přenáší elektrony na komplex III, který je přenáší na cytochrom c. Obsahuje redoxní centra $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$
 4. Cytochrom c přenáší elektrony na komplex IV, ve kterém je energie elektronů již přijatelná pro redukcí kyslíku a společně s vodíkovými kationty dochází ke vzniku vody

- V průběhu předávání elektronů v řetězci se postupně uvolňuje energie, která se využívá k přechodu vodíkových kationtů přes membránu (prostřednictvím komplexů I, III a IV) mimo vnitřní membránu mitochondrie
- nastane tím velký rozdíl pH mezi matrix a mezimembránovým prostorem, který na membráně vyvolá elektrochemický potenciál a koncentrační gradient, který směřuje zpátky směrem do matrix
- energie uchovaná v tomto gradientu je využita k syntéze ATP prostřednictvím ATP-syntázy, která je sprážena právě s exergonickým průchodem H^+ zpět do matrix
- protony proudí do matrix přímo skrz ATP-synthásu
- **ATP-synthasa**
 1. jedná se o molekulární motor
 2. je tvořena statickou částí (**stator**) a částí, která se otáčí (**rotor** – energii mu dodává tok H^+ do matrix)
 3. otáčení rotoru vede ke konformačním změnám uvnitř synthasy, čímž dochází k syntéze ATP z ADP a P_i

