

VYBRANÁ TÉMATA PRO VÝUKU CHEMIE

2. část

Kolektiv autorů

Olomouc 2013

Obsah

Úvod	4
Základy názvosloví anorganických sloučenin	5
<i>Klanicová Alena</i>	
Chemické reakce	17
<i>Čajan Michal</i>	
Chemické zdroje elektrické energie	32
<i>Šindelář Zdeněk, Klečková Marta</i>	
Výroba kovů, slitiny	51
<i>Prášilová Jana, Kameníček Jiří</i>	
Mírové využití uranu	68
<i>Kameníček Jiří</i>	
Tkáňové inženýrství I	80
<i>Štosová Taťána</i>	
Tkáňové inženýrství II	87
<i>Štosová Taťána</i>	
Koordinační sloučeniny	98
<i>Klanicová Alena</i>	

Příloha CD – PowerPointové prezentace zpracovaných témat

Úvod

Studijní texty určené pro výuku chemie na středních školách, které jsou zařazeny do publikace **Vybraná témata pro výuku chemie (2. část)** obsahují témata zahrnující jak základní, tak rozšiřující učivo. Autoři při tvorbě učebních textů ve velké míře využívali mezipředmětových vztahů, kladli velký důraz na praktické souvislosti probíraného učiva s běžným životem, případně poukazovali na aplikace v průmyslové praxi.

Zpracovaná témata:

Základy názvosloví anorganických sloučenin; Chemické reakce; Galvanické články; Výroba kovů, slitiny; Mírové využití uranu; Tkáňové inženýrství I a II; Koordinační sloučeniny.

Výukové materiály jsou určeny pro učitele chemie a jejich žáky, proto je obtížnost učebních textů zvolena tak, aby jim porozuměli žáci středních škol. Rozšiřující učivo a metodické poznámky pro učitele jsou psány *petitem*, vyučující je mohou využít při výkladu zvoleného tématu.

Součástí publikace je CD, na kterém jsou zpracované PowerPointové prezentace všech témat, které umožní učitelům doplnit výklad o ilustrační obrázky, fotodokumentaci, názorná schémata, grafy, animace, apod.

Tato publikace vznikla v rámci projektu č. CZ 1.07/2.2.00/15.0324 „Inovace profesní přípravy budoucích učitelů chemie“. Jejím cílem je napomoci studentům učitelství chemie v rámci vysokoškolského studia při přípravách na cvičné vyučovací hodiny v semináři Didaktika chemie a během pedagogické praxe. Lze očekávat, že jim také usnadní po úspěšném ukončení studia i vstup do školské praxe.

Olomouc, březen 2013

Autoři

ZÁKLADY NÁZVOSLOVÍ ANORGANICKÝCH SLOUČENIN

Text zpracovala Mgr. Alena Klanicová, Ph.D.

Obsah

- 1 Obecné zásady názvosloví
 - 1.1 Názvy prvků a sloučenin
 - 1.2 Oxidační číslo
 - 1.3 Číslovkové předpony
- 2 Pravidla názvosloví jednoduchých anorganických sloučenin
 - 2.1 Binární sloučeniny kyslíku
 - 2.2 Binární sloučeniny vodíku
 - 2.3 Bezokyslíkaté kyseliny
 - 2.4 Kyslíkaté kyseliny
 - 2.5 Deriváty kyselin
 - 2.6 Soli
- 3 Příklady k procvičení
- 4 Přehled použité literatury

1 Obecné zásady názvosloví

1.1 Názvy prvků a sloučenin

České názvosloví vychází z obecných pravidel daných Mezinárodní unií pro čistou a užitou chemii – **IUPAC** (International **U**nion of **P**ure and **A**ppplied **C**hemistry). Periodická tabulka prvků obsahuje v současné době 118 známých prvků; prvky do protonového čísla 112 jsou oficiálně pojmenovány, ostatní nesou jen jméno udávající jejich protonové číslo (viz Tab. 1).

Tab. 1 Symboly a názvy prvků s protonovým číslem 104–118

protonové číslo	symbol prvku	český název prvku
104	Rf	rutherfordium (dříve kurčatovium Ku)
105	Db	dubnium (dříve nielsbohrium Ns)
106	Sg	seaborgium
107	Bh	bohrium
108	Hs	hassium
109	Mt	meitnerium
110	Ds	darmstadtium
111	Rg	roentgenium
112	Cn	copernicium
113	Uut	ununtrium
114	Uuq	ununquandium
115	Uup	ununpentium
116	Uuh	ununhexium
117	Uus	ununseptium
118	Uuo	ununoctium

Poznámka: Pro zamezení dvojznačnosti (Rf - Ku, Ns – Db) lze prvky s protonovým číslem větším než 100 pojmenovat podle protonového čísla, např. ${}_{101}\text{Unu}$ - unnilunium, ${}_{102}\text{Unb}$ - unnilbium, ${}_{103}\text{Unt}$ - unniltrium, atd.

Pro české názvosloví (nomenklaturu) anorganických sloučenin jsou platná pravidla z roku 1972, která jsou ovšem průběžně doplňována o změny schválené unií IUPAC. (Od roku 1972 došlo k největším změnám anorganického názvosloví u koordinačních sloučenin v názvech některých ligandů, např. ligand Cl^- , dříve pojmenovaný chloro-, nese v současné době název chlorido-).

Česká nomenklatura je podvojná, název většiny sloučenin je tvořen podstatným jménem, které charakterizuje záporně nabitou část molekuly (anion) a přídavným jménem, jehož koncovka odpovídá oxidačnímu číslu prvku, který tvoří kation. Název aniontu je uváděn před názvem kationtu (např. síran draselný), ve vzorci je tomu naopak (K_2SO_4).

1.2 Oxidační číslo

Oxidačním číslem prvku se rozumí elektrický náboj, který by byl přítomen na atomu prvku, kdybychom elektrony v každé vazbě vycházející z tohoto atomu prvku přidělili elektronegativnějšímu partnerovi. Značí se římskými číslicemi jako pravý horní index u symbolu prvku (např. Ni^{II} , Br^{-I}), na rozdíl od náboje iontu, který je uveden na stejném místě číslicemi arabskými (Ni^{2+} , Br^-). **Součet oxidačních čísel atomů všech prvků tvořících molekulu (tedy neutrální částici) je roven nule.** U většiny anorganických sloučenin určíme oxidační číslo pomocí následujících pravidel:

- Oxidační číslo prvku v základním stavu je 0 (např. Al^0 , O_2^0 , P_4^0 , S_8^0)
- Oxidační číslo vodíku ve sloučeninách s nekovy je +I (např. H_2O , NH_3 , H^+F^-)
- Oxidační číslo vodíku ve sloučeninách s kovy je -I (např. LiH , BeH_2)
- Oxidační číslo kyslíku ve většině sloučenin je -II (např. $NaOH$, H_2SO_4 , CaO),

Výjimkou u kyslíku jsou:

- sloučeniny s elektronegativnějším fluorem (např. O^+F_2),
- peroxidy (např. H_2O_2),
- superoxidy, též hyperoxidy, obsahují anion $(O_2)^-$ např. NaO_2 ,
- ozonidy, obsahují anion $(O_3)^-$ např. KO_3 .

Oxidační číslo centrálních atomů u řady sloučenin je pojem čistě formální, např. u kyseliny šťavelové $H_2C_2O_4$ vychází C^{III} , nebo dokonce může nabývat i neceločíselné hodnoty, např. u tetrathionanu sodného $Na_2S_4O_6$ je formálně oxidační číslo síry rovno 2,5.

1.3 Číslovkové předpony

K upřesnění počtu atomů, atomových skupin, iontů či ligandů v koordinačních sloučeninách používáme v názvu řecké jednoduché číslovkové předpony (viz Tab.2). V případě složitějších iontů nebo ligandů, kde by použití jednoduchých předpon

mohlo vést k nejednoznačnosti, dáme přednost číslovkovým předponám násobným (viz Tab. 3).

Tab. 2 Příklady užívaných jednoduchých číslovkových předpon

číslo	předpona	číslo	předpona
$\frac{1}{2}$	hemi	11	undeka, hendeka
1	mono	12	dodeka
2	di	13	trideka
3	tri	14	tetrakonta
4	tetra	19	nonadeka
5	pent	20	ikosa
6	hexa	21	henikosa
7	hepta	22	dokosa
8	okta	23	trikosa
9	nona, ennea	30	triakonta
10	deka	40	tetrakonta

např. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - kyselina disírová, NaH_2PO_4 - dihydrogenfosforečnan sodný

Tab. 3 Příklady užívaných násobných číslovkových předpon

číslo	předpona	číslo	předpona
1	-	5	pentakis
2	bis	6	hexakis
3	tris	7	heptakis
4	tetrakis	8	oktakis

např. $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ - tris(dihydrogenfosforečnan) hlinitý

2 Názvy a vzorce jednoduchých anorganických sloučenin

2.1 Binární sloučeniny kyslíku

Mezi binární (podvojně) sloučeniny kyslíku patří **oxidy**, **peroxydy**, **superoxydy** a **ozonidy**. Název oxidu se skládá z podstatného jména oxid a přídavného jména

prvku s kyslíkem sloučeného, které má příponu vyjadřující jeho oxidační stav (viz Tab. 4). Kyslík v oxidech má vždy oxidační číslo –II.

Tab. 4 Názvosloví oxidů

oxidační číslo prvku (M)	obecný vzorec	přípona přídavného jména	příklad
I	M_2O	-ný	Ag_2O - oxid stříbrný
II	MO	-natý	CdO - oxid kademnatý
III	M_2O_3	-itý	Co_2O_3 - oxid kobaltitý
IV	MO_2	-ičitý	SeO_2 - oxid seleničitý
V	M_2O_5	-ičný -ečný *	N_2O_5 - oxid dusičný P_2O_5 - oxid fosforečný *
VI	MO_3	-ový	SO_3 - oxid sírový
VII	M_2O_7	-istý	Mn_2O_7 - oxid manganistý
VIII	MO_4	-ičelý	OsO_4 - oxid osmičelý

*přesněji P_4O_{10}

Chceme-li odvodit vzorec oxidu, jehož název známe, můžeme se řídit podle koncovky a zařadit daný oxid do obecného vzorce v Tab. 4. Vzorec však můžeme odvodit podle přípony:

Například pro **oxid hlinitý** určíme oxidační číslo atomu hliníku (**-itý** odpovídá lichému oxidačnímu číslu **III**), napíšeme vedle sebe symbol daného prvku a kyslíku a vyznačíme jejich oxidační čísla ($Al^{III}O^{-II}$). Můžeme použít křížové pravidlo: počet atomů jednoho prvku ve vzorci se rovná oxidačnímu číslu prvku druhého a naopak, takže hledaný vzorec oxidu hlinitého je **Al_2O_3** . Pro sudá oxidační čísla atomu sloučeného s kyslíkem stechiometrické koeficienty získané tímto způsobem krátíme dvěma (např. pro oxid uhličitý z $C^{IV}O^{-II}$ získáme C_2O_4 a po vykrácení CO_2).

Při odvození názvu oxidu z jeho vzorce vycházíme z oxidačního čísla atomu kyslíku (-II) a oxidační číslo druhého prvku vypočítáme. Například ve vzorci **CrO_3** jsou tři atomy kyslíku v oxidačním stavu –II, celkový záporný náboj je tedy -6. Protože se

jedná o elektroneutralní sloučeninu, musí být záporný náboj atomů kyslíku vyvážen kladným nábojem atomu chromu (+6). Hledané oxidační číslo atomu chromu je tedy VI (příslušná koncovka -ový) a sloučenině odpovídá název **oxid chromový**.

2.2 Binární sloučeniny vodíku

Názvy binárních sloučenin vodíku závisí na tom, z jaké skupiny pochází prvek, který se s vodíkem slučuje:

a) U binárních sloučenin vodíku s prvky I. a II. A skupiny je vodík elektronegativnějším prvkem z dvojice, má tudíž oxidační číslo $-I$. Název sloučeniny je dvouslovný a obsahuje podstatné jméno **hydrid**.

NaH – hydrid sodný

BeH₂ – hydrid beryllnatý

b) Ve sloučeninách vodíku s prvky III. – VI. A skupiny je název jednoslovný s koncovkou **-an**, která se přidává ke kmenu latinského názvu prvku, který s vodíkem sloučeninu tvoří.

BH₃ – boran

AlH₃ – alan

SiH₄ – silan

PH₃ – fosfan (fosfin)

H₂S – sulfan

H₂Se – selan

Výjimkou jsou tradiční triviální názvy methan (CH₄), amoniak (NH₃) a voda (H₂O).

V organickém názvosloví se však objevují také názvy alternativní, např. pro vodu „oxidan“, pro amoniak „azan“.

c) Ve sloučeninách vodíku s prvky VII. A skupiny a některými dalšími nekovy je v názvu na prvním místě název elektronegativnějšího prvku s koncovkou **-o**, k níž je připojeno slovo **vodík**.

HF – fluorovodík

HCl – chlorovodík

H₂S – sirovodík (sulfan)

HN₃ – azidovodík

(HCN – kyanovodík – není však binární sloučeninou)

2.3 Bezokyslíkaté kyseliny

Název bezokyslíkatých kyselin se tvoří přidáním slova kyselina a koncovky –ová k názvu příslušné sloučeniny vodíku s nekovem.

HCl – kyselina chlorovodíková (obecně halogenovodíková)

H₂S – kyselina sirovodíková (kyselina sulfanová)

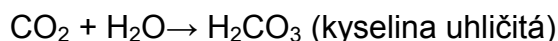
HN₃ – kyselina azidovodíková

HCN – kyselina kyanovodíková

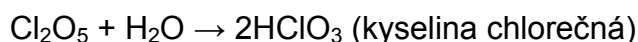
2.4 Kyslíkaté kyseliny

Názvy kyslíkatých kyselin (tzv. oxokyselin) jsou složeny z podstatného jména „kyselina“ a přídavného jména odvozeného od názvu centrálního atomu s přidanou koncovkou vyjadřující jeho oxidační číslo (viz Tab. 5). Vzorec oxokyselin lze odvodit od vzorce oxidu, ke kterému připočítáme vodu.

a) pro sudé oxidační číslo centrálního atomu:



b) pro liché oxidační číslo centrálního atomu:



Tab. 5 Názvosloví oxokyselin

oxidační číslo prvku (M)	obecný vzorec	přípona přídavného jména	příklad
I	HMO	-ná	HClO – kyselina chlorná
II	H ₂ MO ₂	-natá	*
III	HMO ₂	-itá	HNO ₂ – kyselina dusitá
IV	H ₂ MO ₃	-ičitá	H ₂ SO ₃ – kyselina siřičitá
V	HMO ₃	-ičná -ečná	HBrO ₃ – kyselina bromičná HClO ₃ – kyselina chlorečná
VI	H ₂ MO ₄	-ová	H ₂ SO ₄ – kyselina sírová
VII	HMO ₄	-istá	HIO ₄ – kyselina jodistá
VIII	H ₂ MO ₅	-ičelá	H ₂ OsO ₅ – kyselina osmičelá

* kyseliny ani jejich soli nejsou dosud známy

Některé prvky mohou v tomtéž oxidačním čísle tvořit více kyselin, v názvu je lze odlišit pomocí uvedení počtu vodíků či kyslíků číslovkovou předponou, popř. pomocí ortho-, meta-, například:

HIO_4 – kyselina jodistá (kyselina tetraoxojodistá)

H_3IO_5 – kyselina trihydrogenjodistá (kyselina pentaaxojodistá)

H_5IO_6 – kyselina pentahydrogenjodistá (kyselina hexaaxojodistá)

H_4SiO_4 – kyselina tetrahydrogenkřemičitá (kyselina tetraoxokřemičitá)

H_6TeO_6 – kyselina hexahydrogentellurová (kyselina hexaaxotellurová)

H_3PO_4 – kyselina trihydrogenfosforečná (tetraoxofosforečná, orthofosforečná)

Obsahuje-li molekula kyseliny více centrálních atomů, mluvíme o **polykyselinách**. Počet centrálních atomů vyjádříme v názvu číslovkovou předponou (viz tabulka 2). Můžeme uvést i počet odštěpitelných atomů vodíku předponou hydrogen- opět s číslovkovou předponou, např.:

$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ – kyselina dihydrogendikřemičitá

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – kyselina tetrahydrogendifosforečná

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ – kyselina dihydrogendisírová

$\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$ – kyselina tetrahydrogendijodistá

$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – kyselina dihydrogentetaboritá

Vzorce dikyselin (obsahují 2 centrální atomy téhož prvku), které jsou nejběžnější, odvodíme ze vzorce příslušného oxidu přičtením vody, např.:

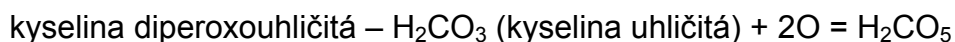
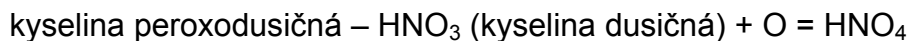
a) kyselina dijodistá (liché oxidační číslo centrálního atomu) - k jedné molekule oxidu přičteme 2 molekuly vody: $\text{I}_2\text{O}_7 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$

b) kyselina disiřičitá (sudé oxidační číslo centrálního atomu) - ke dvěma molekulám oxidu přičteme 1 molekulu vody: $2 \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$, rovněž lze od dvou molekul kyseliny odečíst jednu vodu: $(2 \times \text{H}_2\text{SO}_3) - \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (tento postup však nelze použít při tvorbě vzorců kyselin s centrálním atomem v lichém oxidačním čísle).

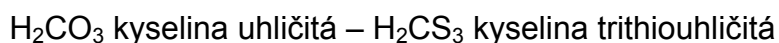
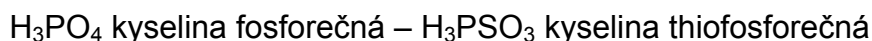
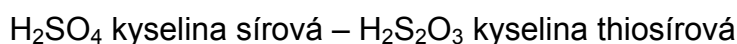
2.5 Deriváty kyselin

Funkční deriváty oxokyselin jsou sloučeniny formálně odvozené od kyselin náhradou skupin -OH, nebo atomů kyslíku jinými atomy nebo skupinami atomů.

Náhradou jednoho nebo více atomů kyslíku peroxo- skupinou –O-O– získáme vzorec **peroxokyseliny**. Počet peroxo- skupin vyjádříme v názvu číslovkovou předponou. Vzorec peroxokyseliny formálně odvodíme jednoduše přičtením kyslíkového atomu (nebo více atomů) ke vzorci výchozí kyseliny, např.:

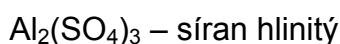


Substitucí jednoho nebo více atomů kyslíku sírou získáme vzorec **thiokyseliny**. Počet atomů síry, které nahrazují kyslíkové atomy, vyjádříme opět číslovkovou předponou, např.:



2.6 Soli

Soli vznikají náhradou jednoho nebo více kyselých atomů vodíků kyselin za jiný kation (kationty). Pokud dojde k substituci všech vodíkových atomů, jedná se o tzv. **jednoduché soli**, v případě, že alespoň jeden kyselý vodík v molekule původní kyseliny zůstane, jde o **hydrogensoli**. Náboj kationtu je v názvu soli vyjádřen příslušnou koncovkou přídavného jména, podstatné jméno odvozené od kyseliny má koncovku –id nebo –an, např.:



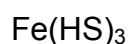
3 Příklady k procvičení

a) Napište vzorce sloučenin:

sulfid sodný (disodný)



hydrogensulfid železitý



bromovodík



alan	AlH_3
oxid rubidný	Rb_2O
hyperoxid sodný	NaO_2
hydrogenperoxid cesný	CsHO_2
hydroxid ceričitý	$\text{Ce}(\text{OH})_4$
kyselina kyanatá	HOCN
kyselina isokyanatá	HNCO
kyselina dusičná	HNO_3
kyselina sírová	H_2SO_4
kyselina disírová	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$
kyselina peroxodisírová	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$
kyselina chloritá	HClO_2
kyselina chloristá	HClO_4
kyselina diperoxouhličítá	H_2CO_5
kyselina difosforečná	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
hemihydrát síranu vápenatého	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
thiokyanatan (rhodanid) terbitý	$\text{Tb}(\text{SCN})_3$
tetrathioarseničnan sodný	Na_3AsS_4
dusitan erbitý	$\text{Er}(\text{NO}_2)_3$
chroman barnatý	BaCrO_4
dusičnan thoričitý	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$
manganan beryllnatý	BeMnO_4
dichroman amonný	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
uranan sodný	Na_2UO_4
niobičnan ceritý	$\text{Ce}(\text{NbO}_3)_3$
hydrogenfosforitan draselný	K_2HPO_3
hydrogenuhličitan vápenatý	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
orthofosforečnan amonný	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$
disíran samaritý	$\text{Sm}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_3$
pentahydrát dusičnanu ytterbitého	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
oktadekahydrát síranu amonného	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
anion dusitanový	NO_2^-
anion trithiouhličitanový	CS_3^{2-}

anion xenoničelanový	XeO_5^{2-}
anion dihydrogenfosforečnanový	H_2PO_4^-
anion peroxodisíranový	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
anion tetraoxofosforečnanový	PO_4^{3-}
kation amonný (amonium)	NH_4^+

b) Napište názvy sloučenin:

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	sulfid amonný
CaH_2	hydrid vápenatý
Li_2O_2	peroxid lithný
KO_3	ozonid draselný
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	hydroxid měďnatý
$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	hydrát hydroxidu lithného
HNO_2	kyselina dusitá
H_2SO_3	kyselina siřičitá
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$	kyselina disiřičitá
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	kyselina thiosírová
H_2SO_5	kyselina peroxosírová
HClO	kyselina chlorná
HClO_3	kyselina chlorečná
HNO_4	kyselina peroxodusičná
H_3AsS_4	kyselina tetrathioarseničná
H_3PO_4	kyselina trihydrogenfosforečná
$\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	dihydrát chloridu barnatého
AlCl_3	chlorid hlinitý
KSCN	thiokyanatan draselný
Na_3AsS_3	trithioarsenitan sodný
K_5IO_6	hexaoxojodistan draselný
NH_4ClO_3	chlorečnan amonný
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	difosforečnan vápenatý
$\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2$	manganistan hořečnatý
$\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	dihydrogendiantimoničnan draselný
$\text{Tl}_4\text{P}_2\text{O}_8$	peroxodifosforečnan thallný

SnHPO_4	hydrogenfosforečnan cínatý
$\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$	molybdenan skanditý
CsReO_4	rhenistan cesný
EuS_2O_3	thiosíran europnatý
$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	heptahydrát siřičitanu sodného
ClO^-	anion chlornanový
$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$	anion trihydrogenjodistanový
SO_4^{2-}	anion síranový
$\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$	anion disíranový
PO_4^{3-}	anion orthofosforečnanový
TcO_4^-	anion technecistanový
PH_4^+	kation fosfoniový (také fosfonium)

4 Přehled použité literatury

1. Mička Z., Havlíček D., Lukeš I., Mosinger J., Vojtíšek P.: Základní pojmy, příklady a otázky z anorganické chemie. Karolinum, Praha 2003.
2. Kameníček J., Šindelář Z, Klečková M.: Příklady a úlohy z obecné a anorganické chemie, Vydavatelství Univerzity Palackého, Olomouc 2012.
3. Vacík J. a kol.: Přehled středoškolské chemie. SPN, Praha 1993.
4. Mareček A., Honza J.: Chemie pro čtyřletá gymnázia, 1. díl. Nakladatelství Olomouc, Olomouc 1998.

CHEMICKÉ REAKCE I

Text zpracoval Doc. RNDr. Michal Čajan, Ph.D.

Obsah

- 1 Úvod
- 2 Mechanismus a rozsah chemické reakce
- 3 Rychlost chemických reakcí
 3. 1. Teorie reakční rychlosti
 3. 2. Tranzitní stav reakce
- 4 Rovnováha chemických reakcí
- 5 Přehled použité literatury

1 Úvod

Myšlenka, že je hmota složena z malých, dále nedělitelných částic, je stará více než dvě tisíciletí. V průběhu posledních dvou století se lidské porozumění přírodě posunulo dramaticky vpřed, když byla potvrzena nejen existence atomu, ale také skutečnost, že i atom má svou vnitřní strukturu reprezentovanou atomovým jádrem s nukleony a elektronovým obalem obsahujícím elektrony.

Z chemického pohledu je chování látek, ovlivněno především vzájemnými interakcemi elektronových obalů atomů. Až na výjimky, jako jsou například vzácné plyny, jsou totiž látky složeny v drtivé většině z molekul, ve kterých jsou atomy poutány chemickými vazbami a své elektrony vzájemně sdílejí. Chemickou reakcí je potom každá přeměna, při které tyto vazby mezi atomy vznikají, zanikají nebo se jiným způsobem mění. S chemickými reakcemi je tak spojena většina forem přeměny látek, které probíhají v živé i neživé přírodě. Na atomární i molekulární úrovni samozřejmě existují také děje, které s přeměnami chemických vazeb přímo spojeny nejsou. Jejich příkladem mohou být procesy spojené s absorpcí a emisí elektromagnetického záření (fotonů) atomy nebo molekulami, či radioaktivní přeměny atomových jader.

Chemické reakce člověka doprovázejí odjakživa. Kromě jejich pozorování se v průběhu svého vývoje naučil řadu z nich efektivně využívat a kontrolovat. Jednou z prvních reakcí určitě bylo hoření, tedy oxidace některých látek vzdušným kyslíkem doprovázená uvolňováním velkého množství tepla a světla. Později se člověk naučil vyrábět a zpracovávat kovy a další materiály, a třeba také využívat řadu biochemických procesů, například při výrobě piva nebo vína. Nakládání s chemickými látkami i s jejich přeměnami bylo zprvu řízeno jen prostým pozorováním a z něj nabytými zkušenostmi. S postupným prohlubováním lidských znalostí o složení látek a podstatě jejich fyzikálních a chemických vlastností se ale využití chemických reakcí stává stále více promyšleným a plánovaným. Chemický výzkum posledního století tak nebyl a není věnován pouze prostému popisu toho, co se s molekulami při jejich reakcích děje. Získaných poznatků se cíleně využívá k vývoji pro člověka „přínosnějších“ a „výhodnějších“ alternativ známých látek či přípravě zcela nových, přirozeně se v přírodě nevyskytujících sloučenin. Stejným způsobem jsou tyto informace využívány při optimalizaci podmínek, za kterých chemické reakce probíhají, což může vést například ke zvýšení výtěžnosti reakcí,

snížení nákladů na jejich realizaci, snížení množství nežádoucích vedlejších produktů a podobně.

Chemický výzkum se tak dnes věnuje například přípravě molekul s vlastnostmi „přesně“ určenými pro jejich aplikaci, třeba při léčbě různých druhů nemocí. Znalost genetické informace některých bakterií zase umožňuje její cílenou úpravu zásahem do deoxyribonukleové kyseliny, která tyto bakterie může „naučit“ přeměňovat látky, které běžně netvoří součást jejich metabolismu. Takto biotechnologicky dnes lze například měnit pro životní prostředí nebezpečné halogenované uhlovodíky na relativně neškodné hydroxyderiváty. Má-li ale být využití látek i chemických přeměn takto přesně cílené, nestačí prosté pozorování chemických reakcí a jejich výsledků. To také znamená, že nestačí znát odpověď na otázku „Jaká látka vzniká?“, ale je také třeba hledat na odpovědi na otázky „Jak tato látka vzniká?“ či „Proč vzniká právě tato látka?“

Klíčovou roli v pokusu o odpovědi na tyto otázky hraje v chemii vztah mezi strukturou a energií molekul. Problematikou těchto vztahů se primárně zabývají chemická kinetika a chemická termodynamika, jejichž základním principům budou věnovány následující kapitoly.

2 Mechanismus a rozsah chemické reakce

Základními parametry, kterými lze chemickou reakci hodnotit a porovnávat s reakcemi jinými, jsou její průběh a její výsledek. Průběh chemické reakce je spojen se změnou vzájemného uspořádání atomů, tedy přeměnou reaktantů na produkty. To je zpravidla spojeno se zánikem původních vazeb a vznikem vazeb nových. Tyto změny jsou reprezentovány mechanismem chemické reakce, postupnou sekvencí kroků, ke kterým musí dojít, aby se reaktanty přeměnily na produkty. Počet těchto tzv. reakčních kroků může být různý, známe reakce jednostupňové i reakce velmi komplikované.

Příkladem může být příprava methylchloridu radikálovou reakcí methanu s chlorem (1).



Průběh reakce vyžaduje rozštěpení dvou vazeb (C—H a Cl—Cl), a také vznik dvou vazeb nových (C—Cl a H—Cl). Již z této skutečnosti je vidět, že reakce musí probíhat v několika stupních. Zahájit ji lze fotochemickým štěpením vazby Cl—Cl (1a) a vznikem radikálů Cl·



Z přehledu dílčích, tzv. elementárních reakcí můžeme vidět, že v některých krocích dochází pouze ke štěpení vazby (1a), v některých krocích vazba vzniká (1d, 1e) a v některých krocích jedna vazba zaniká a jiná současně vzniká (1b, 1c). Je nutno upozornit, že v reakční směsi probíhají i další vzájemné reakce radikálů a směs produktů je mnohem složitější, přičemž může obsahovat molekuly složitějších uhlovodíků i jejich polychlorovaných derivátů.

Podobným způsobem lze na elementární kroky rozdělit každou složitější chemickou reakci, podstata těchto kroků však zůstává stejná, tzn. dochází k zániku vazby, vzniku vazby nebo k současnému zániku a vzniku vazeb. Vazba může být štěpena dvojím způsobem, v závislosti na tom, jak se dělí vazebné elektrony mezi původně vázané atomy. Při **homolytickém štěpení** se elektronový pár dělí mezi atomy rovnoměrně a produktem štěpení jsou radikály, reaktivní částice s nepárovými elektrony (2). Při **heterolytickém štěpení** si oba vazebné elektrony odnáší jeden z atomů, vzniká tedy iontový pár (3).

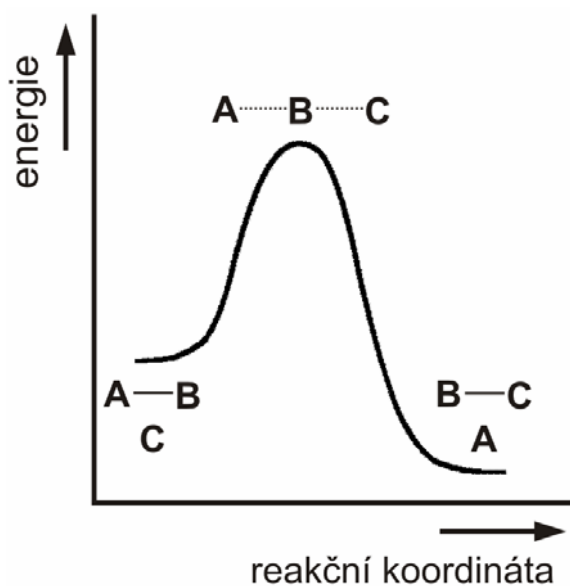


Celkový reakční mechanismus je sledem elementárních kroků. Zpravidla je reprezentován takzvanou **reakční koordinátou**, geometrickou veličinou vystihující charakter a míru změn ve vzájemném uspořádání atomů v reagujícím systému. Reakční koordináta může být vyjádřena například měnící se délkou chemické vazby, velikostí vazebného úhlu, v případně složitějších molekul a reakcí potom různými kombinacemi těchto parametrů. Jak uvidíme posléze, v chemii jsou velmi důležité

energetické změny, ke kterým v průběhu cesty podél reakční koordináty dochází, tak jak naznačuje Obr. 1 pro hypotetickou reakci (4).



Tato reakce může být reprezentována pouze jedním reakčním krokem, který zahrnuje štěpení vazby A—B doprovázené současným vznikem vazby B—C. Základními geometrickými změnami jsou prodlužující se vzdálenost mezi atomy A, B, a zkracující se vzdálenost mezi atomy B a C. Reaktanty AB a C na jedné straně reakční koordináty a produkty BC a A na straně druhé odděluje určitá energetická bariéra, jak ukazuje graf na Obr. 1. Pro zdárný průběh chemické reakce je tedy potřeba dodat určité množství energie. Ta je v případě naší hypotetické reakce nezbytná především pro disociaci vazby A—B v molekule reaktantu. Detaily energetických změn doprovázejících chemické reakce budou podrobněji diskutovány v následujících kapitolách.

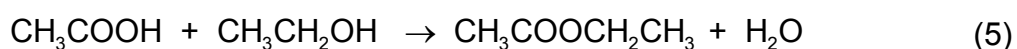


Obr. 1: Závislost energie na reakční koordinátě.

Rozsah chemické reakce reprezentuje míru, do jaké se výchozí látky mění na produkty. Proběhne-li reakce „zcela“, nezůstane po jejím skončení v reakční soustavě žádné zjištělé množství výchozích látek. Naopak, reakce vůbec neproběhla v případě, že nejsou nalezeny žádné stopy produktů. Tato zjištění jsou

v chemii, a nejen v ní, závislá na citlivosti metod použitých pro stanovení jednotlivých komponent reakčního systému. Na základě dosavadních experimentálních pozorování i velmi přesných teoretických výpočtů lze tvrdit, že žádná chemická reakce reálně neprobíhá úplně, tedy přeměna reaktantů na produkty proběhne jen z menší či větší části. Přesto je vhodné chemické reakce z hlediska jejich výsledku dělit na ty, které

- neprobíhají (takřka) „vůbec“, například rozpouštění zlata ve vodě
- probíhají v omezeném rozsahu, např. reakce kyseliny octové s ethanolem (5)
- probíhají (takřka) „úplně“, například hoření vodíku (6).



Základním přístupem pro analýzu mechanismu, kterým reakce probíhá, je sledování rychlosti s jakou chemická reakce probíhá. Oborem, který se touto problematikou zabývá, je **chemická kinetika**. Principem měření reakční rychlosti je sledování změn koncentrací reagujících látek v čase, a také v závislosti na dalších fyzikálních podmínkách, například teplotě, tlaku, rozpouštědle, a podobně. Sledováním složení reakční směsi také můžeme zjistit přítomné meziproducty složitějších reakcí, a tak získat informace o jednotlivých krocích takovýchto reakcí.

Rozsah reakce je určen rozdělením energie mezi reaktanty a reakční produkty, což se projeví rozdílnou mírou zastoupení obou skupin v systému. Posuzováním rozsahu chemických reakcí se zabývá **chemická termodynamika**. Základní vyjádření rozsahu reakce je dáno zastoupením jednotlivých složek (výchozích látek i produktů) v reakční směsi poté, co je reakce ukončena a ustaví se takzvaná **chemická rovnováha**. Ta bude diskutována v textu později, ale již teď můžeme říci, že se jedná o stav, kdy již v reakční směsi na pohled neprobíhají žádné změny.

Přestože jsou rychlost chemických reakcí i chemická rovnováha experimentálně velmi dobře měřitelné, nelze mezi nimi nalézt vztah, který by je jednoznačně spojoval. Směs kyslíku s vodíkem při běžných laboratorních podmínkách na první pohled žádné chemické reakci nepodléhá. Reakce ve směsi fluoru s vodíkem (7), naopak proběhne i bez vnějšího impulsu prakticky okamžitě a velmi bouřlivě (a to již při teplotách nižších než $-250 \text{ }^\circ\text{C}$).



Velmi rychle proběhne také rozpouštění oxidu uhličitého ve vodě. Jak ale můžeme pozorovat třeba doma při výrobě sifonu, oxidu uhličitého se ve vodě rozpustí vždy jen poměrně malá část a reakce tedy má malý rozsah.

Nízký rozsah reakce a neochota výchozích látek reagovat ale mohou být pouze zdánlivé, způsobené nízkou reakční rychlostí. Vodík se s kyslíkem sloučí na molekuly vody takřka zcela i při laboratorní teplotě, proces však bude velmi zdlouhavý. Pokud dostatečně zvýšíme teplotu směsi vodíku a kyslíku, např. zapálením jiskrou elektrického výboje, bude mít reakce stejně bouřlivý průběh jako reakce směsi vodíku a fluoru. Naopak, oxidu uhličitého se nám ve vodě podaří za laboratorních podmínek rozpustit vždy jen velmi omezené množství.

Energetikou chemických přeměn, jak z pohledu reakční rychlosti, tak i z pohledu chemické rovnováhy, se budou podrobněji zabývat následující kapitoly.

3 Rychlost chemických reakcí

Rychlost chemické reakce, tedy rychlost s jakou se reaktanty mění na produkty, lze obecně postihnout sledováním změn koncentrace jednotlivých komponent reakčního systému. Rychlost reakce vyjádřené rovnicí (8) můžeme vyjádřit souborem vztahů (9)



$$v = -\frac{1}{a} \cdot \frac{\Delta c(\text{A})}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{\Delta c(\text{B})}{\Delta t} \quad (9)$$

$$v = +\frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta c(\text{C})}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \cdot \frac{\Delta c(\text{D})}{\Delta t}$$

kde $c(\text{A}) - c(\text{D})$ jsou molární koncentrace jednotlivých reaktantů a produktů; $a - d$ jsou jejich stechiometrické koeficienty; t je čas. Znaménko v jednotlivých vztazích odráží skutečnost, že koncentrace některých látek (reaktantů) v reakční směsi v průběhu reakce klesá, koncentrace jiných (produktů) naopak narůstá. Experimentální sledování reakčního procesu nám ovšem ukáže, že rychlost reakce je zpravidla závislá na koncentraci jedné či více složek reakčního systému, což lze vyjádřit vztahem uvedeným v rovnici (10).

$$v = k[A]^x [B]^y \dots \quad (10)$$

Konstanta k v tomto vztahu je tzv. rychlostní konstantou. Exponenty x , y , ... udávají tzv. řád reakce pro jednotlivé látky reakčního děje a určují míru vlivu koncentrací příslušných látek na reakční rychlost.

Tato experimentálně zjištěná kinetická rovnice nám na základě pozorovaných makroskopických údajů umožňuje návrh mechanismu procesů, které probíhají na molekulární úrovni. Jedná se ale o velmi složitou proceduru a reakčních cest vyhovujících experimentálně zjištěným kinetickým údajům samozřejmě může být více. Dokonce si ani nemůžeme být zcela jisti, že se nám podařilo najít všechna vhodná řešení. Rozhodně ale můžeme určit směry, kterými chemická reakce neprobíhá.

Studium reakčních cest ale není omezeno jen na kinetická měření a sledování koncentračních změn. Moderní metody fyzikálně-chemické analýzy dnes dokáží detekovat velmi malá množství látek, a také tyto látky identifikovat. Navíc pracují velmi rychle, což znamená, že umí zachytit přítomnost látek vyskytujících se v reakční směsi jen po velmi krátkou dobu. Návrh reakčního mechanismu tak může využít například informací o přítomnosti meziproductů složitějších reakcí, třeba radikálových částic. Než se ale pustíme do diskuze těchto možností, podívejme se, proč vlastně různé reakce probíhají s různou rychlostí a proč může být rychlost reakce výrazně ovlivněna celou řadou faktorů fyzikálního i chemického charakteru.

3. 1. Teorie reakční rychlosti

Experimentální pozorování zmíněná v předchozí kapitole naznačují, že molekuly se před uskutečněním jejich společné chemické přeměny musí potkat, nebo lépe řečeno srazit. Vzhledem k obrovskému počtu molekul i relativně značné hustotě jejich výskytu v prostoru chemického děje a to i v plynné fázi (například 1 dm³ vzduchu obsahuje za běžných podmínek řádově 10²² molekul N₂ + O₂ + CO₂ + H₂O + Ar + stopy dalších plynů) můžeme předpokládat, že ke srážkám mezi molekulami dochází opravdu velmi často. Z tohoto pohledu by tedy průběh všech chemických reakcí měl být velmi rychlý, a všechny reakce by se také měly chovat dosti podobně. I na základě pouhého pozorování běžných chemických reakcí okolo nás, i příkladů výše uvedených můžeme usoudit, že tomu tak vždy není. Samotná

srážka molekul tedy zřejmě není jediným faktorem nezbytným pro uskutečnění chemické přeměny. Na druhou stranu, maximální rychlost, s níž může chemická reakce proběhnout, bude zcela určitě limitována počtem uskutečnitelných molekulárních srážek.

Příčiny rozdílné kinetiky různých reakcí se z pohledu molekulárních srážek snažila objasnit **srážková teorie**. Ta vychází z představy, že chemická reakce je podmíněna nejen prostou srážkou molekul, tyto molekuly musí navíc mít dostatečnou energii (kinetickou), a v řadě případů také musí být vhodně „předuspořádaný“. Jinak řečeno, molekuly před vlastní reakcí vyžadují jakousi komplexnější aktivaci. Závislost rychlostní konstanty (a reakční rychlosti) na teplotě vystihuje rovnice (11), která bývá nazývána rovnicí Arrheniovou,

$$k = PZe^{-\frac{E_a}{RT}} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (11)$$

kde parametr **Z** udává počet srážek reagujících molekul v jednotkové koncentraci za jednotku času,

parametr **P** je faktor určující pravděpodobnost, že při srážce reakce proběhne,

E_a je Arrheniova aktivační energie,

R molární plynová konstanta,

T termodynamická teplota,

A je tzv. frekvenční faktor zahrnující veličiny **Z** a **P**.

Pro zdárný průběh chemické reakce se tedy molekuly musí srazit s nějakou minimální intenzitou, což zajistí jejich dostatečná kinetická energie. Parametr **P** ale naznačuje, že rychlost chemické reakce také bude nějakým způsobem záviset na struktuře reagujících molekul i jejich vzájemném uspořádání při nastalé srážce.

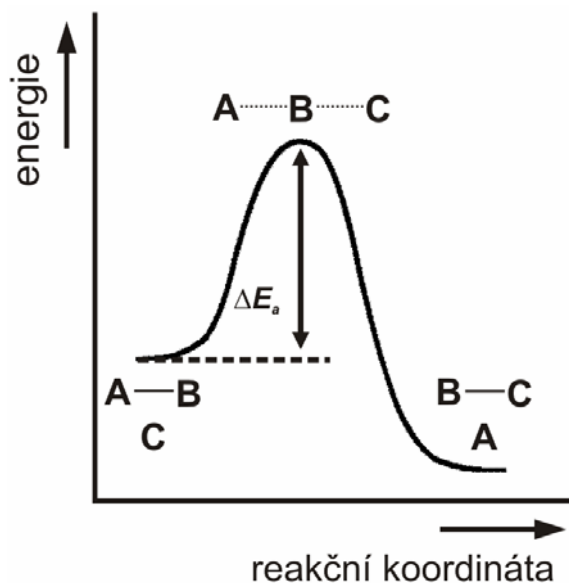
3.2. Tranzitní stav reakce

Moderní teorie chemické rychlosti předpokládá existenci takzvaných aktivovaných komplexů (tranzitních stavů). V průběhu chemické reakce se především mění vzájemné uspořádání atomů v prostoru a způsob jakým jsou tyto atomy vzájemně pospojovány chemickými vazbami. Reakční koordinátu můžeme vnímat jako soubor stavů reprezentujících postupnou geometrickou přeměnu reaktantů na produkty. Každému z těchto geometrických stavů také přísluší energie.

Přiblížíme-li si situaci pohledem na reakci (4), dochází k postupnému prodlužování vzdálenosti mezi atomy A a B a zkracování vzdálenosti mezi atomy B a C.

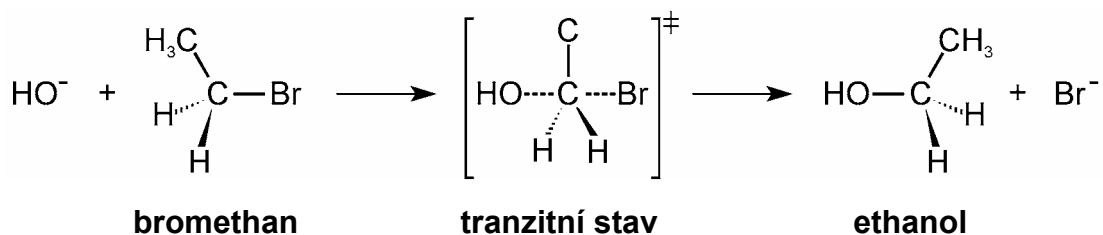


Tato změna je doprovázena nárůstem energie (Obr. 2). V určitém okamžiku je vzdálenost mezi atomy A a B natolik velká, že její další prodloužení povede k zániku vazby, která je spojovala. Současně se ovšem vzdálenost atomů B a C zkrátí natolik, že jejich dalším přiblížením může vzniknout vazba mezi těmito atomy. Této situaci na celé reakční cestě odpovídá jediný útvar $A \cdots B \cdots C$, což je již zmíněný **tranzitní stav**. Jeho energie je v porovnání s ostatními útvary vytvářenými na cestě od reaktantů k produktům nejvyšší, a na křivce v Obr. 2 reprezentuje maximum. Má-li chemická reakce daným způsobem proběhnout, musí být tranzitní stav vytvořen. Energetický rozdíl mezi reaktanty a tranzitním stavem ΔE_a , tzn. energie nezbytná na vytvoření tranzitního stavu je tedy zároveň minimálním množstvím energie, které musíme dodat, aby byla chemická reakce realizovatelná. Tuto energii, kterou vlastně již známe z rovnice (11) nazýváme **energií aktivační**.



Obr. 2: Závislost energie na reakční koordinátě a tranzitní stav reakce.

Reálným příkladem takového děje je reakce bromethanu s hydroxidovým aniontem probíhající mechanismem bimolekulární substituce S_N2 (Obr. 3). Tato reakce probíhá v jediném kroku, kdy se tvorby aktivovaného komplexu musí účastnit obě výchozí částice, tedy molekula bromethanu i hydroxidový anion.



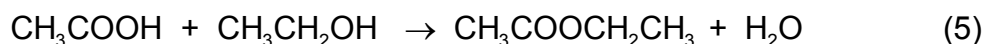
Obr. 3: Substituce bimolekulární a její tranzitní stav.

Důležitou vlastností tranzitního stavu je také to, že pravděpodobnost jeho rozpadu na produkty je stejně velká jako pravděpodobnost toho, že jeho rozpad povede zpět k výchozím látkám. Velikost aktivační energie má přímý vliv na velikost rychlostní konstanty, a tedy i na vlastní rychlost chemické reakce. To je také zřejmé z rovnic (9 -11).

Reakce vodíku s fluorem je tedy spojena s velmi nízkou aktivační bariérou, která může být překonána kinetickou energií molekul již při velmi nízkých teplotách. Reakce vodíku s kyslíkem naopak potřebuje pro vytvoření tranzitního stavu energii podstatně vyšší, značně převyšující kinetickou energii molekul při laboratorních podmínkách. Dodáme-li ale potřebné množství energie, reakce proběhne velmi rychle.

4 Rovnováha chemických reakcí

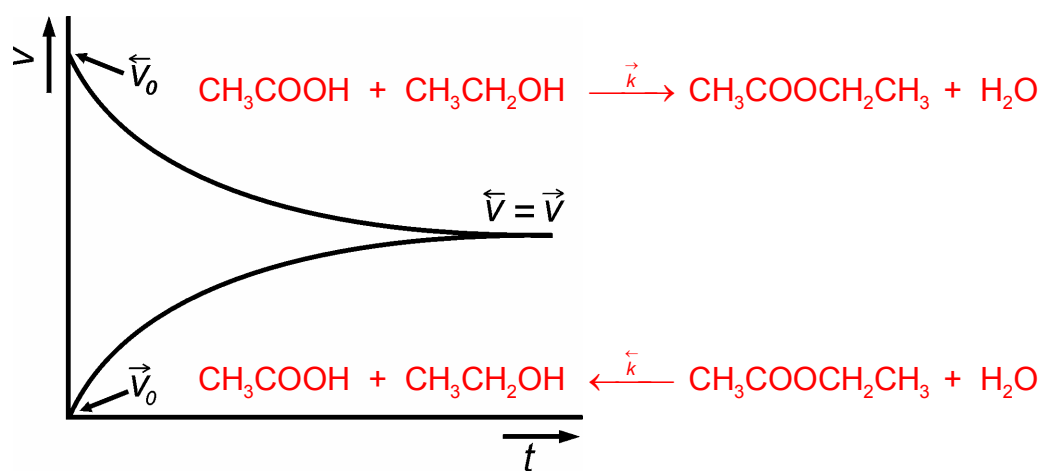
Rozsah, v jakém se reaktanty přemění na produkty, je spojen s chemickou rovnováhou. Aby reakce mohla vůbec proběhnout, musí se molekuly reaktantů potkat, pro vytvoření aktivovaného komplexu být vhodně orientované a musí mít dostatečnou energii. V případě esterifikace uvedené již dříve rovnicí (5) se tak, pomineme-li detaily reakčního mechanismu, musí srazit molekula kyseliny octové s molekulou ethanolu.



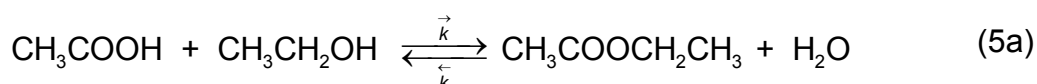
Zpočátku vznikne pouze několik molekul produktů, tedy ethylesteru kyseliny octové a vody, jejich koncentrace v čase však poroste. S tím, jak bude jejich koncentrace narůstat, bude vzrůstat pravděpodobnost, že se potkají molekula esteru s molekulou vody, a při jejich vhodné orientaci a dostatečné energii budou schopny

vytvořit aktivovaný komplex nezbytný pro vznik molekul kyseliny octové a ethanolu. Pravděpodobnost této zpětné reakce poroste s koncentrací molekul obou produktů v reakčním systému. Na druhou stranu bude klesat pravděpodobnost srážek mezi molekulami kyseliny a alkoholu, protože jejich koncentrace v reakční směsi oproti počátku postupně klesá.

Ve výsledku tedy bude rychlost tvorby esteru a vody v čase klesat s klesající koncentrací výchozích látek. Rychlost reakce esteru s vodou se bude naopak s jejich rostoucí koncentrací zvyšovat. Situaci názorně vystihuje Obr. 4. Jakmile dojde k tomuto vyrovnání rychlostí obou reakcí, nebude již docházet k žádným dalším změnám v koncentracích reagujících látek v čase. Ethylester a voda se budou tvořit stejnou rychlostí \vec{v} , jako budou reagovat zpět na kyselinu octovou a ethanol \vec{v} . Koncentrace všech látek se stanou na čase nezávislými konstantami, a chemický systém dosáhl chemické rovnováhy. Jak je ale zřejmé, jednotlivé dílčí reakce probíhají i nadále, jen se stejnou rychlostí. Tento stav se nazývá **dynamická rovnováha** a popsat ho můžeme rovnicí (5a), kde tuto skutečnost vystihuje protisměrná šipka.



Obr. 4: Závislost rychlosti přeměny reaktantů na produkty a rychlosti reakce na čase



Rovnováhu ustavenou v chemickém systému tedy lze charakterizovat složením tohoto systému. Polohu chemické rovnováhy pak kvantifikuje konstanta, nazývaná **rovnovážnou konstantou**. Její tvar pro námi zvolenou esterifikaci je uveden rovnicí (12), kde výrazy v hranatých závorkách reprezentují rovnovážné koncentrace jednotlivých látek. Protože jsou ve stavu chemické rovnováhy rychlosti reakcí v obou

směrech stejné, je rovnovážná konstanta také rovna poměru rychlostních konstant obou reakcí (12).

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]} = \frac{\vec{k}}{\overset{\leftarrow}{k}} \quad (12)$$

Protože je rovnováha dána vztahem rovnovážných koncentrací látek platí, že pozměněním koncentrace kterékoliv z těchto látek dojde k porušení ustavené dynamické rovnováhy. To je způsobeno tím, že reakce látek, jejichž koncentrace byla zvýšena, se stanou pravděpodobnějšími a vzroste jejich rychlost. To následně povede k poklesu koncentrace látky přidané i látek, které s ní reagují. Současně samozřejmě budou narůstat koncentrace produktů a bude se zvyšovat rychlost jejich přeměny zpět na reaktanty. Po čase se tedy znovu ustaví dynamický rovnovážný stav. Od rovnovážného stavu před přidáním látky se bude lišit vyšší rychlostí obou protisměrných reakcí. Hodnota poměru rychlostních konstant, a tedy i hodnota rovnovážné konstanty, zůstanou nezměněny. Podobný dopad bude mít také odebrání některé z látek s tím rozdílem, že rovnovážný stav bude znovu nastolen zpomalením všech probíhajících reakcí.

Protože je rychlost chemických reakcí obecně závislá na teplotě, bude mít teplota vliv i na rychlost protisměrných reakcí probíhajících v systémech s ustavenou rovnováhou. Změnou teploty tak může být ovlivněn i rovnovážný stav. Vyjdeme-li z rovnice (11), můžeme uvažovat vztah (13).

$$K = \frac{\vec{k}}{\overset{\leftarrow}{k}} = \frac{A_{(\rightarrow)} e^{-\frac{\Delta E_{a(\rightarrow)}}{RT}}}{A_{(\leftarrow)} e^{-\frac{\Delta E_{a(\leftarrow)}}{RT}}} = A_{(\rightleftharpoons)} e^{-\frac{(\Delta E_{a(\rightarrow)} - \Delta E_{a(\leftarrow)})}{RT}} \quad (13)$$

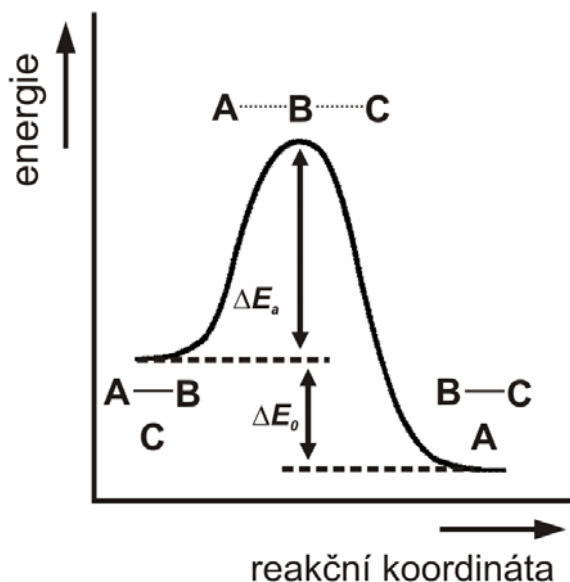
Aktivační energie obou reakcí budou dány energetickým rozdílem mezi tranzitním stavem a výchozími látkami, a tranzitním stavem a produkty dle vztahů (14) a (15), kde E_{TS} , E_{VL} a E_P jsou energie tranzitního stavu, výchozích látek a produktů. Rozdíl mezi aktivační energií reakce přímé a aktivační energií reakce zpětné je tedy roven rozdílu mezi energiemi reaktantů a produktů. Po dosazení vztahů (14) a (15) do vztahu (13) získáme rovnici (16), ze které vyplývá, že rovnovážná konstanta, a tedy i rovnovážný stav, nijakým způsobem nezávisí na velikosti aktivačních bariér pro reakce v obou směrech.

$$\Delta E_{(\rightarrow)} = E_{TS} - E_{VL} \quad (14)$$

$$\Delta E_{(\leftarrow)} = E_{TS} - E_P \quad (15)$$

$$K = A_{(\rightleftharpoons)} e^{-\frac{(\Delta E_{a(\rightarrow)} - \Delta E_{a(\leftarrow)})}{RT}} = A_{(\rightleftharpoons)} e^{-\frac{((E_{TS} - E_{VL}) - (E_{TS} - E_P))}{RT}} = A_{(\rightleftharpoons)} e^{-\frac{(E_P - E_{VL})}{RT}} = A_{(\rightleftharpoons)} e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}} \quad (16)$$

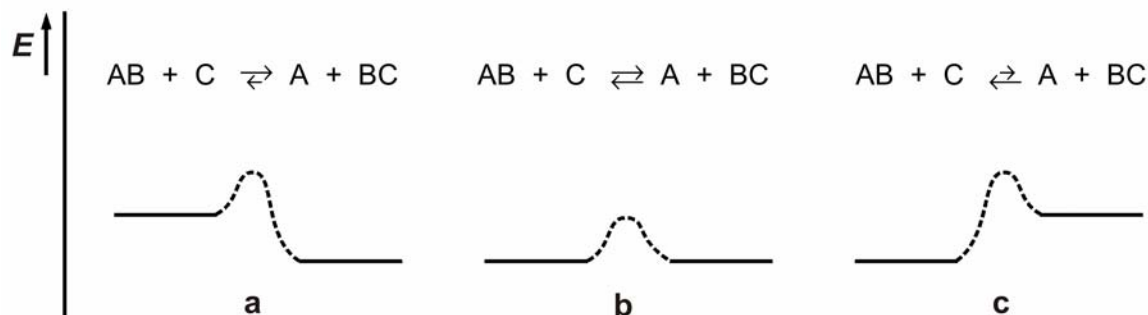
Důležitým závěrem je také skutečnost, že rovnovážná konstanta je závislá nejen na teplotě, ale také na celkové energetické změně ΔE_0 , která je s reakcí spojená. Její velikost nám přiblíží Obr. 5.



Obr. 5: Závislost energie na reakční koordinátě a celková energie reakce.

Celková energetická změna ΔE_0 , která reakci doprovází je také příčinou toho, že některé reakce probíhají „zcela“, některé částečně a některé „vůbec“. V prvním případě, naznačeném na Obr. 6a, je celková energie výchozích látek výrazně vyšší než celková energie produktů. Protože všechny fyzikální systémy mají tendenci svou energii snižovat, mají-li k tomu možnost, bude rovnováha v této reakční soustavě posunuta ve prospěch produktů BC a A, kterých v rovnovážné směsi nalezneme výrazný přebytek. Energetický rozdíl mezi produkty a reaktanty se při reakci uvolní, částečně ve formě tepla, a mluvíme o reakcích exotermických nebo obecně exoergických. Příkladem této reakce může být už zmíněná reakce vodíku s fluorem. Druhý hraniční případ reprezentuje Obr. 6c. V tomto případě jsou na tom energeticky lépe výchozí látky, reakce nebude samovolně probíhat, a v rovnovážné směsi budou zastoupeny převážně výchozí látky AB a C. Budeme-li chtít získat produkty, musíme dodat energii pokrývající energetický rozdíl mezi reaktanty a produkty. Jedná se o **reakce endotermické** nebo obecně **endoergické**. Takovouto reakcí bude například syntéza glukózy z vody a oxidu uhličitého. Ta probíhá v rámci fotosyntetické reakce v zelených rostlinách, a potřebná energie je získávána za slunečního záření. Obr. 6b naznačuje situaci, kdy se reaktanty a produkty energeticky prakticky neliší. V reakční

soustavě se ustálí rovnovážný stav, ve kterém budou všechny složky zastoupeny přibližně podobně. Příkladem reakce opět může být esterifikační reakce kyseliny octové a ethanolu.



Obr. 6: Energetický průběh chemických reakcí a jejich rovnovážný stav.

Závěrem je potřeba říci, že i reakce typu 6a nemusejí zdánlivě probíhat samovolně, protože jejich tranzitní stav má vysokou energii. V takovém případě, například při reakci vodíku s kyslíkem, je potřeba reakci iniciovat dodáním dostatečného množství energie na překonání aktivační bariéry.

5 Přehled použité literatury

1. Vacík J.: Obecná chemie. SPN, Praha 2000.
2. Vacík J. a kol.: Přehled středoškolské chemie. SPN, Praha 1993.
3. Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: Obecná a anorganická chemie, SNTL/ALFA1985.
4. Fischer O. a kol.: Fyzikální chemie. SPN, Praha 1983.
5. Panchartek J., Štěrba V., Večeřa M.: Reakční mechanismy v organické chemii. SNTL, Praha 1981.
6. Campbell J. A.: Proč probíhají chemické reakce? SNTL, Praha 1974.

CHEMICKÉ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

**Text zpracovali: Doc. RNDr. Zdeněk Šindelář, CSc.
Doc. RNDr. Marta Klečková, CSc.**

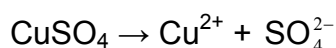
Obsah

- 1 Úvod do problematiky chemických zdrojů elektrické energie
Základní pojmy
- 2 Primární články (baterie)
 - 2.1 Suchý článek (Leclancheův)
 - 2.2 Alkalický manganový článek
 - 2.3. Rtuťový článek Hg-Zn
- 3 Sekundární články (akumulátory)
 - 3.1 Olověný akumulátor
 - 3.2 NiMH akumulátor
 - 3.3 Ni-Cd akumulátor
 - 3.4 Li-ion akumulátory
 - 3.5 Články na bázi Zn-vzduch (kyslík)
- 4 Palivové články
 - 4.1 Základní pojmy a rozdělení palivových článků
 - 4.2 Palivový článek vodík - kyslík
- 5 Přehled použité literatury a internetových odkazů

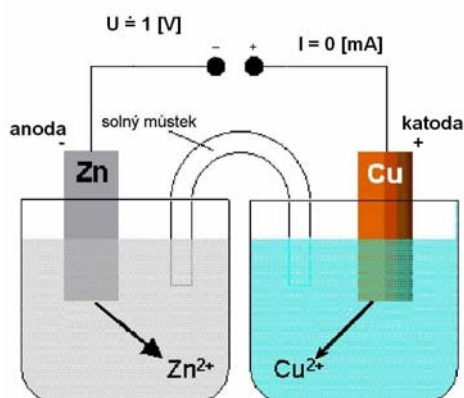
1 Úvod do problematiky chemických zdrojů elektrické energie

1.1 Základní pojmy

Procesy, probíhajícími na **rozhraní** mezi **elektrodou** a **elektrolytem**, se zabývá elektrochemie [1]. **Elektrodou** je zpravidla **vodič 1. druhu** (kov – např. měď, zinek, rtuť, železo, nikl, chrom, platina, ale i uhlík ve formě grafitu). Elektrolytem je roztok nebo i tavenina látky, která má schopnost disociovat na volné ionty, například vodný roztok síranu měďnatého, tavenina chloridu sodného. **Elektrolyty** jsou rovněž vodiči elektrického proudu a označujeme je jako **vodiče 2. druhu**. Elektrolytickou disociaci (rozpad látky na ionty například ve vodném roztoku) zapíšeme rovnicí:



Schopnost látek disociovat v roztoku popisujeme pojmem **síla elektrolytu**. V případě síranu měďnatého se jedná o silný elektrolyt, tedy prakticky všechny rozpuštěný síran měďnatý je ve vodném roztoku disociován na ionty, které jsou tak od sebe odděleny a jsou obklopeny molekulami rozpouštědla, v našem případě vody.



Obr. 1 Danielův galvanický článek v bezproudovém stavu [2]

Danielův článek (Obr. 1) je sestaven ze dvou **poločlánků** tvořených kovovými elektrodami (Zn, Cu) umístěnými do roztoku soli odpovídajícího kationtu o známé koncentraci. Tyto poločlánky, jsou vodivě propojeny např. vodičem 2. třídy a tvoří tak společně **galvanický článek**. Vodič 2. třídy můžeme realizovat i tzv. solným můstkem, obsahujícím zpravidla roztok draselné soli s aniontem shodným v roztocích poločlánků. Roztok této soli je v U-trubici, spojující vodivě elektrolyty

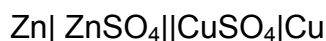
v poločláncích. Trubice je na obou koncích opatřena fritou silně omezující mísení jejího obsahu s roztoky elektrolytu, ale hlavním účelem solného můstku je potlačit difúzní potenciál.

Difúzní potenciál vzniká na rozhraní dvou elektrolytů oddělených diafragmou. Jeho příčinou je rozdílná rychlost difúze iontů elektrolytu do míst s nižší koncentrací, protože každý druh iontů má svoje difúzní parametry. Solný můstek tento potenciál silně eliminuje (viz dále).

Schematický zápis galvanického článku se řídí několika základními pravidly:

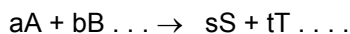
1. anoda je vždy vlevo (nábojové značení není povinné)
2. fázové rozhraní (kov - elektrolyt) označuje svislá čára
3. solný můstek označujeme dvojitou svislou čarou

Připomeňme, že **anoda** je vždy elektroda, na které dochází k **oxidaci**, a **katoda** je vždy elektroda, na které dochází k **redukci** [1].



Vložíme-li kovovou elektrodu do roztoku její soli, část kovu přechází do roztoku v podobě kationtu kovu, přičemž elektrony zůstanou v kovové elektrodě. Protože tento přechod iontů do roztoku je závislý na materiálu elektrody, různé kovy dosáhnou rovnovážného stavu po přechodu rozdílného množství kovu do roztoku. Vznikne tak rozdíl v elektrických potenciálech elektrod, který se projeví jako elektromotorické napětí. Protože zinku v našem případě přejde do roztoku více, bude zinková elektroda zápornější (bude obsahovat více elektronů) než elektroda měděná. Tento rovnovážný stav popisuje tzv. **Nernstova (Nernst - Petersova) rovnice**.^{*)}

^{*)} Nernstova rovnice popisuje elektromotorické napětí galvanického článku, ve kterém probíhá chemická reakce:



potom

$$E = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_S^s \cdot a_T^t \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \dots}$$

kde E_0 - standardní elektrochemický potenciál, E - napětí, které na galvanickém článku naměříme;
 R - plynová konstanta; F - Faradayova konstanta; z - počet elektronů; T - absolutní teplota

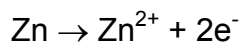
Napětí, které naměříme mezi elektrodami, odpovídá (při jednotkových koncentracích $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mol/dm}^3$) rozdílu jejich **standardních elektrodových potenciálů**, které jsou tabelovány.

V našem případě:

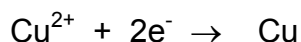
$$E_0(\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ [V]} \quad \text{a} \quad E_0(\text{Cu}^{2+}) = 0,16 \text{ [V]}$$

$$U = 0,16 - (-0,76) = 0,92 \text{ [V]}$$

Nyní propojíme elektrody článku vodičem 1. třídy (např. kovovým drátem). Elektrony se začnou pohybovat ve směru elektrického pole (od záporné ke kladné elektrodě). Jejich úbytek je na anodě doplňován další oxidací zinku:

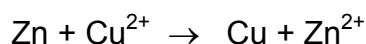


Na katodě dochází k vylučování kovu z roztoku, protože elektrony přicházející od anody vybíjejí měďnaté ionty obsažené v roztoku v okolí katody (redukce):

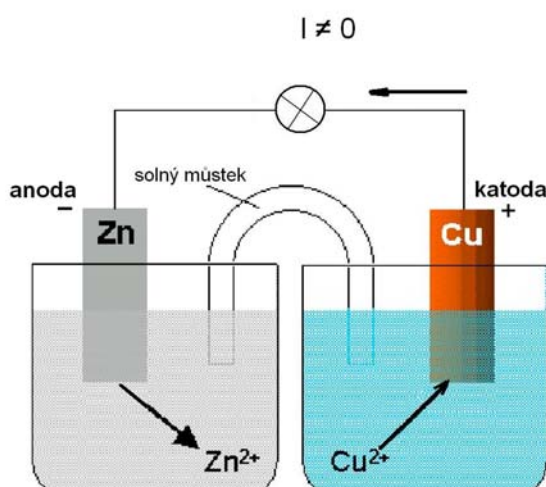


Elektrický obvod je pak uzavřen přes solný můstek. V okolí anody vznikají kladné ionty, a protože roztok se snaží dosáhnout elektroneutality, dochází ke kompenzaci tohoto náboje difúzí aniontů ze solného můstku. Obdobně je úbytek kationtů Cu^{2+} v okolí katody doplňován kationty ze solného můstku.

Celkovou chemickou reakci, probíhající v galvanickém článku zapíšeme:



Proud procházející vodičem spojujícím elektrody, může konat práci, např. rozsvítí žárovku (Obr. 2).^{*)}



Obr. 2 Danielův galvanický článek jako zdroj elektrické energie [2]

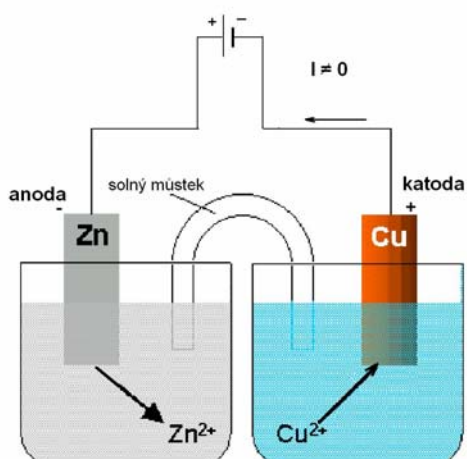
Nejlépe pochopíme chování galvanického článku tak, že na jeho elektrody připojíme vnější elektrický zdroj. Nastane několik možností:

^{*)} Pokud mezi elektrody galvanického článku vložíme spotřebič (např. žárovku) bude článek vykonávat elektrickou práci

$$W_{\text{el}} = zFE_{\text{sv}}$$

z - počet vyměňovaných elektronů, F - Faradayova konstanta, E_{sv} - svorkové napětí na článku, W_{el} - elektrická práce

1. Připojíme zdroj vnějšího napětí **opačné polarity** (Obr. 3):

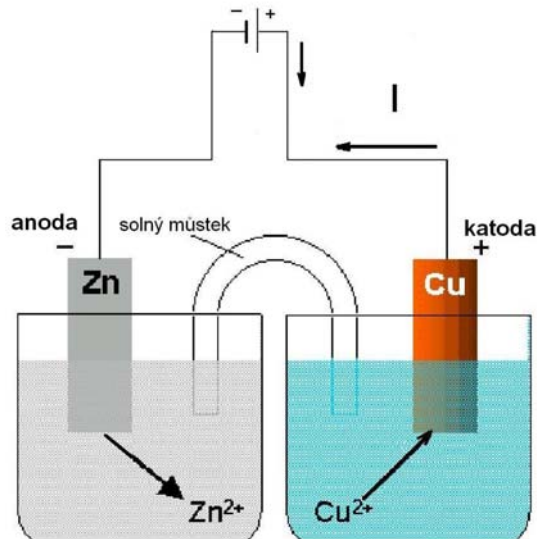


Obr. 3 Danielův galvanický článek připojený k vnějšímu elektrickému zdroji (opačná polarita) [2]

Směr proudu vyjádřený šipkami je opačný, než skutečný proud elektronů. Jde o tzv. konvenčně dohodnutý směr proudu v elektrotechnice. V tomto případě je **směr** elektrického proudu a tím i směr chemických procesů zachován (celková chemická rovnice zůstává v platnosti) vzroste však jejich rychlost. Dojde k rychlému vybití článku a uvolnění značného množství tepla, které může články mechanicky poškodit (uzavřené konstrukce mohou explodovat - v praxi např. špatně připojená nabíječka).

2. Připojíme vnější zdroj se **stejnou polaritou**. Zde bude záležet na velikosti přiloženého napětí.

a) Přiložené napětí je menší než napětí původního galvanického článku (Obr. 4) Výsledný proud je určen rozdílem napětí obou zdrojů (galvanického článku a přiloženého vnějšího zdroje) a součtem vnitřních odporů obou článků. Chemické procesy zůstanou zachovány jako v případě galvanického článku, pracujícího jako zdroj energie, **celkový směr proudu je zachován**, ale zdroje působí **proti sobě**, sníží rychlost děje a **celkový proud klesne**.



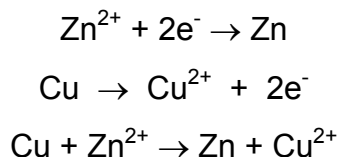
Obr. 4 Danielův galvanický článek

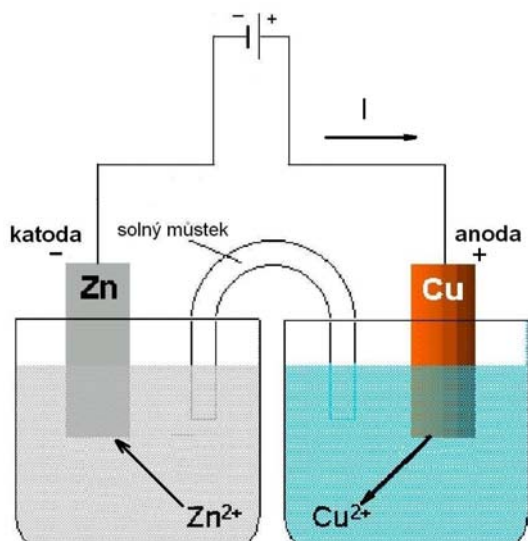
připojený k vnějšímu elektrickému zdroji se stejnou polaritou, s napětím menším, než má galvanický článek [2]

V případě, že bude k článku přiložen vnější zdroj o stejném napětí, jaké je na galvanickém článku, celkový proud bude $I = 0$ stejně jako v případě popsaném na Obr.1 a nastane opět bezproudový stav.

Této skutečnosti lze využít k měření elektromotorického napětí článku. Mezi zdroj a měřený článek zapojíme citlivý galvanoměr a napětí ze zdroje postupně nastavujeme tak, až obvodem neteče žádný elektrický proud. V tom okamžiku napětí odečtené na zdroji odpovídá napětí nezátíženého galvanického článku.

b) Napětí z vnějšího zdroje je větší, než napětí galvanického článku (Obr. 5): Vnucené napětí **obrátil směr proudu** a procesy na elektrodách probíhají opačným směrem.





Obr. 5 Danielův galvanický článek připojený k vnějšímu elektrickému zdroji se stejnou polaritou, s napětím větším, než má galvanický článek [2]

Z hlediska chemického se jedná o pochod, který vede k obnovení výchozího stavu článku, tj. technicky **proces nabíjení**. Zařízení v tomto případě funguje jako elektrolyzátor (elektrochemický článek).

Nelze-li výchozí stav článku elektrolyticky obnovit, jde o **nevratné** procesy, a takové články označujeme jako **primární** (klasické „baterie“). Naopak, články, v nichž probíhající procesy jsou **vrátné**, a jejich stav je možno elektrolyticky obnovit, označujeme jako články **sekundární** (technicky akumulátory).

2 Primární články (baterie)

2.1 Suchý článek (Leclancheův)

Zn-C je nejobvyklejší typ chemického zdroje energie a pochází z roku 1866. Obal článku (záporná elektroda) je vyroben ze zinkového plechu, kladná elektroda je uhlíková a je obalena pastou obsahující MnO_2 , saze a NH_4Cl jako elektrolyt. Napětí článku je kolem 1,5 V (Obr. 6).

Celkový proces probíhající v článku lze popsat rovnicí:

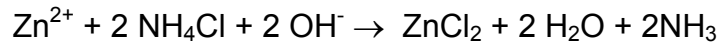


Kladná elektroda: $2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{MnO}(\text{OH}) + 2 \text{OH}^-$

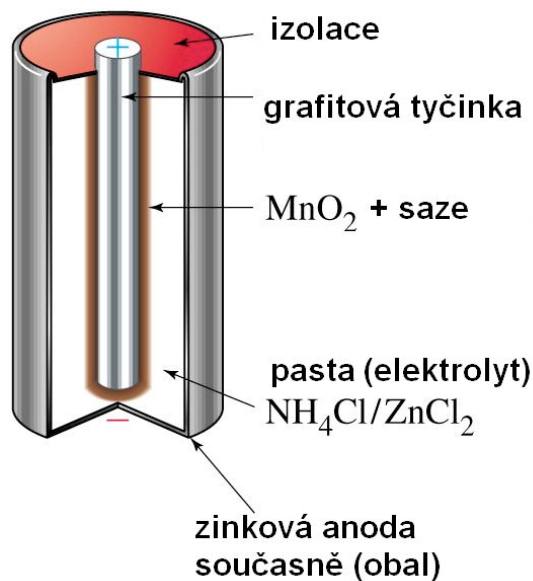
Pozn.: rovnici je možno také chápat tak, že se na elektrodě rozkládá voda na vodík, který redukuje MnO_2 .

Záporná elektroda: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Zinek přechází do elektrolytu oxidačním procesem jako Zn^{2+} , který za přispění NH_4Cl odstraňuje OH^- anionty reakcemi:



Článek funguje do rozpadu obalu (spotřebuje se zinek), nebo vyčerpání MnO_2 .



Obr. 6 Řez klasickým suchým článkem [3]

Výhody

- relativně velká kapacita ve srovnání s ostatními články
- nízká cena
- snadná dostupnost
- podle provedení (tužkové baterie až po velké tzv. monočlánky) vhodný jako zdroj pro malé odběry (kolem 50 mA) po delší časový interval. Pro dosažení většího napětí se často z těchto článků sestavují baterie (např. plochá baterie obsahuje tři články a poskytuje napětí 4,5 V.)

Nevýhody

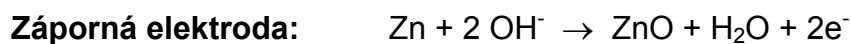
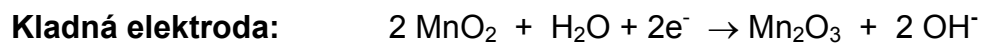
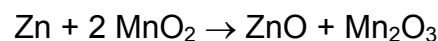
- při porušení obalu je nebezpečí vytečení obsahu článku do zařízení; (dnes je u lepších firem již překonáno)
- ekologické hledisko nevyhází pro tyto články příliš výhodně

- při přetížení se článek zahřeje, ale po relativně rychlém zotavení je zpravidla opět funkční

2.2 Alkalický manganový článek

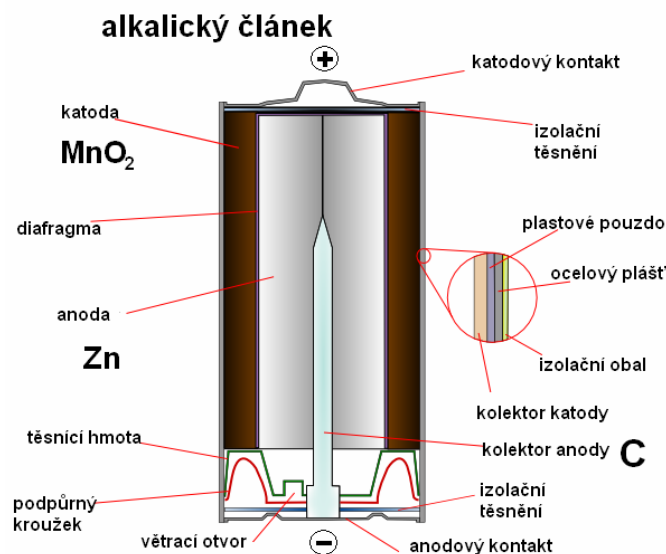
Tento článek (Obr. 7) je alkalickou obdobou suchého článku. Záporná elektroda je tvořena pastou z práškového zinku, KOH jako elektrolyt a kladná elektroda je opět uhlíková (grafit) opatřená pastou MnO_2 . Prostor mezi elektrodami je vyplněn absorbentem napuštěným roztokem elektrolytu. Při vybíjení článku nedochází ke změně oxidačního čísla uhlíku. Napětí článku je $U = 1,5 \text{ V}$.

Proces vybíjení popisuje rovnice:



Pozn.:

V alkalickém prostředí zřejmě ZnO zreaguje na tetrahydroxozinečnan.



Obr. 7 Řez alkalickým manganovým článkem [4]

Vlastnosti:

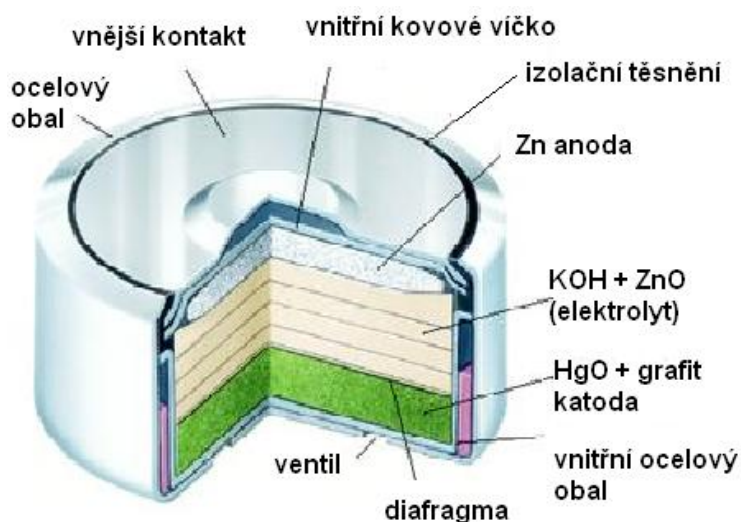
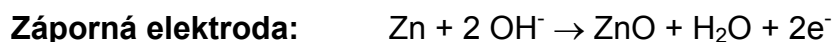
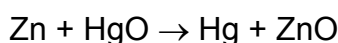
- má při stejném pracovním napětí, vyšší užitnou hodnotu, než článek Leclancheův (větší kapacita, odolnost vůči přetížení, vyšší proudová zátěž)
- vyšší cena
- přibližně stejná ekologická rizika

2.3 Rtuťový článek Hg-Zn

Tento primární článek (Obr. 8) našel pro svoje vlastnosti využití pro pohon malých energeticky nenáročných zařízení pro vynikající odolnost vůči samovybíjení. Sloužil donedávna k udržení obsahu paměti v různých elektronických zařízeních i při vypnutí přístroje, v hodinkách, měřicích přístrojích a různých typech elektronických přístrojů s malou spotřebou atp.

Záporná elektroda je tvořena amalgamovaným zinkovým prachem, kladnou elektrodu tvoří oxid rtuťnatý s grafitem, elektrolytem je hydroxid draselný.

Vybíjecí proces popisuje jednoduchá rovnice:



Obr. 8 Řez Hg-Zn článkem [5]

I v tomto případě přechází zinek ve formě tetrahydroxozinečnanu do elektrolytu.

Vlastnosti:

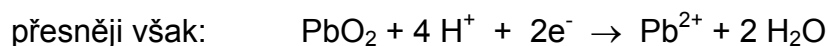
- proti ostatním primárním článkům, představují tyto články patrně největší ekologickou zátěž (Hg)
- napětí na článku je 1,5 V
- jejich největší předností je dlouhá životnost (i několik let), pokud jsou zatěžovány malými proudy nebo nárazově s dlouhými intervaly

3 Sekundární články (akumulátory)

3.1 Olověný akumulátor

Nejběžnějším typem akumulátoru používaným v praxi je olověný akumulátor (Obr. 9). Využití v automobilech – pohotovostní zdroj pro startování spalovacích motorů, zdroj zajišťující chod elektroniky vozu, pohon malých vozítek, další použití jako náhradní nouzový zdroj, např. záložní zdroj UPS aj. Napětí jednoho článku se podle stavu nabití pohybuje kolem 2 V.

Vybíjecí proces lze popsat rovnicemi:

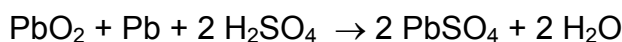


(v prostředí kyseliny sírové se tak vylučuje na elektrodě PbSO_4 při překročení součinu rozpustnosti PbSO_4 – tzv. sulfatace desek).



Zde dochází k převodu materiálu elektrody (olovo) do roztoku podle rovnice; rovněž mohou vzniknout podmínky pro vylučování PbSO_4 .

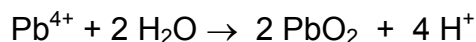
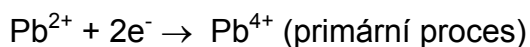
Celkový děj probíhající při **vybití** olověného akumulátoru nejlépe vystihuje rovnice:



Nabíjení:

Kladná elektroda:

Ion Pb^{4+} (vznikající v primární elektrodové reakci) volný neexistuje, s vodou v elektrolytu ihned přejde na PbO_2 (sekundární elektrodová reakce).

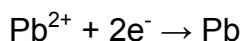


Pochody na této elektrodě při nabíjení pak vystihuje rovnice



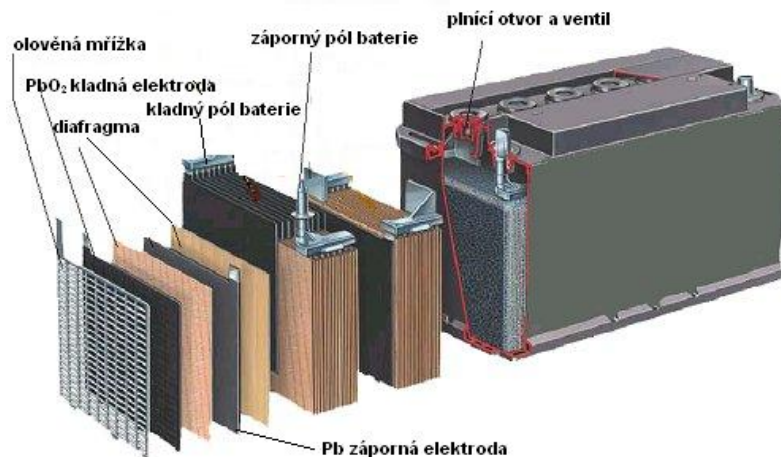
Záporná elektroda:

Zde poskytnou Pb^{2+} ionty přijetím elektronů (uvolněných v předchozím procesu) olovo Pb , které se vyloučí zpět na elektrodě.



Obnovil se tak výchozí stav.

Při dobíjení se sleduje hustota kyseliny sírové. Údaj o hustotě kyseliny je důležitým kritériem pro hodnocení stavu akumulátoru (NELZE dolévat kyselinu, pouze destilovanou vodu!)



Obr. 9 Konstrukce olověného akumulátoru pracujícího s 38% kyselinou sírovou jako elektrolytem [6]

Vlastnosti:

- možnost velké proudové zátěže (malý vnitřní odpor – pozor na zkrat!)
- dostatečně konstantní napětí vzhledem ke kapacitě akumulátoru (např. pro běžný 12 V akumulátor se používá 6 článků zapojených v sérii)
- dobré skladovací vlastnosti
- dobrý poměr mezi cenou a výkonem
- dobrý poměr mezi hmotností a výkonem
- v současnosti lze koupit hermeticky uzavřené konstrukce („bezúdržbové“ aku)

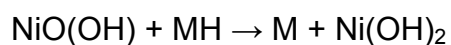
3.2 NiMH akumulátor

Akumulátory NiMH (Obr. 10; MH pochází se spojení „metal hydride“) jsou nejčastější náhradou tzv. suchých zinko-uhlíkových článků (běžných baterií). Výhodou těchto zdrojů je právě možnost obnovit jejich funkčnost nabíjecím procesem v mnoha cyklech, při pomalém poklesu kapacity. Nevýhodou je poměrně vysoká pořizovací cena a nízká hodnota pracovního napětí (1,2 V proti 1,5 V u suchého článku).

Kladnou elektrodu tvoří nikl s Ni(OH)_2 o velkém povrchu. Ten se oxidací (nabíjením) mění na NiO(OH) . Záporná elektroda je tvořena speciální slitinou obsahující i prvky vzácných zemin (M – „Mischmetals“ - Ni, Co, Mn, Al a La, Ce, Nd), schopnou na

velkém povrchu absorbovat značné množství vodíku, jehož zásoba vytvořená při nabíjení je pak při vybíjecím pochodu zdrojem chemické energie.

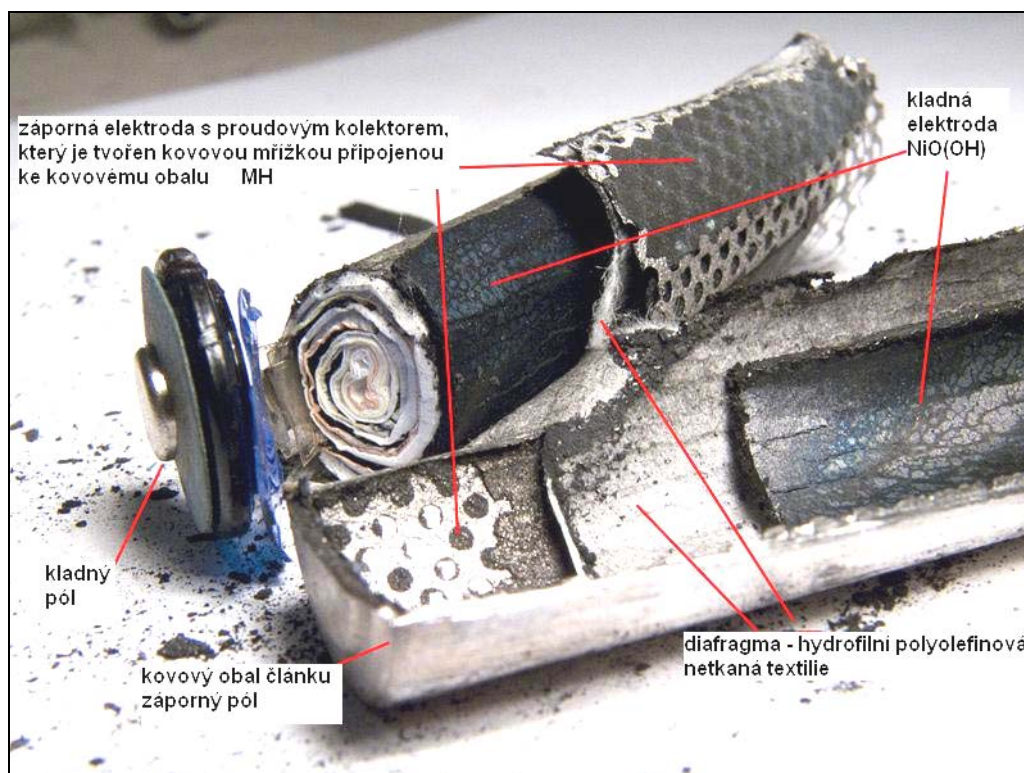
Při vybíjení probíhá proces:



Kladná elektroda: $\text{NiO(OH)} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$

Záporná elektroda: $\text{MH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

Nabíjecí i vybíjecí proces jsou spojeny s vývojem tepla, které je třeba rozptýlit do okolí. Tepelné efekty jsou při nabíjení v inteligentních zařízeních sledovány, protože výrazně ovlivňují elektrické parametry akumulátoru, tedy i informaci o jeho stavu a jeho životnost. Časté silné přehřívání vede ke snížení kapacity akumulátoru. Počet nabíjecích cyklů se pohybuje ve stovkách.

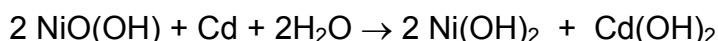


Obr. 10 Pohled do útrob NiMH akumulátoru [7]

3.3 Ni-Cd akumulátor

Jeden z nejrozšířenějších a nejstarších typů akumulátorů. Zápornou elektrodu tvoří kadmium, kladnou mikroporézni níkl s NiO(OH). Elektrolytem je hydroxid draselný.

Vybíjení popisuje celková rovnice:



Kladná elektroda: $2 \text{NiO(OH)} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ni(OH)}_2 + 2 \text{OH}^-$

Záporná elektroda: $\text{Cd} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cd(OH)}_2 + 2\text{e}^-$

Při nabíjení se obrátí směr proudu a popsané elektrodové procesy probíhají obráceně. Konstrukčně se tyto akumulátory podobají akumulátorům NiMH.

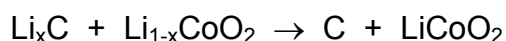
Vlastnosti:

- proti předchozím typům má tento akumulátor výhodu, že je relativně velmi odolný proti přetížení. Je určen pro pohony některých strojů (ruční elektrické vrtačky, šroubováky aj.)
- nevýhodou je malé napětí na jednom článku (1,2 V) a výraznější paměťový efekt (doporučuje se před novým nabitím články zcela vybit)
- ekologicky představují vyřazené akumulátory toho typu velkou zátěž

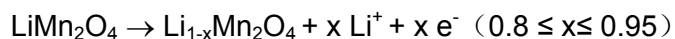
3.4 Li-ion akumulátory

Jsou to moderní typy akumulátorů rozličné konstrukce a různých materiálů elektrod (Obr. 11, 12). Použití nacházejí v mobilních telefonech, v přenosných počítačích, fotoaparátech a různých typech přehrávačů. Nejčastěji jsou jako materiály kladné elektrody používány směsné oxidy kovů (LCO = LiCoO_2 , LMO = LiMn_2O_4 *) aj.). Jako materiál záporné elektrody slouží modifikovaný grafit.

Celkový průběh vybíjecího procesu popisuje rovnice:

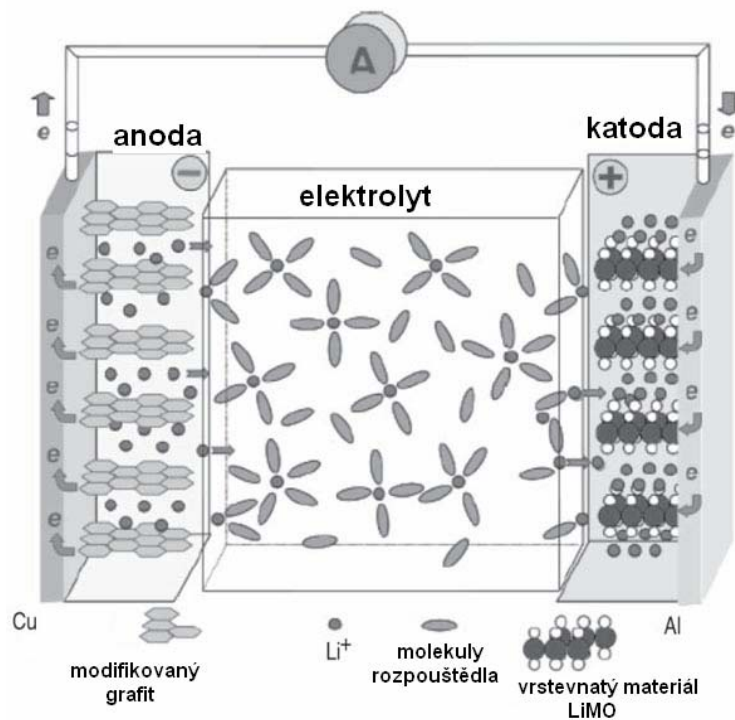


*) LiMn_2O_4 má spinelovou strukturu - smíšený oxidační stav Mn(III,IV) a obsah Li^+ ve struktuře materiálu kolísá podle stupně nabití; proces nabíjení lze zapsat na této elektrodě rovnicí

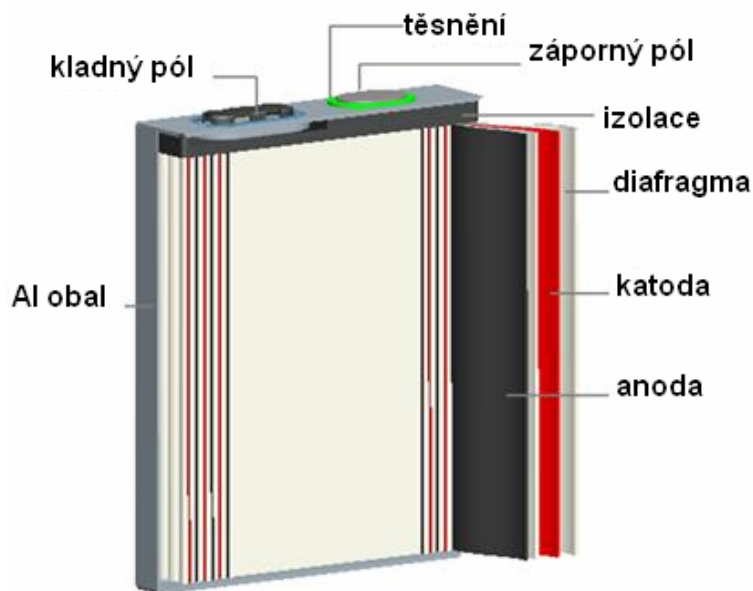


Kladná elektroda: $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x \text{Li}^+ + x \text{e}^- \rightarrow \text{LiCoO}_2$

Záporná elektroda: $\text{Li}_x\text{C} \rightarrow \text{C} + x \text{Li}^+ + x \text{e}^-$



Obr. 11 Procesy probíhající v Li-ion akumulátoru [8,9]



Obr. 12 Vnitřní uspořádání Li-ion článku [8,9]

Při procesu nabíjení se opět obrací polarita elektrod a s ní i směr elektrochemických procesů. Tak je materiál kladné elektrody oxidován a materiál záporné elektrody je redukován. Při tomto ději se na záporné elektrodě vybíjejí

kladné ionty Li^+ a mění se tak na kovové lithium, které je ukládáno mezi vrstvy uhlíku na grafitové elektrodě (Li_xC), odkud je v procesu vybíjení uvolňováno zpět v podobě Li^+ . Úměrně k těmto změnám se mění oxidační číslo, v tomto případě, atomů kobaltu v materiálu kladné elektrody.

Vrstevnatá struktura uhlíku je zde využita k reversibilnímu ukládání lithia vznikajícího v nabíjecím procesu. Sloučeniny tohoto typu se obecně označují jako interkaláty (interkalátové sloučeniny) mohou prakticky plynule měnit stechiometrii, např. s lithiem tvoří grafit tzv. nestechiometrické sloučeniny až o složení C_6Li . Kladná (metal-oxidová) elektroda je tvořena rovněž interkalátovým materiálem, který je složen ze zrn LiCoO_2 , které mají, tedy rovněž jako grafit, vrstevnatou strukturu, ve které se střídají vrstvy atomů kobaltu obklopených atomy kyslíku s vrstvami obsahujícími ionty lithné. Jednotlivá zrna jsou spojena vhodným polymerem v kombinaci s uhlíkovou černí (sazemí).

Děje na takovém typu elektrod probíhají jen s malými strukturálními změnami, což dokladuje životnost těchto článků (3 – 5 let) a počet cyklů vybití-nabití cca 500.

Vlastnosti:

Tyto akumulátory (“dobíjecí baterie”) vyžadují přísný provozní režim a to zejména při nabíjení a nejsou odolné ani vůči zkratu. Velká většina těchto výrobků je vybavena ochrannými obvody, které je chrání před přebíjením i zkratem. Proudový limit je určen maximálním nabíjecím napětím (4,3 V) a ochranné prvky odpojí akumulátor od nabíjecího zdroje při dosažení teploty 90 °C. Při překročení těchto omezení hrozí vznícení akumulátoru. Rovněž jejich kapacita rychle klesá, pokud jejich teplota při provozu přesahuje často 65 °C. Vybíjecí napětí by nemělo klesnout pod 3,0 – 2,7 V na článek. Pokud klesne pod 1,5 V je možnost znovunabití článku ztracena. V případě zkratu je článek nestabilní v důsledku silného přehřátí, které může způsobit jeho destrukci.

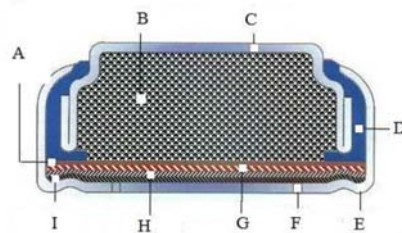
3.5 Články na bázi Zn - vzduch (kyslík)

Tyto články (Obr. 13) jsou založeny na reakci kovového zinku se vzdušným kyslíkem.

Celková reakce: $2 \text{Zn} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ZnO}$

Kladná elektroda: $1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$

Záporná elektroda: $\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-} + 2\text{e}^-$



Obr. 13 Řez článkem Zn – vzduch [10]

A - separátor (diafragma), B - zinkový prach anody a elektrolyt (hydroxid draselný), C kovový kontakt anody, D - plastové izolační těsnění, E - kovový kontakt katody, F - kanálky pro přívod vzduchu, G - katalyzátor katody a sběrač proudu, H - vrstva rozvádějící vzduch, I - polopropustná membrána.

V praxi se jedná o článek primární, který se svými vlastnostmi podobá palivovému článku, protože oxidační složka systému je přiváděna k elektrodě zvenčí. Tyto články mají řadu výhodných vlastností. Předně mají vysokou kapacitu a jsou výhodné poměrem hmotnost/výkon, protože jedna ze složek je přijímána z okolí.

Nevýhodou těchto článků je velký samovybíjecí proud, který snižuje jejich životnost, pokud byly jednou pro přístup vzduchu otevřeny.

4 Palivové články

4.1 Základní pojmy a rozdělení palivových článků

Jak již bylo zmíněno v úvodu, jsou palivové články jakousi obdobou akumulátorů, ale s tím, že je není třeba (a ani nelze) dobíjet, ale jejich provoz je umožněn plynulým přísunem vhodného paliva a oxidovadla k jeho elektrodám.

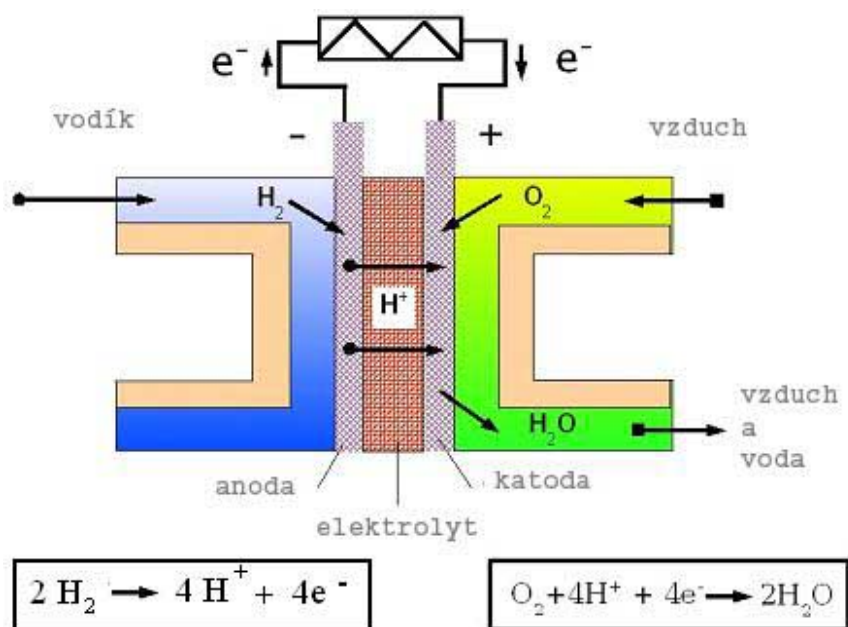
Palivové články se dělí do skupin podle dvou technických kritérií. Prvním je teplota (články nízkoteplotní a vysokoteplotní), a dále použitý elektrolyt. Elektrolytem nízkoteplotních článků může být např. roztok alkalického hydroxidu nebo 100% kyselina fosforečná. Elektrolyty jsou zakomponovány do vhodné inertní matrice, kterou je např. azbest, nebo různé odolné typy polymerů (polytetrafluorethylen PTFE).

Vysokoteplotní palivové články pracují obvykle s taveninami uhličitánů alkalických kovů, které je nutno rovněž zabudovat do matrice - LiAlO_2 . Tyto články pracují při teplotách kolem 600 °C. Elektrolytickou vodivost zajišťují uhličitánové

anionty. Při teplotách až kolem 1000 °C pracují palivové články s elektrolyty na bázi tuhých oxidů, kde elektrolytickou vodivost zprostředkují ionty oxidové.

4.2 Palivový článek vodík – kyslík

Palivem nízkoteplotních palivových článků je nejčastěji plynný vodík a oxidovadlem vzdušný kyslík (Obr. 14). „Srdcem“ těchto zdrojů je membrána, která odděluje elektrodové prostory a umožňuje průchod pouze protonům. Membrána je opatřena z obou stran elektrodami, které jsou schopny s palivem interagovat. To je zajištěno jejich materiálovým složením, případně povrchovou úpravou (opatření povrchu elektrody katalyzátorem). Elektrody musejí být schopny propustit plyn k membráně.



Obr. 14 Palivový článek vodík - kyslík
upraveno podle [11,12]

Takto vyrobené články se řadí do sérií, které dovolují získat napětí vhodné k praktickému využití. Napětí na jednom článku se pohybuje obvykle kolem 1 V. Je třeba si uvědomit, že článek pracuje tehdy, je-li zatížen, ale zátěž musí odpovídat jeho konstrukci. Proto je vhodné elektronicky řídit odběr energie z článku tak, aby byl ochráněn a dodával optimální výkon vzhledem ke svým možnostem. Konstrukce v takového článku v „home-made“ podmínkách není jednoduchá, ale lze nalézt různé

návody na internetu, které budou jistě předmětem zájmu v praktickém cvičení z uvedené problematiky.

Atraktivnost těchto zdrojů je nepochybná. Jejich rozšíření zatím brání cena, která se odvíjí od technické složitosti a materiálových požadavků. Palivové články jsou vesměs choulostivé na nečistoty v přiváděných složkách, což dále komplikuje jejich využitelnost v praxi. Autoři odkazu vytvořili výukové CD, kde se čtenář může o problému blíže poučit [3,4].

5 Přehled použité literatury a internetových odkazů

1. <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/BREVALL.pdf>
Anatol Malijevský, Josef P. Novák, Stanislav Labík, Ivona Malijevská:
Breviář fyzikální chemie ÚFCH VŠCHT Praha (2001)
2. http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Galvanic_Cell.svg (upraveno)
3. https://manual.eg.poly.edu/index.php/Lemon_Car_Competition
4. http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries_alkaline_mno.php
5. <http://www.ustudy.in/node/3013> (obrázek Hg-Zn článku)
6. http://www.daviddarling.info/encyclopedia/L/AE_lead-acid_battery.html
7. <http://www.engineersgarage.com/insight/how-nimh-cell-works?page=4>
8. http://www.electronics-lab.com/articles/Li_Ion_reconstruct/
9. Structural and Thermal Stabilities of Spinel LiMn_2O_4 Materials Under Commercial Power Batteries Cycling and Abusive Conditions. Guo-Wei Ling et.al. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 2455 - 2467.
10. http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc%E2%80%93air_battery
11. http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Fuell_cell.jpg obrázek
12. http://pf.ujep.cz/files/konferenceKPG/KPG_konferenceprisp14.pdf
13. simulace galvanického článku a další elektrochemických procesů:
<http://group.chem.iastate.edu/Greenbowe/sections/projectfolder/simDownload/index4.html>

VÝROBA KOVŮ, SLITINY

**Text zpracovali: Mgr. Jana Prášilová,
Prof. RNDr. Jiří Kameníček, CSc.**

Obsah

- 1 Kovy
 - 1.1 Kovy v periodické tabulce prvků
 - 1.2 Fyzikální vlastnosti kovů
 - 1.3 Chemické vlastnosti kovů
 - 1.4 Výskyt kovů
- 2 Výroba kovů
- 3 Slitiny
- 4 Doplnující informace pro učitele
- 6 Přehled použité literatury a internetových odkazů

1 Kovy

Kovy patří již od starověku k základním přírodním elementům. Člověk je hojně využíval už od starověku (Au, Ag, Cu; Obr. 1, 2) a používá dodnes. Vyznačují se jedinečnou kombinací vlastností, o kterých se v textu dozvíte více.



Obr. 1 Raně novověká stoupovna [5]



Obr. 2 Tavicí pec [6]

1.1 Kovy v periodické tabulce prvků

Prvky v periodické tabulce můžeme dle jednoho z hledisek rozdělit na nekovy, polokovy a kovy. Typickým nekovem je např. vodík. Mezi polokovy řadíme např. křemík, germanium, arsen aj.

Většinu známých chemických prvků v periodické soustavě můžeme zařadit mezi kovy. Z *s*-prvků mezi kovy řadíme prvky I. A a II. A skupiny, vyjma vodíku, z *p*-prvků mají kovový charakter prvky III. A skupiny (vyjma boru - nekov), dále pak z dalších skupin cín, olovo, bismut, polonium, z *d*-prvků pak prvky I. B – VIII. B skupiny, *f*-prvky neboli lanthanoidy a aktinoidy, jež mají rovněž kovový charakter (Obr. 3). Existují i některé kovové modifikace nekovových prvků, např. fosforu (černá modifikace), arsenu aj.

I.A										VIII.A																																																			
H	II.A										III.A										IV.A										V.A										VI.A										VII.A										He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																																												
Na	Mg	III.B	IV.B	V.B	VI.B	VII.B	VIII.B	VIII.B	VIII.B	I.B	II.B	Al	Si	P	S	Cl	Ar																																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																																												
Fr	Ra	Ac																																																											

Lanthanoidy	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Aktinoidy	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

 kovy	 polokovy	 nekovy
--	--	---

Obr. 3 Kovy v periodické tabulce prvků
(hranici mezi kovy a nekovy nelze přesně definovat)

1.2 Fyzikální vlastnosti kovů

Atomy kovů jsou navzájem spojeny tzv. kovovou vazbou. Kovová vazba se významně podílí na fyzikálních vlastnostech kovů.

A. Silný „kovový“ lesk

Kovy světlo nepropouštějí (jsou neprůsvitné), ale pouze odrážejí.

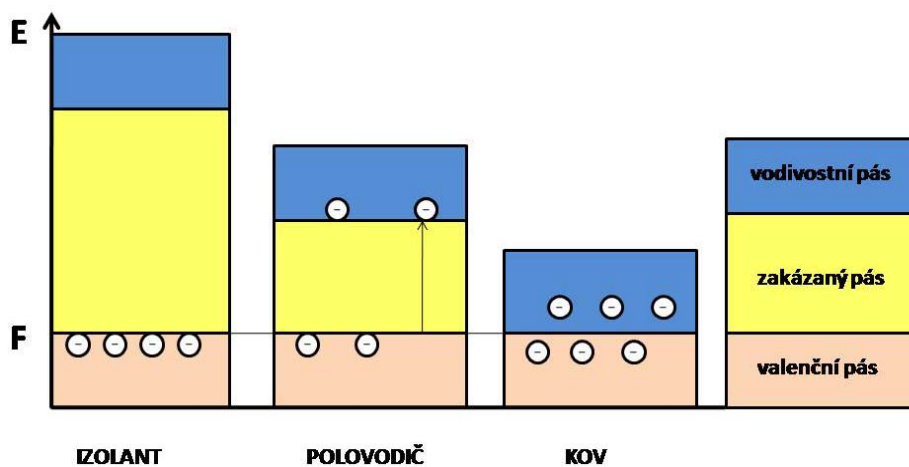
B. Tažnost, kujnost, ohebnost

Tažností se rozumí možnost kovy vytáhnout do formy dlouhých tenkých drátů, vyválcovat na fólie (např. hliník, který slouží jako obalový materiál - alobal). Kovy je rovněž možné kovat (vyklepávat pomocí např. kladiva) do plátů či ohýbat do požadovaných tvarů.

C. Tepelná a elektrická vodivost

Vzhledem k tomu, že ve struktuře kovů se volně pohybují elektrony, jsou kovy dobrými vodiči tepla i elektřiny. K vysvětlení rozdílů mezi nekovy (izolanty), polokovy a kovy (viz Obr. 4) slouží pásový model. Podle tzv. pásového modelu vznikají ve struktuře kovu interakcí atomových orbitalů

energetické pásy, přičemž valenční a vodivostní pás se u kovů překrývá (je mezi nimi nulový energetický rozdíl).



Obr. 4 Pásový model pevných látek

Jak je patrné z Obr. 4, ve valenční vrstvě prvků se nacházejí tzv. delokalizované elektrony – někdy se označují jako elektronový mrak (plyn). Jestliže elektrony mohou volně přejít do vodivostního pásu (valenční a vodivostní pás se překrývají), jako je tomu u kovů, látky vedou elektrický proud.

Jestliže mezi valenčním a vodivostním pásem existuje tzv. zakázaný pás (pásmo zakázaných energií), elektrony mohou do vodivostního pásu přejít až za vhodných podmínek. U polovodičů je třeba dodat elektronům energii (cca 2 – 3 eV) např. ve formě tepla (zahřátí). Excitované elektrony pak mohou přejít z valenčního do vodivostního pásu, takže vodivost polovodičů s rostoucí teplotou roste.

U nevodivců (izolantů), jak je patrné z Obr. 4, je energetický rozdíl mezi valenčním a vodivostním pásem větší než u polovodičů (zakázaný pás je širší, více než 3 eV). Elektrony nemohou přecházet z valenčního do vodivostního pásu ani za zvýšené teploty, a proto tyto prvky nevedou elektrický proud.

1.3 Chemické vlastnosti kovů

A. Neušlechtilost a ušlechtilost

Kovy, které reagují s neoxidujícími kyselinami za vývoje vodíku, označujeme jako **neušlechtilé kovy**. Nacházejí se v Beketovově řadě napětí kovů vlevo od vodíku (kovy jsou seřazeny podle hodnot jejich elektrochemických potenciálů oproti standardní vodíkové elektrodě).

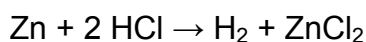
Zkrácená Beketovova řada napětí kovů:

K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, **H₂** Cu, Ag, Hg, Au

neušlechtilé kovy

ušlechtilé kovy

Při reakci neušlechtilých kovů s kyselinami dochází tedy k uvolňování vodíku, např.



Pozn.: železo, kobalt, nikl, chrom, hliník a některé další neušlechtilé kovy s koncentrovanými kyselinami, které mají oxidační účinky (kyselina sírová, dusičná) nereagují, neboť dochází k jejich pasivaci¹.

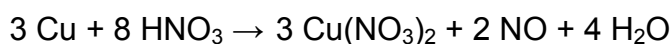
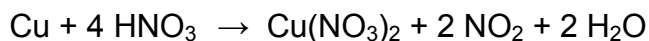
Ušlechtilé kovy jsou odolné vůči působení běžných kyselin. Nereagují mnohdy ani s kyselinami, které mají oxidační účinky. Nacházejí se v Beketovově řadě napětí kovů vpravo od vodíku.

Existují však případy, kdy ušlechtilé kovy s oxidujícími kyselinami reagují. Při těchto reakcích se však nikdy neuvolňuje vodík.

Např. při reakci mědi s horkým koncentrovaným roztokem kyseliny sírové vzniká síran měďnatý, oxid siřičitý a voda (nikoli však vodík!).



Měď reaguje i s kyselinou dusičnou, průběh reakce však navíc závisí na její koncentraci - čím vyšší koncentrace, tím více probíhá reakce dle první rovnice; při reakci s méně koncentrovanou HNO₃, která má ale ještě stále oxidační vlastnosti, je upřednostňován průběh dle druhé rovnice.

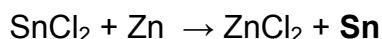
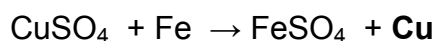


¹ Pasivace je děj, při němž působením koncentrovaných kyselin vznikne na povrchu kovu kompaktní vrstvička (oxidu kovu, hydroxidu kovu, atd.) a tím je zabráněno další reakci kyseliny s kovem.

B. Vzájemné vytěsňování kovů

V Beketovově řadě napětí kovů rovněž platí, že kov stojící v řadě více vlevo snadněji odštěpuje elektrony (je elektro pozitivnější) a je schopen vyredukovat z roztoku soli jiný kov stojící v řadě od něho napravo.

V praxi to znamená, že například lze z roztoku síranu měďnatého pomocí železných hřebíků vyredukovat čistou měď.



C. Koroze kovů

Necháme-li některé kovy venku ve vlhkém prostředí, dojde na jeho povrchu (posléze u některých i uvnitř) k chemickým změnám. Obecně hovoříme o tzv. **korozi**. Koroze může probíhat jak na vzduchu, tak v kapalinách i v zemině. Nejznámějším příkladem je rezivění železa (vzniká směs oxidů a hydroxid-oxidů železa). Korozi nepodléhají především ušlechtilé kovy, dále pak např. chrom (chromování předmětů jako ochrana proti korozi) nebo nikl.

D. Hoření kovů v plameni

Kovy v práškovém stavu velmi dobře hoří. Barva hořícího kovu je pro některé kovy příznačná. Např. hořčík hoří oslnivým bílým plamenem, železo oranžovým, měď modrozeleným.

E. Barvení plamene kationty kovů

Kationty alkalických kovů a kovů alkalických zemin barví plamen charakteristickou barvou, viz Tab. 1.

Tab. 1 Zbarvení plamene kationty kovů

Kationt kovu	Barva plamene	Kationt kovu	Barva plamene
Li^+	karmínově červená	Ca^{2+}	cihlově červená
Na^+	žlutá	Sr^{2+}	červená
K^+	fialová	Ba^{2+}	žlutozelená
Rb^+	fialová		
Cs^+	šedomodrá	Cu^{2+}	modrozelená

1.4 Výskyt kovů

Kovy se vyskytují na Zemi hlavně ve sloučeninách a výjimečně jako ryzí (obecně především kovy ušlechtilé). Chemicky jde především o oxidy a sulfidy kovů. Tab. 2 uvádí přehled nejznámějších nerostů (minerálů), ve kterých se vybrané kovy vyskytují.

Tab. 2 Nejběžnější nerosty

Triviální název	Vzorec	Název sloučeniny
magnesit	MgCO ₃	uhličitan hořečnatý
dolomit	MgCO ₃ · CaCO ₃	uhličitan hořečnato-vápenatý
vápenec	CaCO ₃	uhličitan vápenatý
sádrovec	CaSO ₄ · 2 H ₂ O	dihydrát síranu vápenatého
baryt	BaSO ₄	síran barnatý
bauxit	Al ₂ O ₃ · x H ₂ O	hydrát oxidu hlinitého
kryolit	Na ₃ AlF ₆	hexafluorhlinitan sodný
korund	Al ₂ O ₃	oxid hlinitý
cínovec (kassiterit)	SnO ₂	oxid cíničitý
leštěnec olověný (galenit)	PbS	sulfid olovnatý
cerussit	PbCO ₃	uhličitan olovnatý
chalkopyrit	CuFeS ₂	disulfid měďnato-železnatý
chalkosin	Cu ₂ S	sulfid měďný
malachit	CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	hydroxid-uhličitan měďnatý
azurit	2 CuCO ₃ · Cu(OH) ₂	hydroxid-uhličitan měďnatý
kuprit	Cu ₂ O	oxid měďný
argentit	Ag ₂ S	sulfid stříbrný
sfalerit	ZnS	sulfid zinečnatý
rumělka (cinabarit)	HgS	sulfid rtuťnatý
chromit	Cr ₂ O ₃ · FeO	oxid chromito-železnatý
molybdenit	MoS ₂	disulfid molybdenu
millerit	NiS	sulfid nikelnatý
burel	MnO ₂	oxid manganičitý
krevel (hematit)	Fe ₂ O ₃	oxid železitý
hnědel (limonit)	2 Fe ₂ O ₃ · x H ₂ O	hydrát oxidu železitého
magnetovec (magnetit)	Fe ₃ O ₄	oxid železnato-železitý
kyz železný (pyrit)	FeS ₂	disulfid železnatý (krychlová soustava)
markazit	FeS ₂	disulfid železnatý (kosočtverečná soustava)
pyrrhotin	FeS	sulfid železnatý
ocelek (siderit)	FeCO ₃	uhličitan železnatý

2 Výroba kovů

Výrobou kovů se zabývá vědní obor zvaný **metalurgie** (neboli hutnictví). První významnou příručkou pro dobývání a zpracování rudy byla kniha „Dvanáct knih o hornictví“, jejímž autorem je německý učenec Georgius Agricola. Kniha byla vydána v roce 1556 a shrnuje poznatky o provozu v dolech, zpracování kovů aj.

Kov vystupuje v rudách vždy v kladném oxidačním čísle, takže lze jej vhodným způsobem, vyredukovat.

Obecně lze pochod zapsat rovnicí:



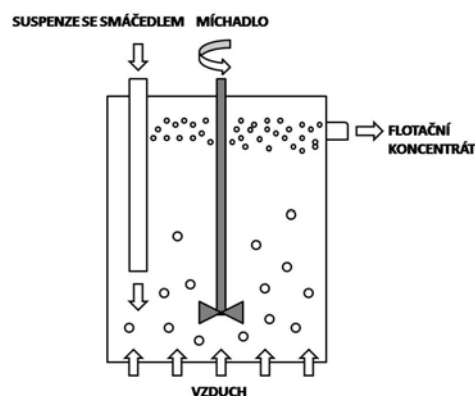
Vytěžená ruda se zpracovává sledem následujících operací:

- zkoncentrování rudy,
- fyzikální a chemické separační postupy,
- chemický děj, kterým je získán surový elementární kov (redukce),
- rafinace surového kovu.

1) Zkoncentrování rudy

Vytěženou rudu je třeba pomocí fyzikálních a fyzikálně-chemických metod upravit tak, aby se zvýšil podíl požadované složky v rudě. Provádí se např. separace částic pomocí magnetu, plavení, sedimentace, flotace.

Flotace se provádí v zařízení zvaném flotátor (viz Obr. 5). Ruda je vnesena do flotátoru, do kterého je přiváděna suspenze se smáčecím prostředkem (tenzidem). Do spodní části flotátoru je vháněn vzduch, bublinky vzduchu ulpívají na rudě a vznášejí ji nahoru (tzv. flotační koncentrát). Smáčivá hlušina naopak klesne dolů.



Obr. 5 Flotátor

2) Chemické separační postupy

Následuje chemická úprava, při které se sloučenina, významná pro další technologický krok, zbaví balastních látek pomocí vhodných chemických postupů. Jindy je třeba převést surovinu na sloučeninu vhodnou pro další fázi výroby. Úprava se provádí např. tavením požadované složky rudy s přidavkem jiné látky, rozkladem pomocí kyselin, roztoků alkalických hydroxidů, termickým rozkladem bez i s přístupem vzduchu. Na závěr je látka podrobena některé ze separačních metod, jako je filtrace, destilace, krystalizace atd.

3) Chemický děj, kterým je získán surový elementární kov

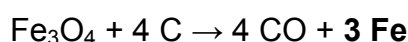
Metody, které vedou k výrobě kovů, můžeme rozdělit do **čtyř skupin**: redukce chemickým činidlem, elektroredukce, tepelné rozklady a speciální metody.

A. Redukce chemickým činidlem

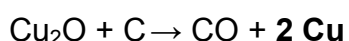
Redukce probíhá nejčastěji pomocí redukčních činidel:

- uhlík (ve formě koksu),
- oxid uhelnatý CO,
- vodík H₂,
- kov, např. hliník, sodík, hořčík atd.

Uhlík se využívá např. při výrobě železa (např. přímá redukce hematitu ve vysoké peci):

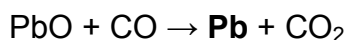
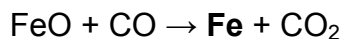


Redukce uhlíkem se využívá rovněž při výrobě mědi pražně-redukčním způsobem. Kuprit (oxid měďný) se redukuje koksem:

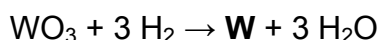
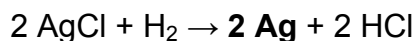


Technicky se reakce provádí tak, že směs oxidů a koksu se zahřívá v elektrické peci, popř. se koksem v peci přímo topí. Uhlík nelze použít pro výrobu kovů, které s ním tvoří za vysoké teploty binární sloučeniny – karbidy (např. Al, Ti, W).

Redukce oxidem uhelnatým se uplatňuje rovněž při výrobě železa (nepřímá redukce) nebo při výrobě olova:

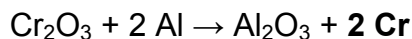


Vodík se jako redukční činidlo používá např. při výrobě stříbra či wolframu. Vhodná sloučenina se žíhá v proudu vodíku:

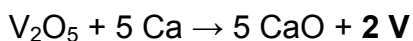


Redukce kovem se označují jako metalotermie. Jsou to silně exotermické reakce.

Tzv. aluminotermie, neboli redukce hliníkem, se používá např. při výrobě chromu:



Redukce hořčíkem nebo vápníkem se využívá např. při výrobě vanadu:



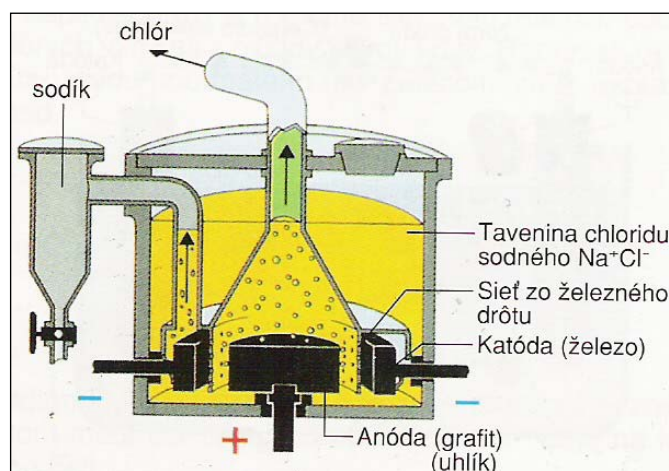
B. Elektroredukce

Kationty kovů mohou být redukovány elektrony pomocí stejnosměrného elektrického proudu při elektrolýze. Kov se přitom vylučuje na záporné elektrodě (katodě).

Velmi reaktivní kovy, jako je sodík, hořčík, či hliník, se vyrábějí elektrolýzou **taveniny** vhodné sloučeniny (halogenidů, hydroxidů nebo oxidů). Jestliže bychom prováděli elektrolýzu vodného roztoku látky (např. halogenidu), kovy vylučující se na katodě by ihned reagovaly s vodou za vzniku hydroxidu. Elektrolýzy tavenin jsou energeticky velmi náročné, výrobní proces usnadňuje přidání jiných komponent k tavenině, díky nimž dojde ke snížení teploty tuhnutí taveniny.

Kovy, které nereagují s vodou, můžeme vyredukovat z vodných roztoků solí, např. zinek, měď atd.

Sodík se vyrábí elektrolýzou **taveniny**² chloridu sodného NaCl (viz Obr. 6). V elektrolýzérovi je tavenina chloridu sodného; prostor mezi železnou katodou a uhlíkovou anodou je oddělen železnou sítí. Po zavedení stejnosměrného elektrického proudu se v prostoru anody začne vylučovat chlor, který je odváděn do plynojemu, a u katody se vylučuje sodík. Děje na elektrodách vystihují následující rovnice:

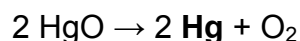


Obr. 6 Elektrolýza taveniny chloridu sodného [7]

C. Tepelný rozklad sloučenin

Tepelně nestálé jsou především oxidy ušlechtilých kovů. Proto tento způsob výroby lze uplatnit právě pro jejich získání. Technicky se metoda provádí tak, že tuhá látka se umístí na lodičku do trubice nebo do válce, který se zahřívá nebo žíhá na potřebnou teplotu.

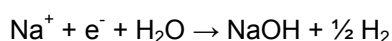
Např. rtuť lze získat tepelným rozkladem oxidu rtuťnatého:



D. Speciální metody

Požadujeme-li získat kovy o vysoké čistotě, je třeba použít speciálních výrobních postupů, které jsou specifické pro daný kov. Jde např. o

² V případě elektrolýzy vodného roztoku NaCl vzniká na katodě hydroxid sodný:

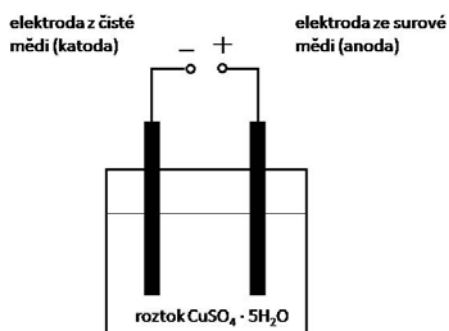


Mondovu metodu pro získání čistého niklu nebo van Arkel-de Boerovu metodu pro výrobu čistého titanu.

4) Rafinace surového kovu

K čištění surových kovů lze využít např. elektrolýzy, tepelného rozkladu či zonální tavnou.

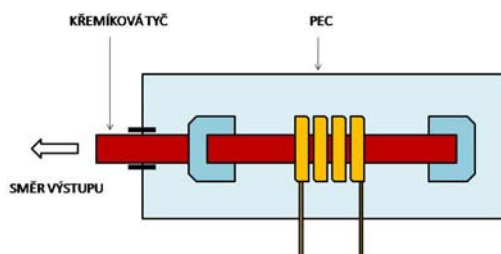
Elektrolýza se využívá při čištění surové mědi a olova, kdy rafinování surového kovu je možné získat kov o čistotě až 99,9 %. Katoda je v tomto případě z vysoce čistého kovu, anoda z kovu surového (znečištěného), elektrolytem je roztok soli kovu.



Obr. 7 Elektrolytické čištění mědi

Další možný způsob spočívá v převedení surového kovu na sloučeninu, která se následně **termicky rozloží**.

Při **zonální rafinaci** se surový kov upraví do formy tyče, která se pomalu posunuje pecí vyhřátou na teplotu blízkou teplotě tání kovu. Na jednom konci tyče se po několika opakováních koncentrují difundující nečistoty, na druhém konci tyče dostaneme čistý kov.



Obr. 8 Čištění surového kovu zonální tavnou

3 Slitiny

Samotné (čisté) kovy nemají vždy požadované či vyhovující vlastnosti pro daný výrobek. Pro zlepšení vlastností kovů se proto tvoří slitiny kovů, u kterých se dosáhne požadovaných vlastností.

Slitina je ztuhlá směs (roztok, nikoli sloučenina!) roztavených kovů v různém poměru. Její složení tak nelze vyjádřit chemickým vzorcem jako je tomu u běžných chemických sloučenin.

Podle vlastností a použití dělíme slitiny do pěti hlavních skupin:

- lehké slitiny
- nízkotající slitiny
- slitiny barevných kovů
- amalgámy
- legované oceli

1) Lehké slitiny

Jedná se o slitiny hliníku s dalšími prvky. Lehké slitiny se vyznačují svou nízkou hustotou při vysoké pevnosti. Řadíme sem např. dural, magnalium, silumin a elektron.

Tab. 3 Přehled vybraných lehkých slitin

Název slitiny	Složení	Vlastnosti, použití
dural	90–96 % Al 4–6 % Cu Mg	<ul style="list-style-type: none">• konstrukční materiál (automobily, letadla, lodě)• výroba sportovních pomůcek (luky a šípky)
magnalium	50–95 % Al 5–50 % Mg	<ul style="list-style-type: none">• konstrukční materiál (automobily, letadla)• v práškovém stavu je hořlavá (pyrotechnika)
silumin	88 % Al 12% Si Mg	<ul style="list-style-type: none">• má malou teplotní roztažnost• slévárenský průmysl, písty motorů
elektron	90 % Mg 10 % Al Zn	<ul style="list-style-type: none">• odlévání součástek (součástky motorů)• kousky jsou vysoce hořlavé – dříve byly součástí japonských zápalných granátů

2) Nízkotající slitiny

Do této skupiny řadíme slitiny s nízkou teplotou tání, např. pájky, liteřinu, Roseův a Woodův kov, aj. V praxi se využívá poznatku, že směs kovů má vždy nižší teplotu tání než kovy samotné.

Tab. 4 Přehled vybraných nízkotajících slitin

Název slitiny	Složení	Vlastnosti, použití
klempířská pájka	25 % Sn 75 % Pb	<ul style="list-style-type: none"> • pro pájení (spojování) kovů v klempířství • teplota tání 271 °C
elektrotechnická pájka	60 % Sn 40 % Pb	<ul style="list-style-type: none"> • pro pájení v elektrotechnice • teplota tání 190 °C
liteřina	56-86 % Pb 11-30 % Sb 3-20 % Sn	<ul style="list-style-type: none"> • odolná vůči tlaku • dříve pro odlévání tiskařských liter (písmen)
Roseův kov	50 % Bi 25 % Pb 25 % Sn	<ul style="list-style-type: none"> • využití ve slévárenství k výrobě modelů výrobků • teplota tání 96 – 98 °C
Woodův kov	50 % Bi 25 % Pb 12,5 % Sn 12,5 % Cd	<ul style="list-style-type: none"> • k výrobě termopojistek • teplota tání 60 – 70 °C

3) Slitiny barevných kovů

V těchto slitinách se objevuje především měď a další neželezné, tzv. barevné, kovy. Zařadit sem můžeme např. bronzы, mosazi a slitiny niklu.

Tab. 5 Přehled důležitých slitin neželezných kovů

Název slitiny	Složení	Vlastnosti, použití
bronzы	Cu, Sn + další kov dle potřeby	<ul style="list-style-type: none"> • cínový bronz je tvrdý, pevný, dobře slévatelný • hliníkový bronz je odolný vůči korozi, žáru (do 800 °C), zásadám i kyselinám • dělovina – na výrobu odlitků historických zbraní • zvonovina – na výrobu zvonů • berylliový bronz – na výrobu nejiskřících nástrojů
mosazi	Cu, Zn + další kov dle potřeby	<ul style="list-style-type: none"> • kování, armatury, ozubená kola • tombaky – na výrobu membrán, v elektrotechnice • cínové mosazi – výroba žest'ových nástrojů • manganové mosazi – na výrobu zbraní, lopatek turbín
nikelin	Cu, Ni, Mn	<ul style="list-style-type: none"> • velký elektrický odpor • odporové dráty
konstantan	55 % Cu 45 % Ni	<ul style="list-style-type: none"> • téměř stabilní elektrický odpor nezávislý na teplotě • elektrotechnika
Monelův kov	68 % Ni 32 % Cu	<ul style="list-style-type: none"> • chemicky odolný, vhodný pro práci s fluorem • pro výrobu lodních šroubů, chemického nádobí
alpaka	65 % Cu 18 % Ni 17 % Zn	<ul style="list-style-type: none"> • označována je jako „nové stříbro“ na výrobu hudebních nástrojů, přístrojů, ozdob, mincí

4) Amalgámy

Mezi slitiny kovů se rtuť řadíme amalgámy alkalických kovů a amalgámy ušlechtilých kovů.

Tab. 6 Amalgámy

Název slitiny	Složení	Vlastnosti, použití
amalgám zlata	Hg, Au	<ul style="list-style-type: none">• využívá se při výrobě zlata (nešetrný k životnímu prostředí)
amalgám stříbra	Hg, Ag, Cu, Sn	<ul style="list-style-type: none">• k výrobě dentálních plomb
amalgámy alkalických kovů	Hg + alkalický kov	<ul style="list-style-type: none">• vznikají při výrobě NaOH (rtuť vystupuje jako katoda)

5) Legované oceli

Obsahuje-li ocel další kovové prvky, označuje se jako legovaná ocel. Vhodnou kombinací legujících prvků lze dosáhnout u ocele lepších mechanických, fyzikálních i chemických vlastností. Přehled vybraných druhů oceli je uveden v Tab. 7.

Tab. 7 Přehled vybraných legovaných ocelí

Název slitiny	Složení	Vlastnosti, použití
nerezová ocel	80 % Fe 18 % Cr 1 % Ni	<ul style="list-style-type: none">• odolná vůči korozi• využívána v potravinářství• na výrobu chirurgických nástrojů
vanadová ocel	Fe, V	<ul style="list-style-type: none">• na výrobu karosérií v automobilovém průmyslu
pružinová ocel	Fe, Cr	<ul style="list-style-type: none">• na výrobu pružin
ohnivzdorná ocel	Fe, Mo, W	<ul style="list-style-type: none">• k výrobě trezorů, ventilů motorů
rychlořezná ocel	Fe, V, W	<ul style="list-style-type: none">• kotoučové i pásové pily
manganová ocel	Fe, Mn	<ul style="list-style-type: none">• velmi tvrdá• na výrobu pancířů, lžic bagrů apod.

4 Poznámky pro učitele

Podkapitola 1.2

Kujnost, tažnost a ohebnost kovů lze vysvětlovat možností posunu částic po sobě, ve struktuře kovu, aniž by se porušila soudržnost.

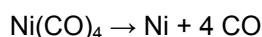
Elektrickou a tepelnou vodivost kovů lze vysvětlit následovně:

V krystalu kovu se valenční elektrony atomů mohou prakticky volně pohybovat (vzhledem k tomu, že jsou vázány k atomovým jádrům pouze slabými silami). Valenční elektrony se pohybují chaoticky volně mezi kladnými ionty struktury kovu, což je příčinou jejich dobré elektrické vodivosti. Po připojení kovu ke zdroji stejnosměrného napětí se elektrony začnou pohybovat uspořádaně, avšak díky nepravidlostem struktury jsou „brzděny“ a proto vodivost klesá s rostoucí teplotou (navenek se projeví jako odpor vodiče).

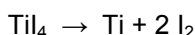
Kapitola 2

Speciální metody

Jako příklad můžeme uvést výrobu niklu, který se získává tzv. **Mondovou metodou** – termickým rozkladem tetrakarbonylu niklu $\text{Ni}(\text{CO})_4$:



Výroba titanu se provádí **van Arkel-de Boerovou metodou** - rozkladem jodidu titaničitého na žhaveném W-vlákně za vysoké teploty:



Návody na jednoduché ilustrační experimenty:

Hoření práškových kovů v plameni

Pomůcky: žlábek z tvrdého papíru dlouhý cca 20 cm, prázdná stříčka, lžička

Chemikálie: kovy v práškovém stavu (železo, zinek, hořčík, měď)

Pracovní postup:

- lžičku práškového kovu nasypeme na okraj žlábků
- žlábek umístíme v úrovni plamene ve vzdálenosti cca 10 cm od něj
- z prázdné stříčky vytlačíme vzduch na práškový kov, čímž přeneseme kov do plamene

Barvení plamene kationty kovů

Pomůcky: rozprašovače

Chemikálie: roztoky solí kationtů alkalických kovů a kovů alkalických zemin

Pracovní postup:

- ze vzdálenosti cca 10 cm stříkáme do plamene roztoky solí kationtů kovů

5 Přehled použité literatury a internetových odkazů

1. Vacík J.; a kol.: *Chemie pro gymnázia I. (obecná a anorganická)*. Praha: SPN, 1984.
2. Banýr J.; Beneš P.; a kol.: *Chemie pro střední školy*. Praha: SPN, 1995.
3. Gažo J.: *Všeobecná a anorganická chémia*. Bratislava: SVTL, 1962-1963.
4. Klikorka J. a kol.: *Obecná a anorganická chemie*. Praha: SNTL, 1985.
5. <<http://hornicka-matice.unas.cz/holik.htm>> [online 2012-10-8]
6. <http://en.wikipedia.org/wiki/De_re_metallica> [online 2012-10-8]
7. <http://www.predmetove.chytrak.cz/subory/devat/Tomas_Pete_projekt/stranka2.html> [2012-10-8]

MÍROVÉ VYUŽITÍ URANU

Text zpracoval Prof. RNDr. Jiří Kameníček, CSc.

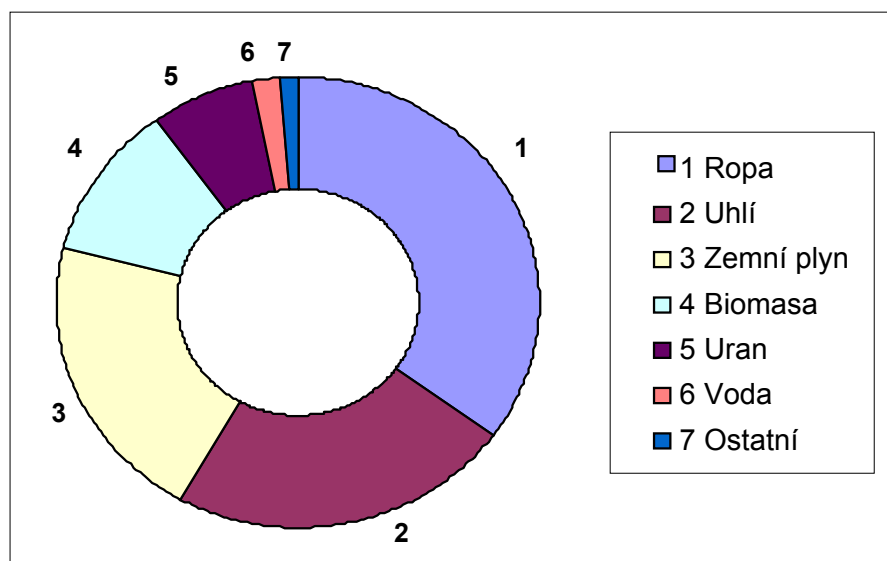
Obsah

- 1 Úvod, možnosti získávání energie
- 2 Uran, izotopy, štěpná reakce
- 3 Jaderný reaktor, jaderná elektrárna
- 4 Výroba palivových článků, obohacování
- 5 Havárie jaderných elektráren
- 6 Klady a zápory jaderné energetiky
- 7 Přehled použité literatury a internetových odkazů

1 Úvod

Cílem článku je diskuse tématu jaderné energetiky. Závěrem je podána zmínka i o možných negativních důsledcích využívání jaderné energie a riziku havárií, což je ilustrováno případem Černobylu, kde autor článku měl možnost absolvovat jednodenní exkurzi.

Otázka získávání energie (viz Obr. 1) dnes i v budoucnu je zásadním problémem, před kterým lidstvo stojí. Toto téma úzce souvisí s možností získávání energie z „jádra“, tj. pomocí nukleárních reakcí. Přestože celosvětový podíl jaderné energie dnes činí necelých 10 % vyrobené energie, dá se předpokládat, že nadále bude stoupat spolu s rapidním úbytkem fosilních zdrojů - zásob ropy a následně i zemního plynu a uhlí.



Obr. 1 Podíl jednotlivých komodit na světové výrobě elektrické energie

2 Uran – izotopy, štěpná reakce

Uran (Obr. 2) jako zdroj jaderného paliva se v přírodě vyskytuje hlavně ve formě rud – smolinec (uraninit, Obr. 3) U_3O_8 , popř. karnotit $K_2(UO_2)_2(VO_4)_3 \cdot 3H_2O$ [1].



Obr. 2 Uran



Obr. 3 Smolinec

Zjednodušeně řečeno, v přírodním materiálu je uran většinou obsažen ve formě izotopu ^{238}U (99,3%) s poločasem přeměny $T = 4,5 \cdot 10^9$ let; daleko méně pak už izotopu ^{235}U (0,7%), $T = 7 \cdot 10^8$ let, který je štěpitelný pomalými neutrony a tudíž využitelný k řetězové štěpné reakci^{x/}.

Zamysleme se prvně nad principem uvolňování jaderné energie vůbec. Podstatou je fakt, že součet hmotností protonů (m_p) a neutronů (m_n) v jádře je vždy větší nežli hmotnost vlastního jádra (M_j). Rozdíl se nazývá hmotnostní úbytek („schodek“) Δm a je dán vztahem

$$\Delta m = Z \cdot m_p + (A - Z)m_n - M_j$$

Odpovídající energie (tzv. vazebná energie jádra ΔW), držící jádro pohromadě je

$$\Delta W = \Delta m \cdot c^2$$

Jako jednoduchý příklad uveďme nuklid helia:

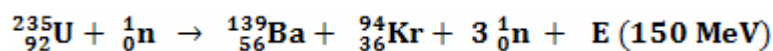
Pro 4He vychází $\Delta m = 0,03038 m_u$ (m_u = hmotnostní jednotka)

$$\Delta W = 4,55 \cdot 10^{-12} \text{ J} = 28,4 \text{ MeV}$$

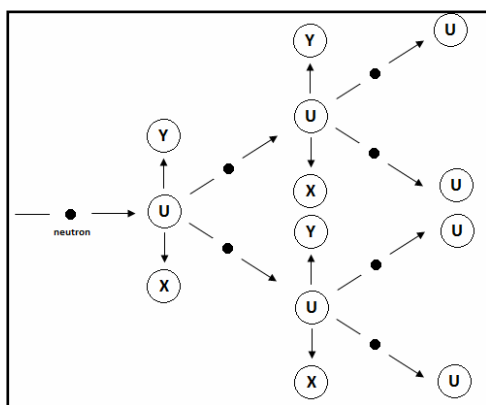
Tuto energii je tedy nutno dodat na rozbití jednoho jádra hélia na jednotlivé nukleony nebo také se tato energie uvolní při spojení 2 protonů a 2 neutronů na helion.

^{x/} Fenomén Oklo (Gabun, Afrika)...obsah ^{235}U v rudě je zde jen 0,3%. Možné vysvětlení: v minulosti zde fungoval přírodní atomový reaktor (?) - byl zde dokonce i prokázán vyšší výskyt štěpných produktů.

Protože termojaderné fúze ještě nejsou technicky zvládnuty pro průmyslové využití (nepočítáme-li neřízenou reakci při výbuchu vodíkové bomby), vraťme se ke klasické štěpné reakci uranu (Hahn, Meitnerová, 1936), kterou je možno zapsat např.

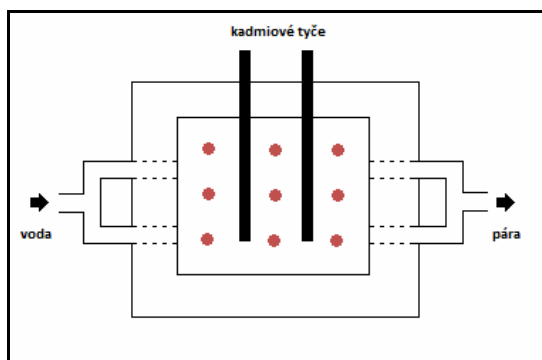


Zdůrazněme, že takto se štěpí pouze izotop ${}^{235}\text{U}$, a to tzv. pomalými neutrony^{x/}. Důležité je, že při této reakci vznikají sekundární neutrony, které mohou po zpomalení pomocí tzv. moderátoru štěpit další jádra – pak jde o tzv. řetězovou reakci (viz Obr. 4).



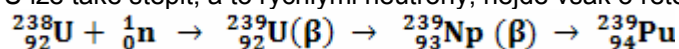
Obr. 4 Řetězová štěpná reakce

Tato reakce může proběhnout neřízeně, v jediném okamžiku při překročení tzv. kritického množství uranu (výbuch atomové bomby) nebo řízeně za vývoje tepla v atomovém reaktoru (Obr. 5)



Obr. 5. Základní schéma atomového reaktoru (tyče z kadmia, které pohlcuje neutrony, slouží k utlumení reakce)

^{x/} Převažující izotop ${}^{238}\text{U}$ lze také štěpit, a to rychlými neutrony, nejde však o řetězovou reakci.

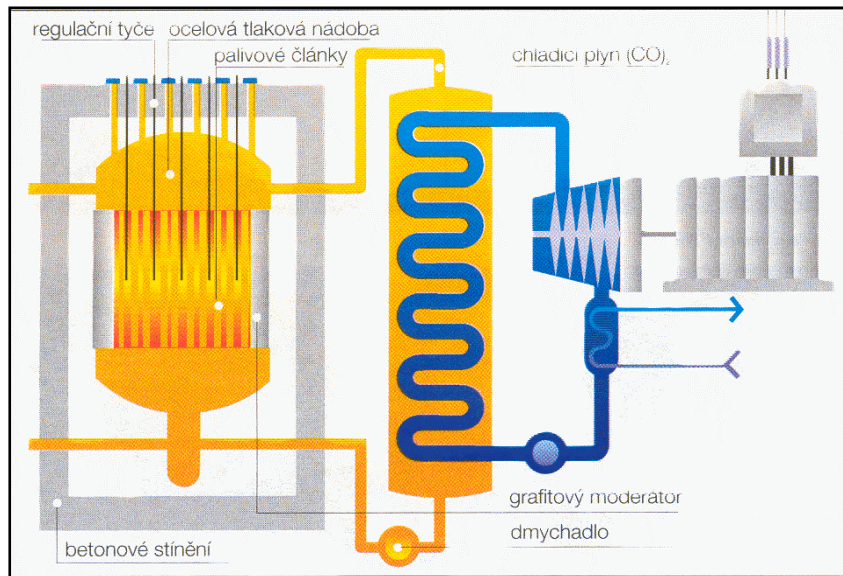


Tento proces představuje záchyt neutronu, což vede až k ${}^{239}\text{Pu}$, které je štěpitelné pomalými neutrony podobně jako ${}^{235}\text{U}$. V tomto smyslu je uvedený izotop plutonia sekundárním jaderným palivem.

3 Jaderný reaktor, jaderná elektrárna

Podle použitého moderátoru rozlišujeme několik typů klasických reaktorů^{x/}:

- **moderované grafitem** (starší typ – Černobyl, dvouokruhový, Obr. 6)

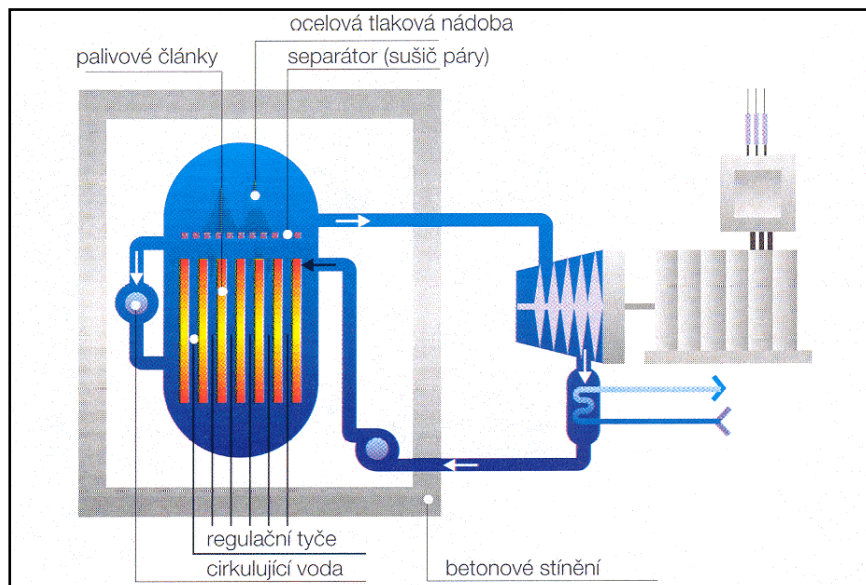


Obr. 6. Jaderný reaktor moderovaný grafitem (dvouokruhový) [2]

- **lehkovodní** (voda je moderátor i chladivo)

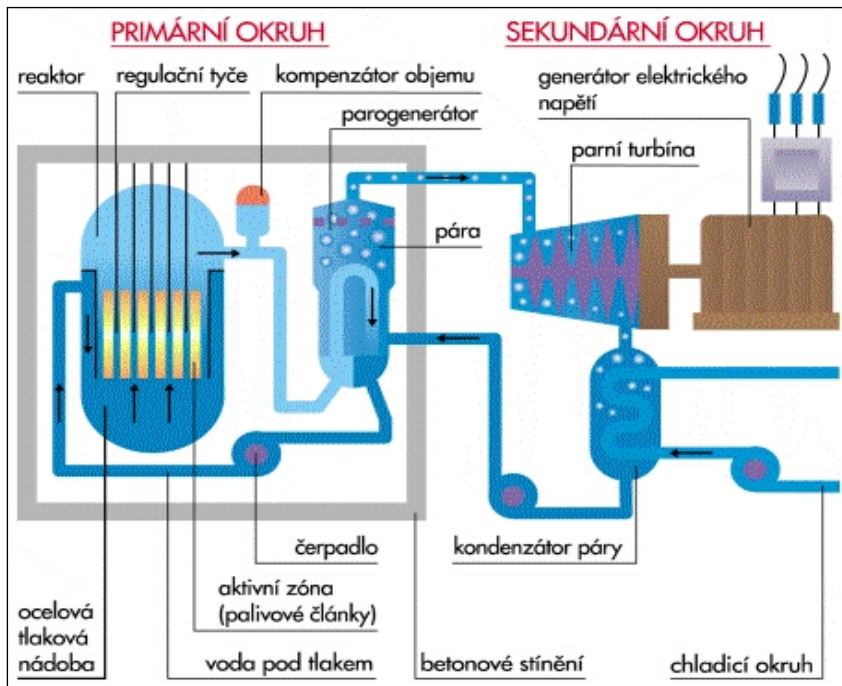
BWR s vroucí vodou (Fukušima – jednookruhový, Obr. 7)

PWR (v ČR typ VVER) voda pod tlakem až 100 at - Dukovany, Temelín-
dvouokruhový (Obr. 8, palivem je obohacený uran)



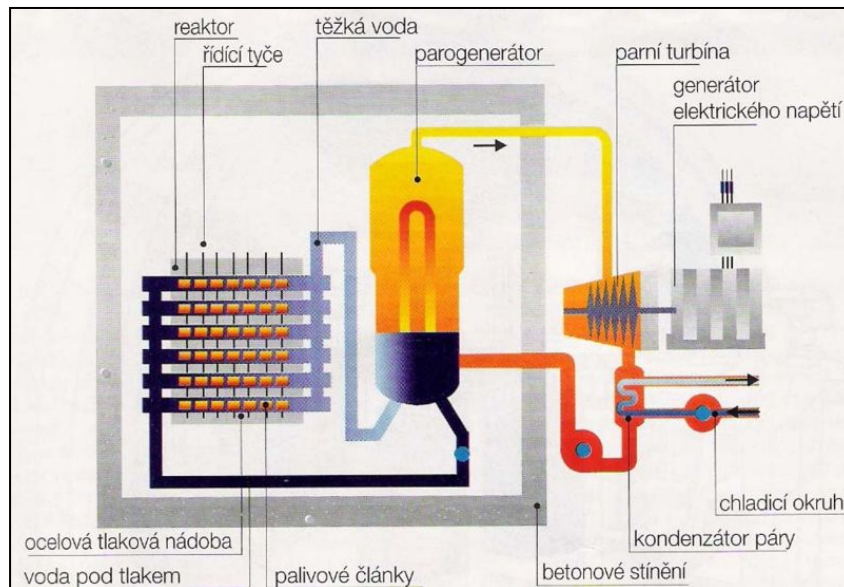
Obr. 7 Lehkovodní jaderný reaktor BWR (jednookruhový) [2]

x/ Ve vývoji jsou tzv. množivé reaktory (breedery) s rychlými neutrony, které nemají moderátor; je navrženo jejich chlazení kapalným sodíkem



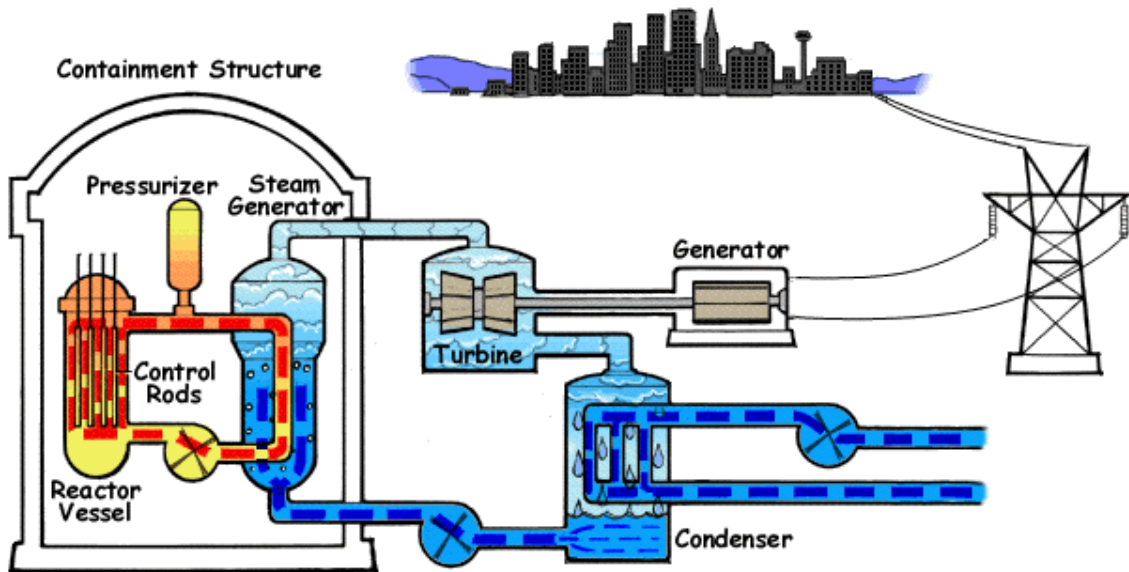
Obr. 8 Lehkovodní tlakový reaktor PWR dvouokruhový [2]

- **těžkovodní** dvouokruhový, CANDU – Kanada, moderátorem je těžká voda D_2O , (Obr. 9, palivem je přírodní uran)



Obr. 9 Těžkovodní reaktor (dvouokruhové schéma) [2]

Jaderný reaktor slouží vlastně jen k výrobě tepla, kterým se ohřívá vodní pára, jež pak pohání generátory elektrického proudu v elektrárně (Obr. 10).

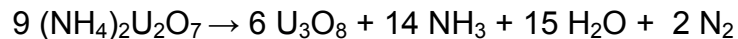
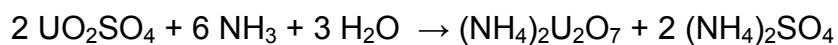
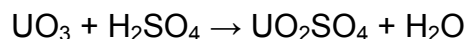


Obr. 10 Celkové schéma dvouokruhové jaderné elektrárny [2]

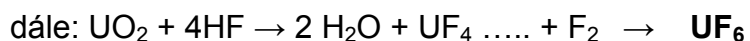
4 Výroba palivových článků, obohacování

Nyní si stručně objasňeme **postup výroby palivových článků** (u chemických reakcí jsou uvedeny chemické rovnice):

1/ Těžba a úprava uranové rudy, příprava koncentráту („yellow cake“)



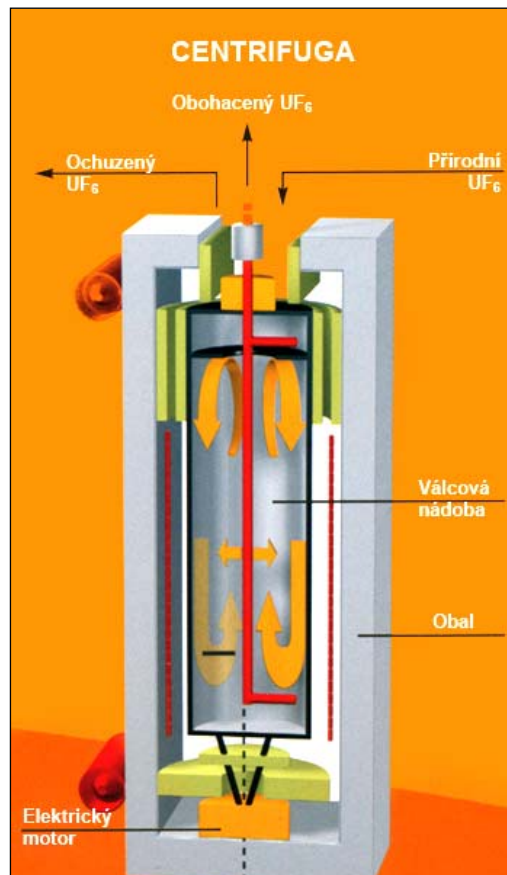
2) Konverze uranového koncentráту na plynný UF_6 , potřebný pro obohacování



3/ **Obohacování (z původního obsahu 0,71% ^{235}U na cca 3%)** [3]

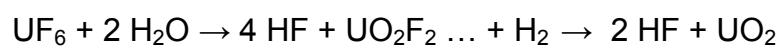
Obohacování je fyzikální proces, využívající různých fyzikálních vlastností jednotlivých izotopů (chemické vlastnosti izotopů jsou stejné!).

Vychází se z plynného UF_6 - difúzí nebo odstředivkami (Obr. 11), nejnověji pomocí laserové techniky.



Obr. 11 Centrifuga pro obohacování uranu [2]

4/ Rekonverze UF_6 na UO_2 (pozor na kritické množství!), lisování na tablety

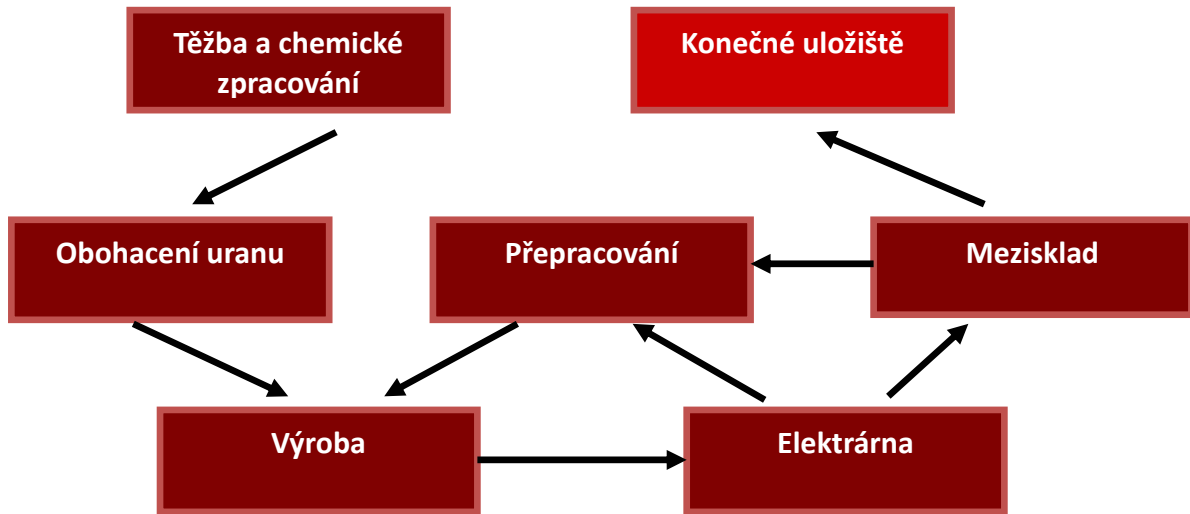


5/ Výroba vlastních palivových článků (plnění pelet s UO_2 do obalových trubek, grafitové matrice apod.)

6/ Zpracování vyhořelých článků, vrácení štěpitelných materiálů do cyklu

7/ Uložení radioaktivních odpadů (reaktor o výkonu 1GW produkuje ročně na 30 tun odpadu)

Zjednodušené schéma celého procesu nazývaného palivový cyklus je na Obr. 12.

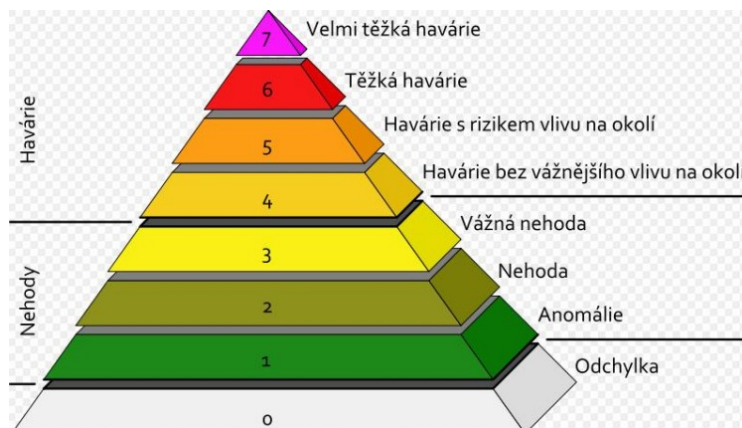


Obr. 12 Palivový cyklus

Dosud ne zcela vyřešeným problémem je právě skladování radioaktivního odpadu. Odpad se zatím skladuje v tzv. meziskladech použitého jaderného paliva v kontejnerech nebo bazénech s vodou několik let a pak se zalévá do skleněných bloků ke konečnému uložení.

5 Havárie jaderných elektráren

Konečně je třeba se krátce zmínit i o rizicích spojených s atomovými elektrárnami a možných haváriích [4]. Podle závažnosti se jednotlivé případy klasifikují dle mezinárodní stupnice **INES** (**I**nternational **N**uclear **E**vent **S**cale), kterou zavedla Mezinárodní agentura pro atomovou energii – viz Obr. 13:



Obr. 13 Mezinárodní stupnice jaderných událostí INES

Na jaderných elektrárnách ve světě dochází každoročně k jedné až dvěma událostem hodnoceným stupni 1, 2.

Přehled větších havárií:

Černobyl (Ukrajina 1986)	stupeň 7 INES
Fukušima (Japonsko 2011)	6
Windscale (Anglie 1957)	5
Three Mile Island (USA 1979)	5
Saint Laurent (Francie 1980)	4
Jaslovské Bohunice (Slovensko 1977)	4
Buenos Aires (Argentina 1983)	4
Tokaimura (Japonsko 1999)	4

Mezi nejzávažnější havárie patří jaderná havárie v Černobylu a Fukušimě. **Černobylská havárie** (Obr. 14) se stala 26. dubna 1986 v jaderné elektrárně na Ukrajině (cca 80 km od Kijeva). Vznikla v důsledku experimentu, který měl ověřit setrvačný doběh elektrického generátoru pro napájení čerpadel chladicího okruhu. V průběhu tohoto experimentu však došlo k několika vážným chybám a lidským selháním. Po explozi Černobylu se stalo největším nebezpečím pro okolí radioaktivní zamoření způsobené řadou látek, mezi které patřily radioaktivní vzácné plyny a radioaktivní izotop jodu ^{131}I s poločasem přeměny 8 dnů i další štěpné produkty (Cs, Sr) s podstatně delšími poločasy, způsobující dlouhodobé zamoření území.



Obr. 14 Černobyl – havarovaný blok JE (foto archiv autora)

K havárii jaderné elektrárny **Fukušima** (Obr. 15) v Japonsku došlo 11. března 2011. Při zemětřesení zasáhla elektrárnu vlna tsunami, následkem čehož byla vyřazena čerpadla chladicího okruhu a tím selhalo chlazení reaktorů a došlo k jejich přehřátí, roztavení obsahu a úniku radiace.



Obr. 15 Fukušima

6 Závěr - klady a zápory jaderné energetiky

Závěrem shrňme přehledně hlavní klady i zápory jaderné energetiky:

KLADY

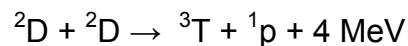
- Úspora fosilních paliv (1 kg uranu odpovídá cca 20 GWh elektrické energie!)
- Šetrnost k životnímu prostředí (odpadá odsiřování klasických elektráren)
- Relativní dostatek surovin
- Ekonomické důvody (velmi levný zdroj elektrické energie)

ZÁPORY

- Problém s uložením/zpracováním jaderného odpadu (dodnes nevyřešeno)
- Riziko havárie (porucha, zemětřesení, terorismus, válečný stav)
- Veřejné mínění (politikum)

Problém nedostatku energie i ekologické problémy s tím spojené by vyřešila úspěšná řízená termojaderná fúze, na jejíž realizaci se usilovně pracuje.

Neřízená reakce již byla realizována pro válečné účely – vodíková bomba:



7 Přehled použité literatury a internetových odkazů

1. JIRÁSEK J. a kol. *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008.
2. http://cs.wikipedia.org/wiki/Hlavn%C3%AD_strana
3. <http://3pol.cz/655-jak-se-obohecuje-jaderne-palivo>
4. <http://www.jaderna-energie.cz/>

TKÁŇOVÉ INŽENÝRSTVÍ I.

Text zpracovala Mgr. Taťána Štosová, Ph.D.

Obsah

- 1 Úvod do problematiky tkáňového inženýrství
Stručná historie výzkumu kmenových buněk
- 2 Kmenové buňky
- 3 Zdroje buněk
 - 3.1 Autologní buňky
 - 3.2 Kmenové buňky
- 4 Vlastnosti kmenových buněk
- 5 Typy kmenových buněk
 - 5.1 Podle původu
 - 5.2 Podle diferenciační kapacity
 - Totipotentní buňky
 - Pluripotentní buňky
 - Multipotentní buňky
 - Oligopotentní buňky
- 6 Proliferační aktivita kmenových buněk
- 7 Získávání kmenových buněk
- 8 Závěr
- 9 Přehled použité literatury a internetových odkazů

1 Tkáňové inženýrství

Tkáňové inženýrství (tissue engineering) je interdisciplinární obor, který v sobě spojuje poznatky z biologie, medicíny, fyziky i chemie.

Pracuje s kulturami lidských buněk a jeho hlavním cílem je regenerace poškozených tkání a orgánů pomocí nově vypěstovaných tkání. Jedná se o návrh, specifikaci a vytváření buněk, biologických materiálů nebo biomolekul s cílem obnovit nebo modifikovat biologické funkce tkání.

1.2 Stručná historie výzkumu kmenových buněk

- V **60. letech 20. století** začal výzkum kmenových buněk. Na jeho počátku stáli Ernest A. McCulloch a James E. Till.
- V roce **1973** byly poprvé izolovány myší kmenové buňky profesorem Martinem Evansem.
- Termín kmenová buňka (anglicky stem cell) byl poprvé použit roku **1981**.
- V devadesátých letech, konkrétně roku **1995** se podařilo získat embryonální kmenové buňky od primátů (makaků).
- Dalším významným krokem bylo založení první evropské banky kmenových buněk a vytvoření první linie lidských embryonálních kmenových buněk ve Velké Británii roku **2003**.
- V roce **2006** následovalo vytvoření indukované pluripotentní kmenové buňky.

2 Kmenové buňky

Kmenové buňky jsou primární buňky, jejichž výjimečnost spočívá jednak ve schopnosti vlastní sebeobnovy, jednak ve schopnosti diferencovat na různé buněčné typy. Diferenciační potenciál těchto buněk je závislý na jejich typu a původu. Kmenové buňky vznikající na počátku embryonálního vývoje v rámci embryoblastu, tedy vnitřní buněčné hmoty blastocysty, označujeme jako embryonální kmenové buňky. Tyto buňky jsou **pluripotentní**, protože mohou dát vznik buňce v jakékoliv tkáni budoucího embrya.

U mnohých, již vyvinutých orgánů se nacházejí tzv. dospělé kmenové buňky. Tyto buňky mají pouze omezený diferenciační potenciál a označujeme je proto jako buňky **multipotentní**, jsou schopny diferenciaci do mnoha typů buněk ale pouze

v rámci daného typu tkáně (resp. orgánu). Dospělé kmenové buňky jsou nepostradatelné pro hojení poškozených částí těla, pro procesy obnovy funkce orgánů a pro správný průběh imunitních reakcí organismu.

Využitím kmenových buněk v medicíně se zabývají obory známé jako **regenerativní medicína** či **tkáňové inženýrství**. Alespoň částečná aplikace těchto buněk se předpokládá u pacientů trpících degenerativními onemocněními, nádorovými chorobami, stejně tak i u pacientů u nichž došlo k akutnímu poškození či ztrátě tkání. S transplantací kmenových buněk pacientům je stále spojeno mnoho technických, medicínských a etických problémů, které musí být vyřešeny před rutinním využitím těchto buněk v medicíně.

3 Zdroje buněk

3.1 Autologní buňky

Autologní buňky pocházejí od pacienta samotného, mají vhodný fenotyp (vlastnosti), byly pěstovány v kultuře a reimplantovány zpět pacientovi. Tyto buňky nejsou ještě plně vyztřelé, ale jsou naprogramovány pro tvorbu specifických specializovaných buněk a tkání.

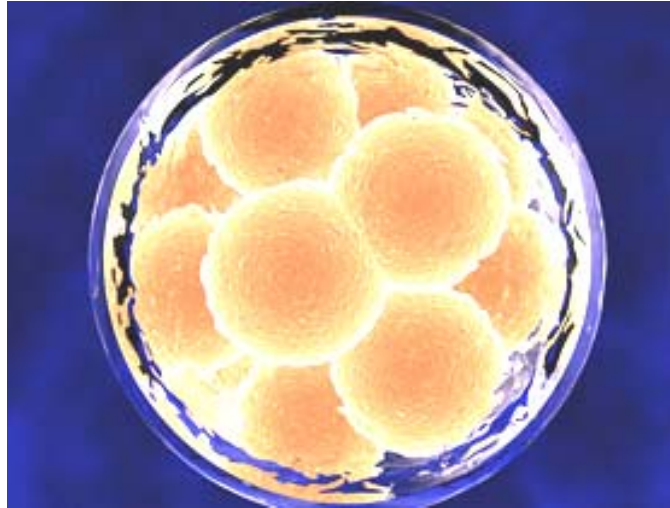
Do této skupiny patří např. epitelální buňky - mohou být použity pro kůži, chondrocyty pro chrupavku, osteoblasty pro kost atd.

3.2 Kmenové buňky

Jedná se o buňky pluripotentní vzhledem k vysokému stupni plasticity a schopnosti diferencovat se do různých tkání za specifických experimentálních podmínek. Nachází se např. v těle člověka v kostní dřeni, v pokožce, tukové tkáni, v krvi z pupečnickové šňůry, v placentě.

4 Vlastnosti kmenových buněk

Kmenové buňky (Obr. 1) si ponechávají schopnost replikace v původní podobě beze změny svých vlastností (fenotypu) a je pro ně charakteristická trvalá nebo dlouhodobá kapacita diferencovat do různých buněčných typů.



Obr. 1 Kmenová buňka

5 Typy kmenových buněk

5.1 Podle původu:

- a) embryonální (přítomny dočasně)
- b) fetální (přítomny dočasně)
- c) dospělé (orgánové, tkáňové, trvale přítomny) zdroj obnovy všech tkání

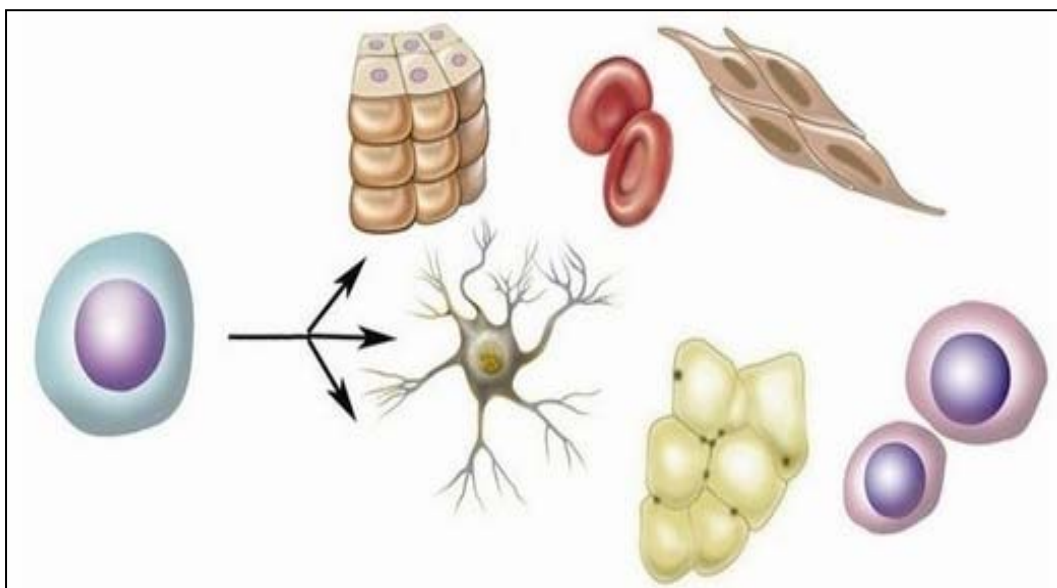
5.2 Podle diferenciační kapacity:

Totipotentní buňky (zygota) - mohou se bez omezení měnit na jakýkoli jiný typ buněk včetně další totipotentní buňky; k totipotentním buňkám patří i buňky vzniklé prvním dělením oplozeného vajíčka, jakož i oplozené vajíčko samotné. Totipotentní kmenová buňka se může diferencovat v buňky nejrůznějších tkání a orgánů, v jejichž prostředí se právě nachází. Tato kmenová buňka, ať už je odebrána odkudkoliv se diferencuje podle aktuálních potřeb organismu (Obr. 2). Například po jejím umístění mezi buňky srdečního svalu se mění v další srdeční buňky, po umístění do prostředí nervových buněk zase v neurony. Právě tato schopnost totipotentních kmenových buněk je reálným důvodem k léčebnému využití.

Pluripotentní (embryonální kmenové buňky) **buňky** - potomci totipotentních buněk, kteří mohou produkovat jakékoliv jiné buňky kromě buňky totipotentní. Pluripotentní buňky mohou dát vznik všem buňkám budoucího jedince. Jejich charakteristickou vlastností je schopnost tvořit buňky všech tří zárodečných listů (ektodermu, entodermu a mezodermu).

Multipotentní buňky (dospělé kmenové buňky) - mohou produkovat pouze buňky příbuzné danému typu buňky, např. krevní buňky či kmenové buňky kůže, ze kterých vzniknou epidermální buňky, mazové žlázy a vlasové folikuly nebo z neurálních kmenových buněk vzniknou všechny buněčné typy nervového systému, to znamená neurony a gliové buňky.

Oligopotentní buňky (kmenové buňky tkání) - mohou produkovat pouze jediný typ buněk, ale mají schopnost samy se plně obnovit (možná spíše namnožit). Tyto buňky tvoří přechodné stadium mezi kmenovými a zralými plně specializovanými buňkami.



Obr. 2 Schéma diferenciacie kmenové buňky

6 Proliferační aktivita kmenových buněk (KB)

Proliferační aktivita je schopnost některých buněk (např. KB) rychle a opakovaně se množit. Proliferační aktivita KB v organismu je různá:

***in vivo*: dospělé KB** – po celý život jedince

***in vitro*: embryonální KB** – neomezeně (Obr. 3)

neurální KB – neomezeně

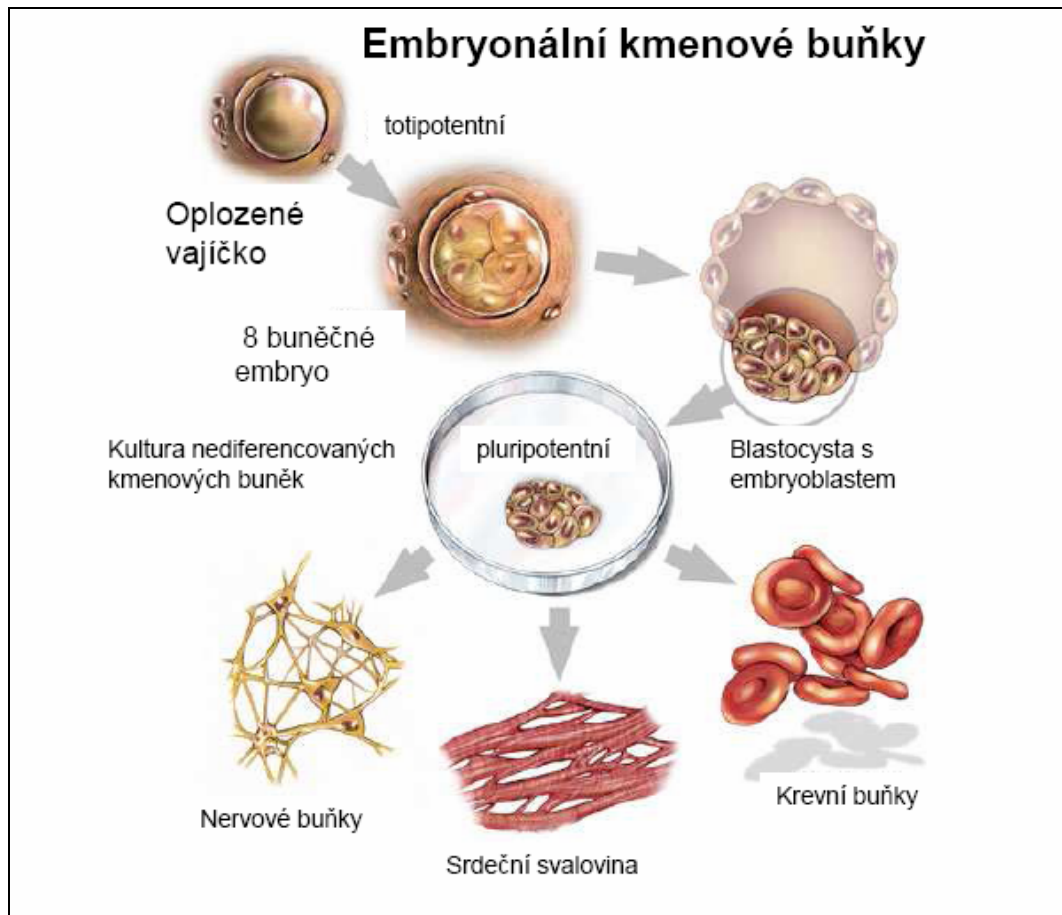
dospělé KB – limitovaně

somatické buňky - 20 – 50 x

nádorově transformované – neomezeně

7 Získávání kmenových buněk

Kmenové buňky mohou být získány z tkání a orgánů dospělého člověka.



Obr. 3 Schéma diferenciacie embryonálních kmenových buněk

Možnými zdroji kmenových buněk je například čichový epitel, tuková tkáň nebo vlasové folikuly popřípadě lidská embrya. Dalším možným způsobem získání kmenových buněk je terapeutické klonování, které je však v mnoho zemích zakázáno.

8 Závěr

Kmenové buňky, vzhledem ke své schopnosti sebeobnovy a diferenciacní kapacitě, představují velkou naději zejména pro obory tkáňového inženýrství a regenerativní medicíny. Za určitých podmínek je potenciálně možné přeměnit tyto buňky v jakoukoli tkáň lidského těla.

Při kultivaci *in vitro* zatím není možné vytvořit z nich celý orgán, vytváří se pouze struktury typické pro danou tkáň. Avšak po transplantaci do živého organismu

jsou kmenové buňky schopné začlenit se do chodu těla a přijmout identitu nového orgánu v závislosti na prostředí, které je obklopuje.

Přímá transplantace, pokud se jedná o zdravé buňky jiného jedince, samozřejmě nese mnohá rizika spojená s možností imunitní reakce příjemce na buňky těla neznámé. Může také docházet ke genetickým změnám a transformacím dopravených buněk v nádory typu teratomů, které sice obsahují tkáně všech tří zárodečných vrstev, ale nefungují jako zdravý orgán.

9 Přehled použité literatury a internetových odkazů

1. Syková E., Voříšek I., Antonová T., Mazel T., Meyer Leuhmann M., Jucker M., Hájek M., Or M., Bureš J: Changes in extracellular space size and geometry in APP23 transgenic mice: A model of Alzheimer-s disease. PNAS (Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA) 102(2):479-484, 2005.
2. Filip S., Mokry J., Hruška I.: Kmenové buňky – biologie, medicína, filozofie. 2006. Nakladatelství Galén. ISBN 80-7262-401-6. 223 p.
3. Weissman, I.,L.: Stem cells units of development, units of regeneration, and units in evolution. Cell, 2000.100. p. 157 – 168.

Internetové odkazy:

4. Tkáňové inženýrství a regenerativní medicína [online 2012-10-31] Dostupné z www http://www.ceskahlava.cz/files/Zpravodaj_3_Veda_media_06-2007.pdf
5. Rektorová I., Tkáňové inženýrství a klonování [online 2012-10-31] Dostupné z www http://www.solen.sk/index.php?page=pdf_view&pdf_id=2184&magazine_id=3
6. Vědci pokročili v tkáňovém inženýrství plic [online 2012-10-31 Dostupné z www. <http://www.tribune.cz/clanek/18791-vedci-pokrocili-v-tkanovem-inzenyrstvi-plic>

Obrázek č. 1. Kmenové buňka [online 2012-10-31] Dostupné z www <http://www.abdserotec.com/catalog/stem-cell-antibodies.html>

Obrázek č. 2. Schéma diferenciacie kmenové buňky [online 2012-10-31] Dostupné z www http://www.tyden.cz/rubriky/veda/clovek/embryonalni-kmenove-bunky-lze-v-usa-zkoumat-dal_208136.html

Obrázek č. 3. Schéma diferenciacie embryonální kmenové buňky [online 2012-10-31] Dostupné z www <http://www.csa.com/discoveryguides/stemcell/overview.php>

TKÁŇOVÉ INŽENÝRSTVÍ II.

Text zpracovala Mgr. Taťána Štosová, Ph.D.

Obsah

- 1 Kmenové buňky
 - 1.1 Embryonální kmenové buňky (ESC – embryonic stem cells)
 - 1.2 Dospělé kmenové buňky (ASC- adult stem cells)
 - 1.3 Indukované pluripotentní buňky (iPS)
- 2 Další typy kmenových buněk
 - 2.1 Kmenové buňky kostní dřeně
 - Mesenchymatické kmenové buňky – MSC
 - Hematopoetické kmenové buňky – HSC
 - 2.2 Kmenové buňky pupeční šňůry
 - 2.3 Kmenové buňky zubní dřeně (DPSC – dental pulp stem cells)
- 3 Závěr
- 4 Přehled použité literatury a internetových odkazů

1 Kmenové buňky

Kmenové buňky jsou primární buňky, jejichž výjimečnost spočívá jednak ve schopnosti vlastní sebeobnovy, jednak ve schopnosti diferencovat se na různé buněčné typy. Diferenciační potenciál těchto buněk je závislý na jejich typu a původu.

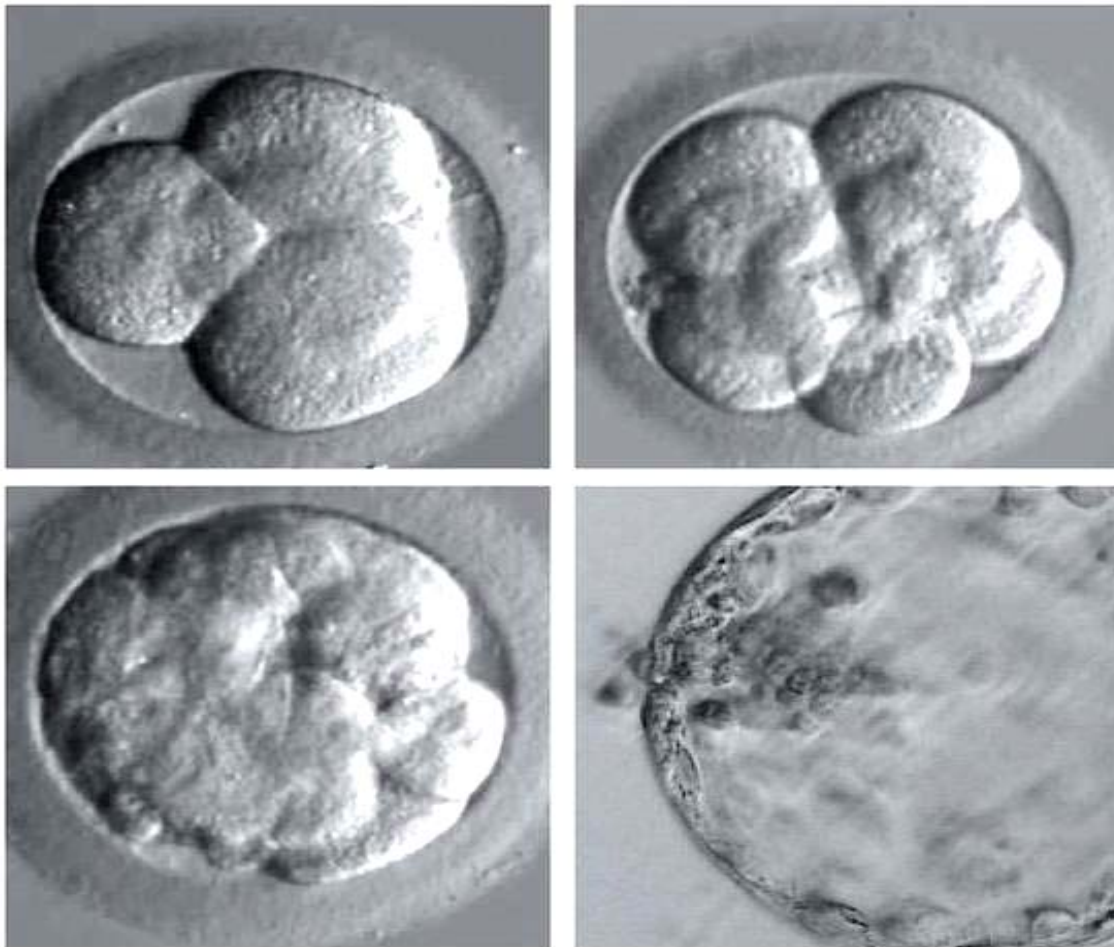
Kmenové buňky vznikající na počátku embryonálního vývoje v rámci embryoplastu, tedy vnitřní buněčné hmoty blastocysty, označujeme jako embryonální kmenové buňky. Tyto buňky jsou pluripotentní, protože mohou dát vznik jakékoliv tkáni budoucího embrya. U mnohých, již vyvinutých orgánů se nacházejí tzv. dospělé kmenové buňky. Tyto buňky mají pouze omezený diferenciační potenciál a označujeme je proto jako buňky multipotentní. Dospělé kmenové buňky jsou nepostradatelné pro hojení poškozených částí těla, pro procesy obnovy funkce orgánů a pro správný průběh imunitních reakcí organismu.

Podrobněji se budeme věnovat Embryonálním kmenovým buňkám (ESC), Dospělým kmenovým buňkám (ASC) a Indukovaným kmenovým buňkám.

1.1 Embryonální kmenové buňky (ESC – embryonic stem cells)

Celý organismus se vyvíjí z jediné totipotentní buňky (zygoty), která vzniká po oplození vajíčka spermií. **Zygota** má schopnost dát vznik jakémukoliv typu tkáně. V průběhu embryonálního dělení se schopnost totipotence ztrácí.

Během 24 hodin po oplození vstupuje zygota do fáze mitotického dělení. Během tohoto procesu, nazývaného rýhování, nedochází k růstu buněk, ale ke zvyšování jejich počtu, přičemž vznikají menší dceřiné buňky, blastomery (Obr. 1). Celý útvar je uzavřen v obalu zvaném zona pellucida. Zygota prochází přes stadium o dvou, čtyřech, osmi až šestnácti buňkách. Ve stadiu o 32 buňkách připomíná embryo plod moruše a je proto nazýváno morula. Tato fáze zárodečného vývoje se u člověka vyskytuje asi čtvrtý den po oplození. Morula dále vstupuje do děložní dutiny a dochází k přesunu některých buněk do centra a některých k okraji moruly. Ty, které vcestují dovnitř, dávají vznik embryu, proto se tento vnitřní shluk nazývá embryoplast. Buňky při povrchu tvoří trofektoderm a následně placentu a jsou označovány jako trofoblast. Uvnitř vzniká blastocoel, tedy vnitřní dutina útvaru. Celý tento útvar zvaný blastocysta opouští zonu pellucida a je schopný nidace do děložní sliznice.



Obr. 1 Vývoj embrya - stádium 4 buněk, 8 buněk, morula, blastocysta

Buňky, které vznikají na počátku embryonálního vývoje, jsou pluripotentní a mohou se diferencovat v jakoukoli buňku budoucího embrya, ať už se jedná o buňku ektodermálního, endodermálního či mezodermálního původu. Embryonální kmenové buňky (ESC – embryonic stem cells) mohou dát vzniknout například buňkám nervovým, plicním, krevním nebo pohlavním. Proliferační a diferenciační potenciál se schopností zachovat stabilní karyotyp je odlišuje od dospělých kmenových buněk (ASC – adult stem cells) (Amit *et al.*, 2000).

ESC se poprvé podařilo izolovat přímo z myšního embryoblastu v roce 1981 (Evans a Kaufman, 1981; Martin, 1981). Na základě jejich studií byly vysvětleny zákonitosti růstu a diferenciace časných vývojových fází organismů.

Dalším krokem ve výzkumu embryonálních kmenových buněk byla izolace ESC blízkých člověku, konkrétně nehumánních primátů (Thomson *et al.*, 1995). Následovalo odvození linií lidských ESC (Thomson *et al.*, 1998).

Mezoderm extraembryonální – buněčná populace vzniklá proliferací cytotrofoblastu, která v průběhu 2. týdne vývoje vycestuje v podobě buněčného retikula do dutiny blastocysty. Nejdále postoupivší buňky tvoří Heuserovu membránu. Mezoderm se rozestupuje za vzniku extraembryonálního coelomu, přikládá ke stěnám amniového a žloutkového váčku i k cytotrofoblastu a rychle diferencuje v extraembryonální mezenchym

Totipotentní schopnost buňky (totipotence) je pojem vyjadřující schopnost buňky vytvořit jakýkoliv typ buňky, který se v organismu vyskytuje. Každá totipotentní buňka obsahuje kompletní genetickou informaci pro celý organismus a má tuto jedinečnou schopnost diferenciaci.

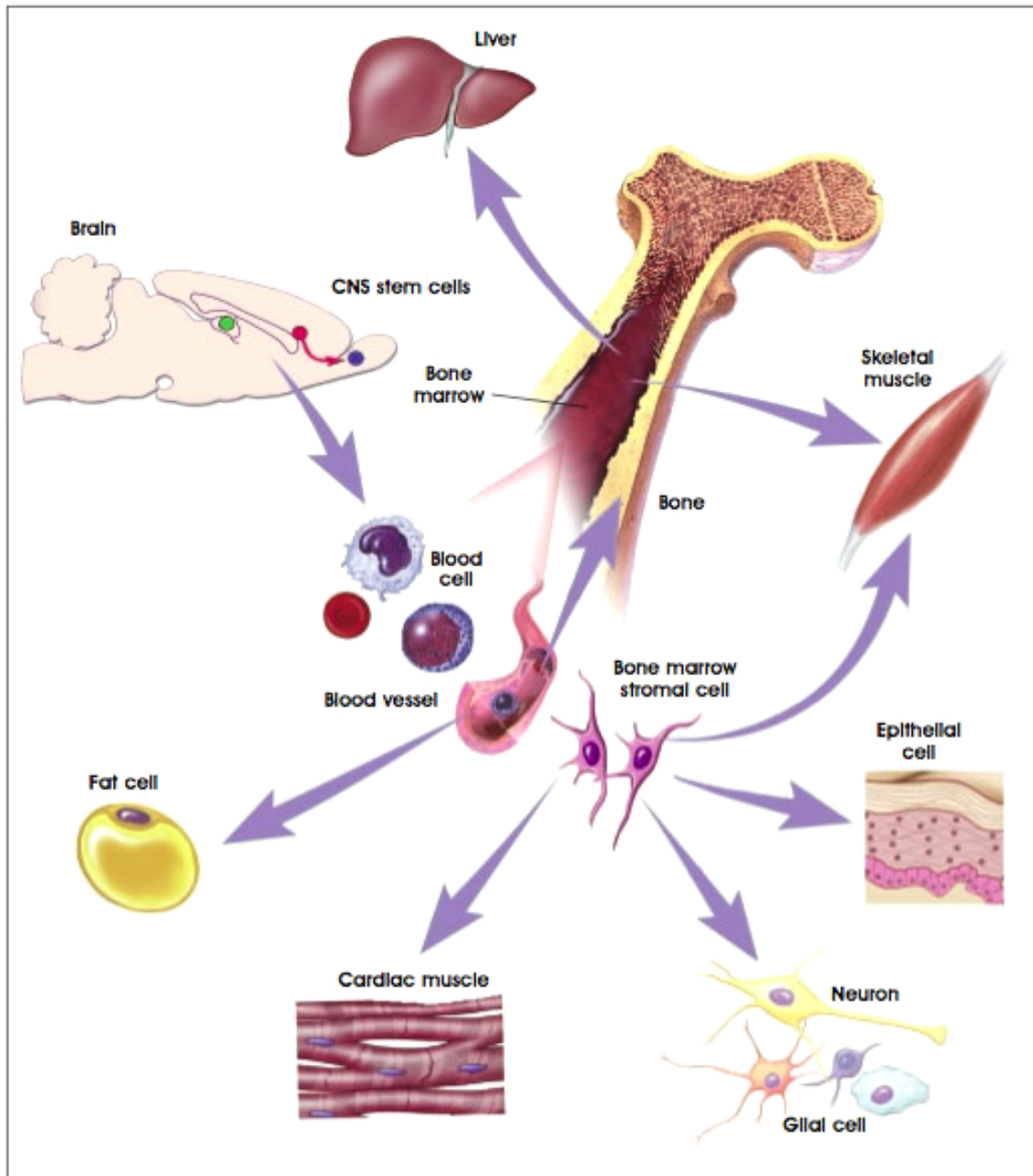
1.2 Dospělé kmenové buňky (ASC- adult stem cells)

Z pohledu embryologie dochází ke vzniku kmenových buněk v časných fázích ontogeneze. Ve tkáních mnohobuněčného organismu přetrvávají tyto nediferencované buňky i v již vyvinutých a fungujících tkáních. Mají pouze omezený diferenciací potenciál a označujeme je jako buňky **multipotentní**.

Na základě různých signálů se tedy mohou přeměnit pouze na některé buněčné typy. Tato schopnost zvaná plasticita jim umožňuje průběžnou údržbu celého těla, závislou na jeho momentálních potřebách. Pro tyto buňky se vžil poněkud zavádějící název dospělé kmenové buňky (ASC – adult stem cells).

Každý orgán a každá tkáň v dospělosti obsahují malou subpopulaci buněk schopných sebeobnovy se značným proliferačním potenciálem. Jsou to buňky nepostradatelné pro hojení poškozených částí těla, pro procesy obnovení jejich funkce a pro správný průběh imunitních reakcí organismu.

K reprogramování (přeprogramování) některých ASC může dojít *in vivo* – například kmenové buňky normálně pocházející z kostní dřeně se zdají být zvláště flexibilní a jsou schopné užitečně přispívat k regeneraci mnoha orgánů příjemců (Clarke *et al.*, 2000; Obr. 2). Některé ASC mají široký diferenciací potenciál a mohou se částečně podílet na vzniku buněk všech tří zárodečných listů. Tato diferenciací kapacita byla ověřena *in vitro* i *in vivo* při tvorbě chimér, například myších či kuřecích embryí. Jako chiméry bývají nazývány organismy skládající se z buněk dvou či více individuů stejného či jiného živočišného druhu.



Obr. 2 Schéma diferenciace buněk kostní dřeně

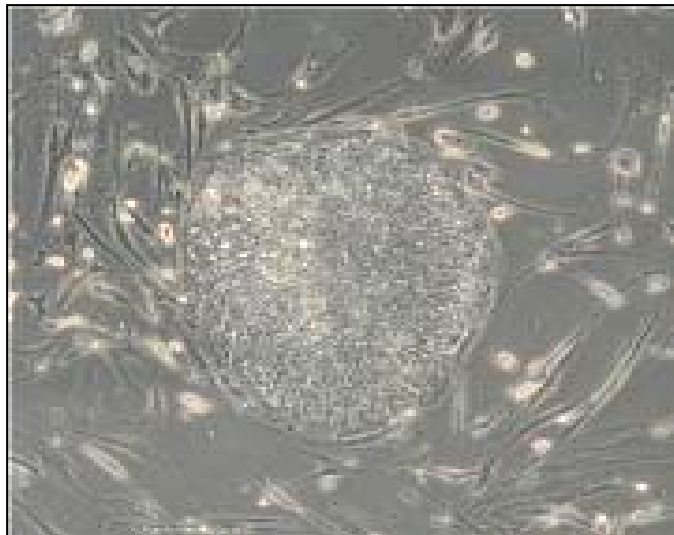
1.3 Indukované pluripotentní buňky (iPS)

Vzhledem k tomu, že získávání lidských ESC z lidských embryí čelí zejména etickým a imunologickým problémům, snaží se vědci přijít na způsob, jakým tyto problémy obejít. Jednou z možností je reprogramování (přeprogramování) diferencované somatické buňky pomocí buněčné fúze. Metoda spočívá ve fúzi somatické buňky s některou ze stávajících linií ESC. Nově vzniklá buňka se chová jako ESC, nese však genetickou informaci jak buňky somatické, tak i buňky embryonální.

Reprogramování pomocí lidských ESC bylo poprvé publikováno v roce 2005 (Cowan et al., 2005) a následně opakováno v jiných laboratořích (Yu et al., 2006).

Jedním z úskalí této metody je skutečnost, že při ní vznikají tetraploidní buňky. Genomická nestabilita pak může vést ke vzniku maligních nádorů. Fúzované buňky nejsou ani bez známek imunitních reakcí po transplantaci.

V současné době existuje způsob, jak omezit výskyt mutageneticky vznikajících tumorů, způsobených integrací viru do genomu buněk. V roce 2008 byla publikována studie, využívající k doručení čtyř již dříve definovaných faktorů pluripotence neintegrující adenovirus (Stadtfield *et al.*, 2008). Adenovirové vektory umožňují, díky vysoké expresi vnášených genů, ovlivnit fenotyp buněk i bez integrace do buněčného genomu. I takto vzniklé **indukované pluripotentní buňky** (iPS) jsou pak schopné diferencovat v buňky všech tří zárodečných linií, a to jak po vpravení těchto iPS do blastocyst, tak při formování teratomů u imunodeficientních myší.



Obr. 3 Zabudováním úseků DNA do chromozomů se z buněk stanou indukované pluripotentní buňky (iPS buňky)

2 Další typy kmenových buněk

2.1 Kmenové buňky kostní dřevě

V kostní dřevě se nacházejí minimálně dva typy kmenových buněk. Zralá kostní dřevě obsahuje hematopoetické kmenové buňky (HSC – hematopoietic stem cells) a mesenchymové kmenové buňky (MSC - mesenchymal stem cells = marrow stromal cells).

Mesenchymatické kmenové buňky (MSC)

MSC jsou definované jako **multipotentní** progenitorové buňky se sebeobnovující schopností. Mají kapacitu vyvinout se v tkáň mesodermálního původu, jako je například kost, chrupavka, šlacha či tkáň svalová a tuková (Jiang *et al.*, 2002; Pereira *et al.*, 2008). Navíc je možné tyto buňky získat z dospělého organismu a lze mnohokrát znásobit jejich počet, aniž by se ztratily charakteristiky kmenových buněk. Poprvé byly MSC úspěšně izolovány z kostní dřeně prasat (Friedenstein *et al.*, 1970).

MSC ale mohou být izolovány i z jiných zdrojů, jako například tuková tkáň, svalová tkáň, pupečnicková krev, kůže či zubní pulpa. Využívání těchto zdrojů je méně invazivní, než je tomu u buněk kostní dřeně. Proto jsou tyto buňky velmi vhodné pro tkáňové inženýrství a buněčnou terapii.

Nevýhodou MSC z kostní dřeně je skutečnost, že se počet a diferenciační schopnost těchto buněk snižuje s věkem. Je tedy obtížné získávat dostatečné množství MSC u starších osob.

Hematopoetické kmenové buňky (HSC)

Z HSC vznikají terminálně diferencované buňky cestou proliferujících progenitorových populací. Z tohoto důvodu se předpokládalo, že obnovení krvetvorby může tímto způsobem proběhnout z poměrně malého podílu celkové populace buněk kostní dřeně.

Všechny terminálně diferencované typy krevních buněk v dospělém organismu jsou odvozeny od hematopoetických pluripotentních kmenových buněk (Müller-Sieburg *et al.*, 1988). Mikroprostředí kostní dřeně zajišťuje všechny potřebné faktory a adhezní vlastnosti pro udržení životnosti HSC a umožňuje tak produkci zdravých krevních buněk po celou dobu života (Clark a Keating, 1995; Müller-Sieburg *et al.*, 1988).

2.2 Kmenové buňky pupeční šňůry

Komplikace s transplantováním kmenových buněk z kostní dřeně přivedly vědce k hledání jiného zdroje MSC. Jedním z takových zdrojů je právě pupeční šňůra, která je snadno dostupná, jelikož pupeční šňůra je klinický odpad, a její získávání není nijak invazivní.

MSC pupeční šňůry jsou multipotentní buňky schopné diferenciaci v různé typy buněk mesodermu. Mají dokonce širší oblast diferenciaci než MSC kostní dřeně (Kestendjieva *et al.*, 2008).

MSC izolované z pupečníku vykazují téměř pluripotentní charakteristiku a po vhodné indukci jsou schopné tvořit tukové, chrupavkové a kostní linie buněk (Kestendjieva *et al.*, 2008; Pereira *et al.*, 2008). V různých stupních mohou být indukovatelné k projevení charakteristik nervových, srdečních a jaterních buněk. Dále byly prokázány jako vhodné pro alogenní transplantaci krvetvorných buněk a vyhnutí se imunologickým reakcím příjemce vůči transplantátu.

2.3 Kmenové buňky zubní dřeně (DPSC dental pulp stem cells)

Lidské kmenové buňky zubní dřeně (DPSC – dental pulp stem cells) mohou být izolovány z dřeně dospělého člověka, tedy staršího 19 let (Gronthos *et al.*, 2000). Obnova chrupu u postnatálního organismu je zajišťována buňkami nazývanými odontoblasty, které vznikají ze zatím nedefinovaných prekurzorových buněk zubní pulpy.

DPSC je rovněž možné izolovat ze zubní pulpy třetí stoličky člověka ve věku 12-16 let (Takeda *et al.*, 2008). Třetí stolička bývá v té době v dřívějším stádiu vývoje. Odebrané buňky tedy mají větší diferenciační potenciál a jsou schopné rychlejší proliferace. Kromě možnosti využití těchto buněk pro mineralizaci a obnovu chrupu člověka, namísto implantace umělých náhražek, by mohlo být možné tyto buňky využít pro izolování buněk jiných typů tkání. DPSC totiž vykazují daleko větší diferenciační schopnost než MSC kostní dřeně. Zřejmě je tomu tak proto, že buňky odebrané z právě rostoucích třetích stoliček by se měly nacházet v ranějším stadiu vývoje.

8 Závěr

Kmenové buňky, vzhledem ke své schopnosti sebeobnovy a diferenciační kapacitě, představují velkou naději zejména pro obory tkáňového inženýrství a regenerativní medicíny. Za určitých podmínek je potenciálně možné přeměnit tyto buňky v jakoukoli tkáň lidského těla. Při kultivaci *in vitro* zatím není možné vytvořit z nich celý orgán, vytváří se pouze struktury typické pro danou tkáň. Avšak po transplantaci do živého organismu jsou kmenové buňky schopné začlenit se do

chodu těla a přijmout identitu nového orgánu v závislosti na prostředí, které je obklopuje. Přímá transplantace, pokud se jedná o zdravé buňky jiného jedince, samozřejmě nese mnohá rizika spojená s možností imunitní reakce příjemce na buňky těla neznámé. Může také docházet ke genetickým změnám a transformacím dopravených buněk v nádory typu teratomů, které sice obsahují tkáně všech tří zárodečných vrstev, ale nefungují jako zdravý orgán.

Zejména kvůli nebezpečí nepřiměřené imunitní reakce je nutné hledat způsoby získání kmenových buněk s povrchovými molekulami vlastními pacientovi. Možností je použití pacientových ASC jedné tkáně a jejich transdiferenciace na tkáň jinou. Nejlépe využitelnými zdroji populací ASC by mohla být zejména kostní dřeň, pupečnicková krev, endoteliální buňky pupeční šňůry či zubní dřeň. Dokonce i satelitní buňky kosterních svalů mají určitý potenciál vyvinout se ve více typů tkání. Nejslibnější alternativou pro získávání tkáňově specifických buněk schopných regenerace mrtvých či nemocných tkání jsou však iPS, se kterými se začalo pracovat až v posledních čtyřech letech. Pomocí indukce pluripotence v již diferencovaných buňkách bude možné získat buňky specifické přímo pro pacienta. Problém nebezpečné imunitní odpovědi vůči cizím buňkám tak nebude existovat.

ASC, ESC i iPS mohou být klinicky využitelné zejména pro léčbu degenerativních chorob jako je například Parkinsonova choroba, Duchennova choroba, Diabetes mellitus I. typu. Dále se věda setkává s úspěchy v léčbě přerušení míchy a nervů a dalších zranění.

K budoucímu využití kmenových buněk v praxi bude ale nutné zjistit ještě mnoho o faktorech ovlivňujících diferenciaci těchto buněk v plnohodnotnou tkáň. Výzkum lidských kmenových buněk bude vždy mnohem náročnější než výzkum na buňkách zvířecích a to zejména v souvislosti s přísnými medicínskými a etickými kritérii, které souvisí s jejich použitím v klinické medicíně.

9 Přehled použité literatury a internetových odkazů

1. Bakalářská práce, Hana Barboříková, Masarykova Univerzita, Přírodovědecká fakulta Ústav experimentální biologie, oddělení genetiky a molekulární biologie, Brno 2009.
2. Amit, M., Carpenter, M.K., Inokuma, M.S., Chiu, C.P., Harris, C.P., Waknitz, M.A., Itskovitz-Eldor, J. & Thomson, J.A. 2000. Clonally derived human embryonic stem

- cell lines maintain pluripotency and proliferative potential for prolonged periods of culture. *Dev. Biol.* 227: 271-278.
3. Evans, M.J. & Kaufman, M.H. 1981. Establishment in culture of pluripotential cells from mouse embryos. *Nature.* 292: 154-156.
 4. Martin, G.R. 1981. Isolation of a pluripotent cell line from early mouse embryos cultured in medium conditioned by teratocarcinoma stem cells. *Dev. Biol.* 78: 7634-7638.
 5. Thomson, J.A., Itskovitz-Eldor, J., Shapiro, S.S., Waknitz, M.A., Swiergiel, J.J., Marshall, V.S. & Jones, J.M. 1998. Embryonic stem cell lines derived from human blastocysts. *Science.* 282: 1145-1147.
 6. Thomson, J.A., Kalishman, J., Golos, T.G., Durning, M., Harris, C.P., Becker, R.A. & Hearn, J.P. 1995. Isolation of a primate embryonic stem cell line. *Dev. Biol.* 92: 7844-7848.
 7. Clark, B.R. & Keating, A. 1995. Biology of bone marrow stroma. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 770: 70-78.
 8. Stadtfeld, M., Nagaya, M., Utikal, J., Weir, G. & Hochedlinger, K. 2008. Induced pluripotent stem cells generated without viral integration. *Science.* 322: 945-949.
 9. Jiang, Y., Jahagirdar, B.N., Reinhardt, R.L., Schwartz, R.E., Keene, C.D., Ortiz-Gonzalez, X.R., Reyes, M., Lenvik, T., Lund, T., Blackstad, M., Du, J., Aldrich, S., Lisberg, A., Low, W.C., Largaespada, D.A. & Verfaillie, C.M. 2002. Pluripotency of mesenchymal stem cells derived from adult marrow. *Nature.* 418: 41-49.
 10. Pereira, W.C., Khushnooma, I., Madkaikar, M. & Ghosh, K. 2008. Reproducible methodology for the isolation of mesenchymal stem cells from human umbilical cord and its potential for cardiomyocyte generation. *J. Tissue Eng. Regen. Med.* 2: 394-399.
 11. Friedenstein, A.J., Chailakhjan, R.K. & Lalykina, K.S. 1970. The development of fibroblast colonies in monolayer cultures of guinea-pig bone marrow and spleen cells. *Cell Tissue Kinet.* 3: 393-403
 12. Müller-Sieburg, C.E., Townsend, K., Irving, L.W. & Rennick, D. 1988. Proliferation and differentiation of highly enriched mouse hematopoietic stem cells and progenitor cells in response to defined growth factors. *J. Exp. Med.* 167: 1825-1840.

13. Kestendjieva, S., Kyurkchiev, D., Tsvetkova, G., Mehandjiev, T., Dimitrov, A., Nikolov, A. & Kyurkchiev, S. 2008. Characterization of mesenchymal stem cells isolated from the human umbilical cord. *Cell Biol. Int.* 32: 724-732.
14. Gronthos, S., Mankani, M., Brahimi, J., Robey, P.G. & Shi, S. 2000. Postnatal human dental pulp stem cells (DPSCs) in vitro and in vivo. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 97: 13625-13630
15. Syková E., Voříšek I., Antonová T., Mazel T., Meyer Leuhmann M., Jucker M., Hájek M., Or M., Bureš J: Changes in extracellular space size and geometry in APP23 transgenic mice: A model of Alzheimer-s disease. *PNAS (Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA)* 102(2):479-484, 2005.
16. Filip S., Mokřý J., Hruška I.: Kmenové buňky – biologie, medicína, filozofie. 2006. Nakladatelství Galén. ISBN 80-7262-401-6. 223 p.
17. Weissman, I.,L.: Stem cells units of development, units of regeneration, and units in evolution. *Cell*, 2000.100. p. 157 – 168.

Internetové odkazy:

18. Tkáňové inženýrství a regenerativní medicína [online 2012-10-31]. Dostupné z www http://www.ceskahlava.cz/files/Zpravodaj_3_Veda_media_06-2007.pdf
 19. Rektorová I., Tkáňové inženýrství a klonování [online 2012-10-31] Dostupné z www http://www.solen.sk/index.php?page=pdf_view&pdf_id=2184&magazine_id=3
 20. Vědci pokročili v tkáňovém inženýrství plic [online 2012-10-31]. Dostupné z www <http://www.tribune.cz/clanek/18791-vedci-pokrocili-v-tkanovem-inzenyrstvi-plic>
 21. Velký lékařský slovník [online 2012-10-31]. Dostupné z www <http://lekarske.slovniky.cz/pojem/mezoderm-extraembryonalni>
- Obr. 1 Vývoj embrya, stadium 4, 8 buněk, morula, blastocysta [online 2012-10-31]. Dostupné z www http://www.pronatalspa.cz/pages/pece_embryologie_mimotelni_oplodneni.php
- Obr. 2 Schéma diferenciacie buněk kostní dřeně [online 2012-10-31]. Dostupné z www <http://bunecnaterapie.cz/typy-kmenovych-bunek-podle-zdroje>
- Obr. 3 Zabudováním úseků DNA do chromozomů se z buněk stanou indukované pluripotentní buňky (iPS buňky). [online 2012-10-31]. Dostupné z www <http://www.osel.cz/index.php?clanek=4279>

KOORDINAČNÍ SLOUČENINY

Text zpracovala Mgr. Alena Klanicová, Ph.D.

Obsah

- 1 Základní charakteristika koordinačních sloučenin
 - 1.1 Historie
 - 1.2 Složení koordinačních sloučenin
 - 1.3 Koordinační číslo a stereochemie
- 2 Názvosloví koordinačních sloučenin
 - 2.1 Obecná pravidla
 - 2.2 Příklady k procvičení
- 3 Koordinační sloučeniny v biologických systémech
 - 3.1 Chlorofyl
 - 3.2 Vitamin B₁₂
 - 3.3 Hemoglobin
- 4 Návody pro praktická cvičení
 - 4.1 Tajné inkousty
 - 4.2 Modrotisk
- 5 Přehled použité literatury a internetových odkazů

1 Základní charakteristika koordinačních sloučenin

1.1 Historie

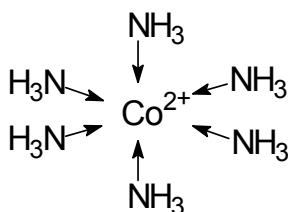
Základy chemie koordinačních neboli také komplexních sloučenin položil na přelomu 19. a 20. století švýcarský chemik **Alfred Werner** (Obr. 1) žijící v letech 1866-1919, který také mnoho komplexních sloučenin objevil. Za svůj přínos v této oblasti obdržel v roce 1913 Nobelovu cenu. Od té doby došlo v této oblasti chemie k velkému pokroku a tato oblast nabývá stále většího významu nejen v teoretické a experimentální, ale i v aplikované chemii. Koordinační sloučeniny našly využití v medicíně (léčiva, kontrastní látky), průmyslu (např. katalyzátory), ale jsou i přirozenou součástí biologických systémů (např. chlorofyl, vitamin B₁₂).



Obr. 1 Alfred Werner

1.2 Složení koordinačních sloučenin

Koordinační (nebo také komplexní) sloučeniny se skládají z centrálního atomu (iontu) a ligandů. **Centrální atom (ion)** je většinou atom (ion) d-prvku, který funguje jako tzv. akceptor (příjemce) elektronového páru (Lewisova kyselina, např. Mn⁰, Fe³⁺, Cu²⁺ atd.). **Ligandy** jsou částice (elektroneutrální molekuly, kationty nebo anionty), které jsou donorem (dárce) elektronového páru (Lewisovy zásady, např. Cl⁻, CN⁻, NH₃, H₂O, atd.), čímž se „koordinují“ (tj. vážou) na centrální atom nebo ion. Centrální atom (ion) spolu s ligandy tvoří koordinační částici, např. [Co(NH₃)₆]²⁺ (Obr. 2) [1].

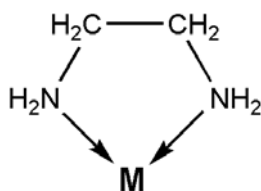


Obr. 2 Koordinační částice [Co(NH₃)₆]²⁺

1.3 Koordinační číslo a stereochemie

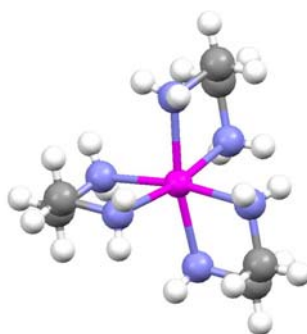
Ligandy se na centrální atom (ion) mohou vázat jedním nebo více donorovými atomy (tj. atomy, které nesou volný elektronový pár). Počet vazeb, kterými se všechny ligandy vážou na centrální atom (ion), nazýváme **koordinační číslo**. Koordinační číslo nemusí vždy odpovídat počtu ligandů. Například amoniak se váže jedním volným elektronovým párem atomu dusíku na centrální atom (ion), tzn. je ligandem jednovazným (monodentátním). Koordinační číslo u komplexu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ je tudíž 6.

Jako příklad ligandu dvojevazného (bidentátního)* může posloužit organická sloučenina 1,2-diaminoethan (užívaný název je ethylendiamin) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (zkráceně „en“) obsahující dva donorové atomy dusíku (mající volné elektronové páry), kterými se může vázat na jeden či dva centrální atomy (ionty), Obr 3.



Obr 3. Koordinace ethylendiaminu na centrální atom

Koordinační číslo centrálního atomu v komplexní částici se třemi takovými ligandy, je potom rovno 6, např. $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ (Obr. 4).

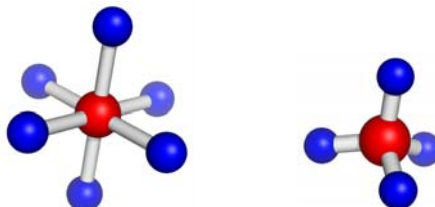


Obr. 4 Koordinační částice $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$

Mezi nejběžnější koordinační čísla patří, kromě zmíněného čísla 6, také koordinační číslo 4, existují ovšem i další koordinační čísla (2 až 12), která ale nejsou tak častá. Každému koordinačnímu číslu však odpovídá určitá **stereochemie** (prostorové uspořádání).

*Více vazné (polydentátní) ligandy se mohou vázat na centrální atom (ion) více než jedním donorovým atomem ligandu. Dvojevazné se označují jako bidentátní, trojevazné tridentátní, čtyřvazné tetradentátní, atd. [3]

Částice s koordinačním číslem 4 zaujme v prostoru častěji uskupení tetraedru (někdy ale také čtverce), částice s koordinačním číslem 6 tvoří oktaedr (Obr. 5). Většinou však tyto částice nejsou ideálně souměrné a tvoří deformované mnohostěny (např. deformovaný tetraedr, atd.).



Obr. 5 Oktaedr (vlevo), tetraedr (vpravo) [2]

2. Názvosloví koordinačních sloučenin

2.1 Obecná pravidla

Ve vzorci koordinačních sloučenin se na prvním místě uvádí vždy kation (nebo obecně kov), poté následuje anion. V názvu, který je, až na výjimky dvouslovný, předchází anion kationtu (stejně jako je tomu u jednoduchých anorganických sloučenin, např. NaCl chlorid sodný). Celý vzorec koordinační částice se uzavírá do hranatých [], tzv. Wernerových závorek. Koordinální částice může být elektroneutrální, např. $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, kladně nabitá, např. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ nebo záporně nabitá, např. $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. V hranaté závorce píšeme zleva nejdříve centrální atom (ion), za ním pak ligandy podle abecedního pořadí jejich názvů (Tab. 1).

Tab. 1 Vzorce a názvy vybraných ligandů

Vzorec ligandu	Název ligandu	Vzorec ligandu	Název ligandu
H ₂ O	aqua	O ²⁻	oxo*
NH ₃	ammin	OH ⁻	hydroxo*
CO	karbonyl	H ⁻	hydrido
NO	nitrosyl	SO ₄ ²⁻	sulfato
py	pyridin	S ₂ O ₃ ²⁻	thiosulfato
en	ethylendiamin**	SO ₃ ²⁻	sulfito
F ⁻	fluoro*	PO ₄ ³⁻	fosfato
Cl ⁻	chloro*	CO ₃ ²⁻	karbonato
Br ⁻	bromo*	NO ₃ ⁻	nitrato
I ⁻	jodo*	NO ₂ ⁻	nitro, nitrito***
CN ⁻	kyano*	C ₂ O ₄ ²⁻	oxalato**
SCN ⁻	thiokynato	CH ₃ COO ⁻	acetato

* Zakončení názvů vybraných ligandů se budou týkat připravované změny v názvosloví anorganických sloučenin. Podle těchto změn se budou ligandy nazývat nově fluorido, chlorido, bromido, jodido, kyanido, oxido, hydroxido.

** Bidentátní ligand

*** Při vazbě přes atom dusíku je název "nitro", při vazbě přes atom kyslíku "nitrito".

Například komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]\text{Cl}$ je složen z komplexního kationtu $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]^+$ a z chloridového aniontu Cl^- . Voda vystupující jako ligand má název „aqua“, fluoridový anion potom „fluoro“, takže musí být ve vzorci i názvu uváděny v tomto pořadí. Ligandy v názvu se navzájem oddělují pomlčkou, poslední ligand ve výčtu je spojen s názvem centrálního atomu. Pokud je centrálních atomů (iontů) nebo ligandů stejného druhu více, je třeba uvést jejich počet pomocí číslovkové předpony jednoduché nebo násobné (Tab. 2).

Tab. 2 Číselné předpony užívané v názvosloví komplexů

Jednoduché ligandy		Složitější ligandy	
Počet ligandů	Jednoduché předpony	Počet ligandů	Násobné předpony
1	nepoužívá se	1	nepoužívá se
2	di-	2	bis-
3	tri-	3	tris-
4	tetra-	4	tetrakis-
5	penta-	5	pentakis-
6	hexa- , atd.	6	hexakis- , atd.

Předpony jednoduché se používají u většiny anorganických neutrálních a aniontových ligandů (např. H_2O , NH_3 , CO , NO , Cl^- , atd.), předpony násobné u složitějších ligandů (např. en) a také tam, kde by použitím jednoduché předpony mohlo dojít k záměně, např. "disulfato" ($\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$) a „bis(sulfato)“ (SO_4^{2-})₂.

POZOR! Po násobné předponě musí v názvu sloučeniny vždy následovat závorka s názvem ligandu, např. pro komplex $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ je hledaný název chlorid tris(ethylendiamin)chromitý.

V naší modelové koordinační sloučenině se tedy objeví v názvu „tetraaqua“ a „difluoro“. Pro vytvoření celého názvu sloučeniny je třeba vypočítat oxidační číslo centrálního atomu, k čemuž je zapotřebí znát náboje ligandů. V našem případě je aqua ligand elektroneutrální a fluoridový ligand má náboj 1-. Železo má tudíž oxidační číslo +III, a protože je součástí kationtu, přísluší mu koncovka „-itý“ (Tab. 3). Celý název komplexu je potom **chlorid tetraaqua-difluoroželezitý**.

Tab. 3 Zakončení názvu centrálního atomu vzhledem k jeho oxidačnímu číslu a náboji koordinační částice

náboj komplexní částice	oxidační číslo centrálního atomu a příslušné zakončení							
	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII
kladný (kation)	-ný	-natý	-itý	-ičitý	-ičný, -ečný	-ový	-istý	-ičelý
záporný (anion)	-nan	-natan	-itan	-ičitan	-ičnan, -ečnan	-an	-istan	-ičelan

V komplexu $K_3[Fe(CN)_6]$ vystupuje železo taktéž v oxidačním čísle +III, je však součástí komplexního aniontu $[Fe(CN)_6]^{3-}$, proto mu přiřadíme koncovku “-itan” a celému komplexu potom název **hexakynoželezitan draselný**.

Existují také komplexy, které jsou složeny z komplexního kationtu a komplexního aniontu, jejich název či vzorec lze vytvořit podle výše uvedených pravidel. Například název sloučeniny $[Pt(NH_3)_4][CuCl_4]$, která se skládá z kationtu $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ a aniontu $[CuCl_4]^{2-}$, je **tetrachloroměďnatan tetraamminplatnatý**.

Nulový oxidační stupeň nemá žádné zakončení a název centrálního atomu se uvádí v 1. nebo 2. pádu, např. $[Fe(CO)_5]$ lze pojmenovat jako **pentakarbonylželezo** (název je jednoslovný) nebo **pentakarbonyl železa** (název je dvouslovný).

Při záporném oxidačním stupni centrálního atomu se používá koncovky -id a náboj se vyjádří vždy pomocí Ewansova-Bassetova čísla v závorce, např. v komplexní sloučenině $Na[V(CO)_6]$ má vanad oxidační číslo -I a její název je potom **hexakarbonylvanadid(1-) sodný**.

Za názvem koordinační částice bez náboje s kladným oxidačním číslem na centrálním atomu (komplexní molekula) se uvádí slovo „komplex“. Např. sloučenina $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ má název **diammin-dichloroplatnatý komplex [3]**.

2.2 Procvičování

Napište vzorce následujících koordinačních sloučenin:

jodid tris(ethylendiamin)ruthenitý – $[Ru(en)_3]I_3$

triammin-trichlorokobaltitý komplex – $[Co(NH_3)_3Cl_3]$

hexachlorozlatitan gallitý – $Ga[AuCl_6]$

dusičnan diamminstříbrný – $[Ag(NH_3)_2]NO_3$

tetrakarbonylnikl – $[Ni(CO)_4]$

Napište názvy následujících koordinačních sloučenin:

$K_4[Fe(CN)_6]$ – hexakynoželeznatan draselný

$Ba[AlH_4]_2$ – tetrahydridohlinitan barnatý

$Na[Co(CO)_6]$ – hexakarbonylkobaltid(1-) sodný

$[Mn(H_2O)_3][Cd(NO_2)_6]$ – hexanitrokademnatan triaquamanganičitý

$K_3[CrBr_2F_4]$ – dibromo-tetrafluorochromitan draselný

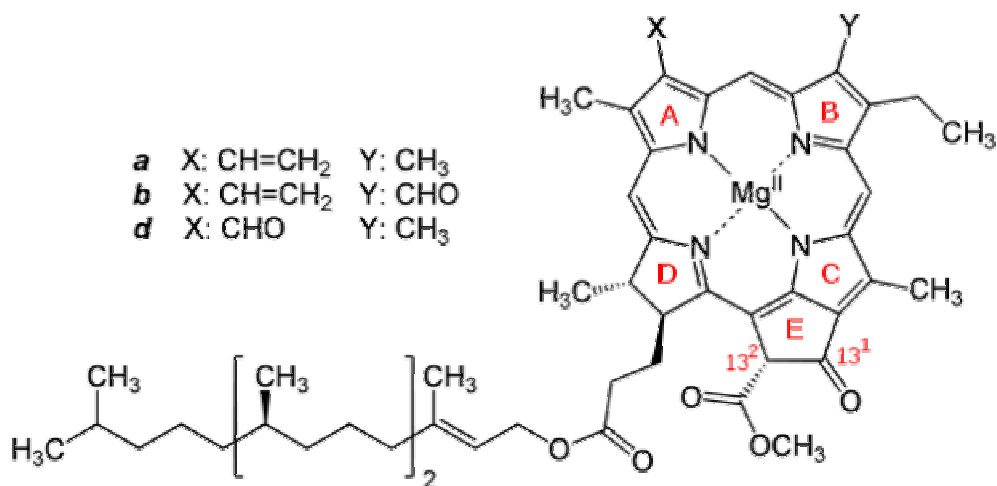
3. Koordinační sloučeniny v biologických systémech

3.1 Chlorofyl

Chlorofyl je zelený pigment obsažený v zelených rostlinách (ale také sinicích a některých řasách), který v průběhu fotosyntézy absorbuje energii světelného záření, což rostlina využívá k syntéze sacharidů z oxidu uhličitého a vody. Působení chlorofylu představuje první krok fotosyntézy, kdy působí jako přenašeč světelných kvant na biologicky zpracovatelnou formu tím, že je schopný ji převést na makroergickou chemickou vazbu (tj. vazbu o vysoké energii), jejíž štěpení poté slouží jako zdroj energie při výstavbě organických molekul sacharidů z anorganického oxidu uhličitého.

Chlorofyl je zelený, protože absorbuje modrou a červenou část světelného spektra a ostatní odráží. Tím se jeví jako zelený a udává tak základní barvu živým organismům, které jsou fotosyntézy schopné.

Chemicky se řadí mezi koordinační sloučeniny obsahující hořčík. Je známo několik typů chlorofylu, ale všechny mají společné to, že obsahují organický ligand, který je na centrální atom hořčíku vázán pyrrolovými heterocykly jako tetradentátní, tj. přes čtyři atomy dusíku (Obr. 6).

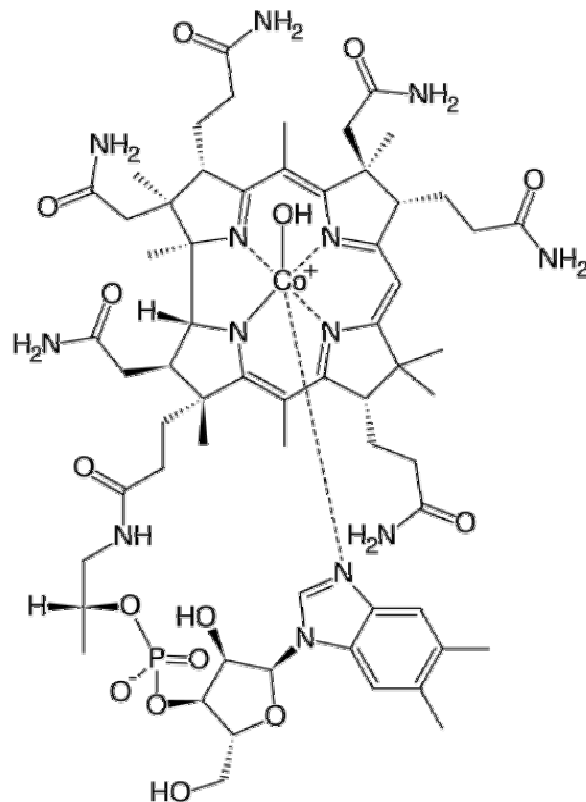


Obr. 6 Strukturní vzorec vybraných typů chlorofylu

3.2 Vitamin B₁₂

Vitamin B₁₂ (kobalamin) je vitamin ze skupiny vitaminů B rozpustných ve vodě. Molekula vitamínu B₁₂ je poměrně složitá (Obr. 7). Podoba s molekulou chlorofylu spočívá v tetradentátním organickém ligandu, který se přes atomy dusíků pyrrolových heterocyklů koordinuje tetradentátně na centrální atom kobaltu. Vitamin B₁₂ je důležitý především pro správnou funkci krvetvorby, podílí se na syntéze DNA a ATP a je nezbytný pro správnou funkci nervového systému.

Hlavním zdrojem tohoto vitamínu v potravě jsou živočišné produkty, jako vejce, mléko, sýry, maso a vnitřnosti. Správný přísun potřebného množství vitamínu B₁₂ do organismu zlepšuje paměť, podporuje koncentraci a snižuje riziko vzniku srdečních chorob. Vitamin B₁₂ je součástí preparátů pro léčbu onemocnění jater, střev a slinivky břišní. Nedostatek kobalaminu se projevuje chudokrevností, hubnutím, zhoršováním paměti, duševní výkonnosti, svalové koordinace, opuchnutí jazyka, třasem a "mravenčením" v končetinách.



Obr. 7 Strukturální vzorec vitamínu B₁₂

3.3 Hemoglobin

Hemoglobin je červený transportní protein červených krvinek (erytrocytů) obratlovců a některých bezobratlých živočichů. Hlavní funkcí hemoglobinu je transport kyslíku z plic nebo žáber do tkání a opačným směrem odstraňování oxidu uhličitého z tkání do plic. V aktivních erytrocytech savců hemoglobin tvoří 35 % obsahu. Průměrné množství hemoglobinu v jednom erytrocytu je 28-32 pikogramů.

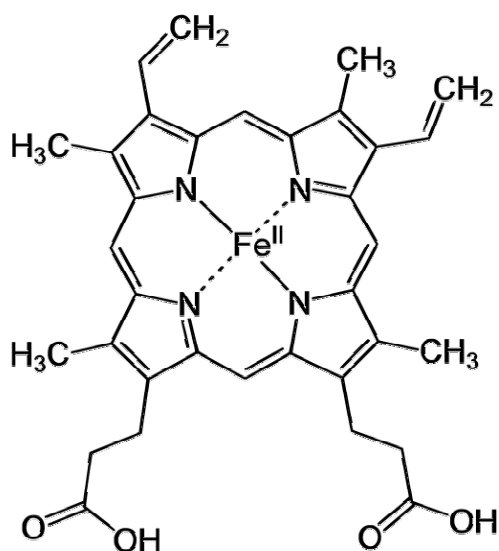
Hemoglobin člověka se skládá ze 4 podjednotek, přičemž každá podjednotka je tvořena bílkovinnou částí – globinem a prostetickou (nebílkovinnou) částí – hemem (Obr. 8). Ve středu tetrapyrrolového jádra hemu je vázáno železo v oxidačním čísle +II (Fe^{II}), které je díky přítomnosti hemu v hydrofobní kapse chráněno proti oxidaci na Fe^{III} . V tomto kovovém centru hemu dochází k vazbě molekuly kyslíku, která je takto přenášena mezi tkáněmi.

Ion Fe^{2+} v deoxyhemoglobinu (tj. hemoglobinu bez navázané molekuly kyslíku) má koordinační číslo 5 (čtyři vazby se čtyřmi atomy dusíku pyrrolů hemu a pátá vazba s dusíkem aminokyseliny (konkrétně histidinu) globinu. Oxygenací

hemoglobinu (tj. navázáním molekuly O_2 na železo) vzniká oxyhemoglobin, jehož centrální atom Fe^{II} má koordinační číslo 6 (oproti deoxyhemoglobinu má ještě jednu vazbu na atom kyslíku). Je tudíž zřejmé, že oxygenace mění strukturu globinu. Oxygenace hemoglobinu je spojena se změnou barvy krve - deoxyhemoglobin je tmavě červený, oxyhemoglobin světle červený.

Oxyhemoglobin je silnější kyselinou než deoxyhemoglobin. Ve tkáních vlivem buněčného dýchání vzniká větší množství oxidu uhličitého, který reaguje s vodou na kyselinu uhličitou, ta se dále disociuje na HCO_3^- a H^+ . Tím se snižuje pH v tkáních. Oxyhemoglobin z plic putuje do tkání, kde je nucen odevzdat kyslík, což je způsobeno faktem, že deoxyhemoglobin (zásaditější) lépe váže tkáňové vodíkové protony než nasycený oxyhemoglobin. V plicích proces probíhá obráceně - deoxyhemoglobin ztrácí vodíkový ion (vzniká oxyhemoglobin), který zpětně reaguje s hydrogenuhličitánovým iontem na kyselinu uhličitou, která je zpětně enzymaticky rozkládána na oxid uhličitý a vodu. Tyto látky jsou poté vydechovány.

Při otravě oxidem uhelnatým vzniká karboxylhemoglobin. Příčinou otravy je fakt, že oxid uhelnatý je vázán na hemoglobin mnohem pevněji (asi 200x) než kyslík, proto již při nízké koncentraci CO ve vzduchu vytlačí oxid uhelnatý molekulu kyslíku z vazby na hemoglobin a krev tak ztrácí schopnost přenášet kyslík [4].



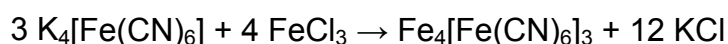
Obr. 8 Strukturální vzorec hemu

4. Návod y pro praktická cvičení

4.1 Tajné inkousty

Většina koordinačních sloučenin je barevná, čehož lze využít při jednoduchých chemických experimentech. Oblíbenou kategorií pokusů je psaní tajnými inkousty, které mohou být zviditelněny použitím vhodného činidla. Na filtrační papír je napsán pomocí malířského štětce, tyčinky, špejle či plnicího pera text nevýrazně zbarveným roztokem č. 1 a po zaschnutí je pomocí rozprašovače postříkán roztokem č. 2. Dojde k chemické reakci, při níž vzniká sloučenina syté barvy a „tajný inkoust“ je tak zviditelněn.

Modrý inkoust lze získat z hexakynoželzatanu draselného $K_4[Fe(CN)_6]$ (tzv. žluté krevní soli) a chloridu železitého, kdy vzniká v kyselém prostředí podle rovnice

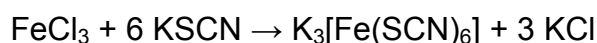


tmavě modrá sraženina hexakynoželzatanu železitého $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (berlínská modř).

Roztok 1: 2% vodný roztok žluté krevní soli

Roztok 2: 2% vodný roztok chloridu železitého lehce okyselený několika kapkami kyseliny chlorovodíkové

Červený inkoust vzniká při reakci thiokyanatanu (např. draselného KSCN) a železité soli (např. chloridu $FeCl_3$), kdy se na papíře po proběhnutí reakce objeví tmavě červený komplex hexathiokyanatoželzitanu draselného.



Pozn.: Ve skutečnosti při reakci vzniká směs několika typů komplexů železa s thiokyanátovým aniontem.

Roztok 1: 2% vodný roztok thiokyanatanu draselného

Roztok 2: 1% vodný roztok chloridu železitého

4.2 Modrotisk

Komplexních sloučenin železa lze využít také ke zhotovení jednoduché „fotografie“. Pokus spočívá v přípravě trihydrátu tris(oxalato)želzitanu draselného $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ citlivého na světlo. Tato sloučenina nanosená na filtrační papír se účinkem světla rozkládá na šťavelan železnatý FeC_2O_4 , který po postříkání vodným roztokem hexakynoželzitanu draselného $K_4[Fe(CN)_6]$ (tzv. červené krevní

soli) dává modře zbarvenou sloučeninu, tzv. Turnbullovu modř $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, zatímco světlem nerozložený $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ s červenou krevní solí nereaguje. Místa na papíru, která byla vystavena světlu tak mají tmavě modrou barvu, naopak místa chráněná před účinky světla zůstanou bezbarvá. Postup je následující:

a) **Příprava trihydrátu tris(oxalato)železitanu draselného:** V kádince o objemu 50 ml rozpustíme v 10 ml horké destilované vody 2 g hexahydrátu chloridu železitého $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, čímž vznikne hnědý roztok. Ve druhé 50 ml kádince rozpustíme v 15 ml horké destilované vody 7 g oxalátu (šťavelanu) draselného $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. V tmavé místnosti oba roztoky za horka smísíme, čímž vznikne intenzivně zelený roztok. Poté přidáme 1 kapku 30% roztoku peroxidu vodíku, směs promícháme a umístíme do stolu, kde za nepřístupu světla roztok zchladne na laboratorní teplotu. Během několika hodin se vyloučí zelené krystaly produktu $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Obr. 9), které za nepřístupu světla zfiltrujeme za sníženého tlaku a uložíme do neprůhledné prachovnice.



Obr. 9 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Poznámka: Pokud je možné v experimentu pokračovat ihned, není nutné čekat na vývoj krystalů a lze přímo použít k přípravě „fotografického papíru“ roztok tris(oxalato)železitanu draselného.

b) **Příprava fotografického papíru:** Filtrační papír zvolené velikosti (např. čtverec 10x10 cm) se nasytí vodným roztokem tris(oxalato)železitanu draselného a ponechá se usušit za laboratorní teploty bez přístupu světla (např. v zavřeném laboratorním stole).

c) **Expozice** („fotografování“): Expozici je možné provést několika způsoby. Předmět nebo obrázek vystřižený z tvrdého papíru volně položíme na fotografický papír a exponujeme slunečním zářením (např. na okenním parapetu)

nebo ze vzdálenosti asi 25 cm běžnou lampou po dobu cca 30 minut. Fotografovaný objekt je možné spolu s „fotopapírem“ přilepit izolepou na okenní sklo. K expozici lze také využít meotaru, v tomto případě fotografovaný předmět či obrázek leží pod fotografickým papírem na ploše meotaru a doba osvětlení je kratší (pouze několik minut). Během expozice dochází v místech osvitů k rozkladu tris(oxalato)železitanu draselného podle rovnice:



d) **Vyvolání obrazu:** Principem vyvolání obrazu je reakce mezi ionty železnatými (v oxalátu železnatém, který vznikl rozkladem tris(oxalato)železitanu draselného při osvětlení) s hexakyanoželezitanem draselným $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (červenou krevní solí). K vyvolání použijeme 1% vodný roztok červené krevní soli, který nalijeme do rozprašovače a rovnoměrně jím postříkáme exponovaný fotopapír. Na osvětlených místech vzniká intenzivně modré zbarvení $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (tzv. Turnbullova modř), zatímco místa krytá zobrazovanými předměty či obrázky zůstávají bílá (obr.10).



Obr. 10 Výsledná fotografie

e) **Ustálení snímku:** Pokud vyvolaný snímek necháme bez ustálení usušit na světle, nebo pokud jej po usušení na světle přechováváme, probíhá rozklad tris(oxalato)železitanu přítomného v papíře dále i na původně neosvětlených místech a celý papír získá časem modrou barvu, čímž dojde ke znehodnocení „fotografie“. Proto je nutné snímek ustálit vymýváním vyvolaného snímku ve vodě. Aby se filtrační papír praním ve vodě nepotrhal, místo kleští či pinzety je vhodnější s ním při vymývání zbytků červené krevní soli opatrně manipulovat rukama za použití gumových rukavic [5].

5. Přehled použité literatury a internetových odkazů

1. Vacík J. a kol.: *Chemie pro gymnázia I. (obecná a anorganická)*. Praha: SPN, 1984.
2. Teplý J.: *Koordinální sloučeniny – chemická rarita, nebo všední záležitost?* Praha: P3K, 2012.
3. Honza J., Mareček A.: *Chemie pro čtyřletá gymnázia, 2. díl*. Brno: DaTaPrint, 1996.
4. Klouda P.: *Základy biochemie*. Ostrava: Pavel Klouda, 2000.
5. Matoušková Š., Rohovec J.: *Železo a jeho sloučeniny – laboratorní cvičení a experimenty pro výuku chemie přechodného prvku*. Manuál k praktiku, UK Praha, 2011.