

CHÉMIA PRE STAVEBNÝCH INŽINIEROV

1. HMOTA A JEJ VLASTNOSTI

FORMY HMOTY

- a/ LÁTKY - majú korpuskulárnu (časticovú) štruktúru; skladajú sa z častíc ktoré majú nenulovú hmotnosť. Medzi látkové formy hmoty zaradujeme
- 1/ elementárne častice (elektróny, protóny, neutróny)
 - 2/ zložitejšie mikročastice (atómy, ióny, molekuly,...)
 - 3/ makroskopické telesá, biologické útvary, kozmické útvary.
- b/ POLIA - nepretržitá forma hmoty. Hmotnosť je rovná nule. Majú vlnovú povahu. Sprostredkujú vzájomné pôsobenie medzi časticami (diskrétnymi formami hmoty). Šíria sa rýchlosťou svetla. Rozdelenie:
- 1/ Gravitačné pole
 - 2/ Elektromagnetické pole
 - 3/ Jadrové pole
- Najsilšie sú gravitačné, najsilnejšie sú jadrové sily.

ŠTRUKTÚRA ATÓMU

ATÓM je najmenšia časť chemického prvku. Je základná stavebná častica chemických látok. Základné elementárne častice tvoriace atóm sú protóny, neutróny a elektróny.

Atómy sú zložené z atómových jadier a elektrónových obalov. V zásade platí heliocentrický (planetárny) model v ktorom Slnko predstavuje jadro atómu a planéty elektróny. Atómy sú elektroneutrálne. Počet protónov v jadre (celkový kladný el. náboj jadra) sa rovná počtu elektrónov v elektrónovom obale atómu (zápornému náboju elektrónového obalu). Neutróny sú bez náboja. (Ďalej pozri „elektrónový obal atómu“).

Väčšina atómov v prírode je viazaná vo forme prvkov (napr. síra, zlato) alebo zlúčenín. Výnimkou sú vzácne plyny He – Rn, ktoré sa vyskytujú ako voľné (nezlúčené) atómy. (MOLEKULA - najmenšie častica látky (zlúčeniny) schopná samostatne existovať a zachovať si základné chemické vlastnosti danej látky. Tvorí ju dva a viac atómov spojených chemickou väzbou. Jej zloženie vyjadruje chemický vzorec (napr.: H₂, CO₂, CH₄, NH₃, H₂O).

2. JADRO ATÓMU

JADRO ATÓMU je zložené z protónov a neutrónov. Hmotnosť atómu je sústredená v jadre. Hmotnosť elektrónov (e^-) je asi 2000 krát menšia ako hmotnosť protónov (p^+) alebo neutrónov (n^0). Jadro atómu (nukleus) je umiestnené v strede atómu, má veľmi malý priemer d_j v porovnaní s veľkosťou celého atómu d_{at} a má obrovskú hustotu ρ_j . Pretože protóny a neutróny sú v jadre, označujú sa aj ako nukleóny.

$m(p^+) = 1,673 \cdot 10^{-27}$ kg, $m(n^0) = 1,675 \cdot 10^{-27}$ kg, $m(e^-) = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg, $m({}_6C) = 1,99 \cdot 10^{-26}$ kg, Približný priemer jadier atómov $d_j = 1 \cdot 10^{-14}$ m, atómov $d_{at} = 1 \cdot 10^{-10} - 6 \cdot 10^{-10}$ m (0,1 - 0,6 nm). Hustota jadra $\rho_j \sim 10^{17}$ kg.m⁻³. Prakticky celú hmotnosť atómu tvorí hmotnosť jadra.

ATÓMOVÉ A HMOTNOSTNÉ (NUKLEÓNOVÉ) ČÍSLO

${}^A_Z X$ - symbolika pre všeobecné označenie atómov

A - Nukleónové (hmotnostné) číslo vyjadruje počet $p^+ + n^0$ v jadre;

Z - Atómové (protónové) číslo vyjadruje :

a/ počet p^+ v jadre

c) poradové číslo atómu v periodickej sústave,

b/ počet kladných nábojov v jadre, d/ definuje prvok.

PRVOK, NUKLID, IZOTOP

PRVOK - látka tvorená súborom atómov s rovnakým atómovým číslom. V prírode sa vyskytuje 90 prvkov s atómovým č. 1-92 (okrem ${}_{43}\text{Tc}$ a ${}_{61}\text{Pm}$, ktoré sú rádioaktívne, majú krátky polčas rozpadu a premenili sa na iné prvky)

NUKLID – názov pre atómy s rovnakým počtom protónov a neutrónov v jadre. (Súborom rovnakých atómov nelíšiacich sa ani atómovým číslom (Z) ani nukleónovým číslom (A). V prírode sa vyskytuje 329 nuklidov, z toho 273 stabilných a 56 rádioaktívnych. 20 prvkov je monoizotopických. (Existuje cca 2000 umelých rádioaktívnych izotopov).

IZOTOP – je názov pre atómy prvku ktoré sa líšia počtom neutrónov v jadre (atómovou hmotnosťou). Sú to teda nuklidy s rovnakým počtom protónov v jadre (atómovým číslom Z), ktoré sa líšia počtom neutrónov (hmotnostným číslom A). *Izo-top vyjadruje aj rovnaké miesto v tabuľke.*

RELATÍVNA ATÓMOVÁ A MOLEKULOVÁ HMOTNOSŤ, LÁTKOVÉ MNOŽSTVO

Pozri: V. Pavlík, *Chémia pre stavebných inžinierov, Pomôcka na cvičenia.*

RÁDIOAKTIVITA

RÁDIOAKTIVITA – je samovoľná premena jadier spojená s emisiou niektorých elementárnych častíc, alebo skupín častíc z priestoru jadra. Tiež : samovoľná emisia ionizujúceho žiarenia z jadra atómu.

Poznáme rádioaktivitu prírodných prvkov a rádioaktivitu umelo pripravených nuklidov. V prípade prírodných prvkov spôsobujúcich prírodnú rádioaktivitu je známe najmä žiarenia α , β a γ . Rádioaktivitu charakterizuje:

- a/ **druh žiarenia** (α , β , γ a iné),
- b/ **energia žiarenia**,
- c/ **rýchlosť rádioaktívnej premeny** (polčas rozpadu).

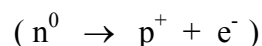
Stručná charakteristika α , β a γ žiarenia:

PREMENA α - rozpad, pri ktorom sa z jadra uvoľňujú (vystreľujú) α častice, t.j. jadrá hélia ${}^4_2\text{He}^{2+}$. Označujú sa ako α žiarenie. Rýchlosť vyletujúcich α častíc je asi 10 % rýchlosti svetla. Majú veľkú ionizačnú schopnosť (vznik iónov v plynch a tkanivách). Vo vzduchu prenikajú niekoľko cm, v tkanivách asi 0,05 mm (nepreniknú prakticky pokožkou alebo listom papiera). Sú brzdené nárazmi s jadrami atómov v molekulách vzduchu, atď. Hmotnosť a náboj jadier klesá. Významným príkladom je vznik radónu z rádia 226.



budovách)

PREMENA β - rozpad pri ktorom sa z jadra uvoľňujú (vystreľujú) elektróny e^- . Tieto elektróny nesúvisia s el. tvoriacimi elektrónový obal atómu, ale vznikajú v jadre z neutrónov. Ich rýchlosť je až 99 % rýchlosti svetla. Majú menšiu ionizačnú schopnosť ako α častice. Vo vzduchu prenikajú v závislosti od ich rýchlosti (energie) 6 až 300 cm, v tkanivách asi od 0,06 do 4 mm. Napr.:



ŽIARENIE γ - jadrá, ktoré sa tvoria rozpadom nemusia byť po svojom vzniku v stabilnom stave. Prebytok energie vyžiaria vo forme fotónov (elektromagnetické žiarenie) s veľmi malou vlnovou dĺžkou (nulová kludová hmotnosť, pohybujú sa rýchlosťou svetla c). Pretože je nehmotné má veľkú prenikavosť. Prenikavosť závisí od jeho vlnovej dĺžky (energie). Napr. intenzita γ -žiarenia ktorého zdrojom je kobalt-60 sa zníži prechodom cez 30 mm hrubú vrstvu olova asi o 10 %. Preniká aj relatívne veľkou hrúbkou

betónu a iných stavebných materiálov. Absorpcia γ -žiarenia v materiáli závisí od jeho zloženia, vo všeobecnosti vzrastá s atómovým číslom prvku.

Ionizujúce žiarenie. Týmto názvom označujeme každý druh žiarenia ktorý spôsobuje ionizáciu atómov alebo molekúl látok v plynách, kvapalinách, tuhých látkach, resp. tkanivách. Ionizáciu prostredia môžu spôsobovať hmotné častice, napr. α a β častice, protóny, neutróny (korpuskulárne žiarenie) alebo fotóny elektromagnetického žiarenia, napr. γ žiarenie, RTG žiarenie, kozmické žiarenie. Prechodom ionizujúceho žiarenia látkovým prostredím vznikajú v tomto prostredí elektricky nabitú časti (katióny a voľné elektróny). Ionizačné účinky α , β a γ žiarenia sú v pomere asi $10^4 : 10^2 : 1$. Najväčší je teda ionizujúci účinok α častíc.

ROZPADOVÉ RADY

Atóm (prvok) ktorého jadro sa rozpadá nazývame MATERSKÝ PRVOK, nový prvok ktorý vznikol po premene sa nazýva DCÉRSKY PRODUKT (PRVOK). Dcérske produkty (jadrá, ktoré sa vytvorili rozpadom) môžu byť opäť nukleárne nestabilné (rádioaktívne) a ďalej sa rozpadajú na ďalšie dcérske produkty. Vzniká reťazec rádioaktívnych prvkov (rozpadový rad), ktorý je zakončený nerádioaktívnym prvkom (niektorý izotop Pb). Známe sú štyri rozpadové rady, v prírode existujú tri. Počet jednotlivých členov v rozpadových radoch presahuje desiatku. V schémach troch prírodných rozpadových radov, uvedených dolu, je uvedený len východiskový prvok, približný stred reťazca vyznačujúci vznik radónu z rádia a koniec reťazca zakončený stabilným izotopom olova.

1. **Uránový (^{238}U):** $^{238}\text{U} \rightarrow \rightarrow \rightarrow ^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn}$ (radón) $\rightarrow \rightarrow \rightarrow ^{206}\text{Pb}$
2. **Thóriový (^{232}Th):** $^{232}\text{Th} \rightarrow \rightarrow \rightarrow ^{223}\text{Ra} \rightarrow ^{220}\text{Rn}$ (thorón) $\rightarrow \rightarrow \rightarrow ^{208}\text{Pb}$
3. **Aktíniový (^{235}U):** $^{235}\text{U} \rightarrow \rightarrow \rightarrow ^{224}\text{Ra} \rightarrow ^{219}\text{Rn}$ (aktinón) $\rightarrow \rightarrow \rightarrow ^{207}\text{Pb}$

Vo významnom uránovo - rádiovom rozpadovom rade je prvým, materským prvkom urán-238 (^{238}U), posledným prvkom (nerádioaktívnym) je olovo-206 (^{206}Pb). Vo vzorke rádioaktívneho materiálu (hornine) je obvykle prítomné niekoľko žiaričov súčasne, ktoré sú v rovnováhe.

Pomer izotopov v prírodnom uráne:

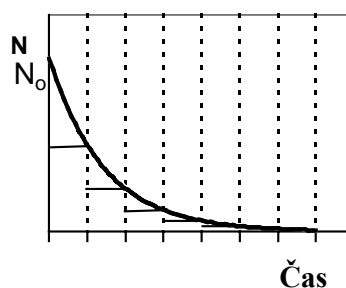
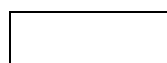
^{238}U (99,28 %)	^{235}U (0,71 %)	^{234}U (0,0054 %)
------------------------------	-----------------------------	-------------------------------

Priemerný obsah U a Th v kontinentálnej zemskej kôre:

NUKLID	PRIEMERNÝ OBSAH ppm ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	AKTIVITA Bq.kg^{-1}
^{238}U	2,8	36
^{232}Th	10,7	44

KINETIKA (RÝCHLOSŤ) RÁDIOAKTÍVNEHO ROZPADU

Rádioaktívne jadrá rôznych nuklidov sa rozpadávajú rôznou rýchlosťou. Rádioaktívny rozpad nie je závislý na vonkajších podmienkach (teplota, tlak, skupenstvo, či je atóm vo forme prvku alebo zlúčeniny atď). Počet nerozpadnutých jadier rádioaktívneho nuklidu (rádionuklidu) s časom postupne klesá. Pokles počtu nerozpadnutých atómov rádioaktívneho nuklidu (ako aj intenzitu resp. aktivitu žiarenia) v závislosti na čase vyjadruje rovnica a obrázok:



N_0 - pôvodný počet rádioaktívnych atómov (zodpovedá počiatočnému žiareniu, resp. aktivite),

N - počet rádioaktívnych atómov po čase t,

t - čas,

k - konštanta úmernosti, rozpadová konštanta [s^{-1} , rok $^{-1}$ a pod.]. (Nemení sa v závislosti na čase).

Polčas rozpadu ($t_{1/2}$): Časový interval za ktorý sa rozpadne polovica prítomných rádioaktívnych jadier atómov označujeme ako polčas rozpadu. Za tento čas sa zníži rádioaktivita na polovicu. Na obrázku je vyznačený čas rovný siedmim polčasom rozpadu. Polčasy rozpadu sa môžu pohybovať od zlomkov sekundy prakticky po nekonečno. Napr.: ^{212}Po má $t_{1/2} = 3 \cdot 10^{-7}$ s, ^{232}Th má $t_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$ roka.

VYBRANÉ VELIČINY A JEDNOTKY

AKTIVITA (A): je počet rádioaktívnych premien rádionuklidu za časovú jednotku ($A = -dN/dt$). Pokles aktivity sa riadi zhodnou rovnicou ako pokles počtu rádioaktívnych prvkov:

$$A = A_0 \cdot e^{-kt}$$

kde: A_0 - je počiatková aktivita; A - je aktivita v čase t.

Jednotkou aktivity je **becquerel (Bq)** ktorý zodpovedá jednému rozpadu za sekundu ($\text{Bq} = \text{s}^{-1}$).

Hmotnosť aktivity - je aktivita vzťahovaná na jednotku hmotnosti látky, jednotkou je **Bq.kg $^{-1}$** .

Objemová aktivita - je aktivita vzťahovaná na jednotku objemu látky (plynu). Jednotkou je **Bq.m $^{-3}$** .

DÁVKA (radiačná absorbovaná dávka, **D**): je množstvo energie odovzdanej uvažovanej látke ionizujúcim žiarením vzťahované na jednotku hmotnosti (**množstvo absorbovanej energie na jednotku hmotnosti tkaniva, alebo orgánu**). Je mierou ožiarenia látky. Jednotkou je **gray (Gy)**; pričom $\text{Gy} = \text{J.kg}^{-1}$.

DÁVKOVÝ PRÍKON: rýchlosť ktorou dávka narastá; meria sa grayoch za čas (Gy/s, Gy/hod) apod.

DÁVKOVÝ EKVIVALENT (H) - vyjadruje mieru **biologického účinku** rôznych druhov ionizujúceho žiarenia na živé tkanivo (ekvivalenciu poškodenia). Je teda biofyzikálnou veličinou zohľadňujúcou rozdiely v pôsobení rôznych druhov ionizujúceho žiarenia na bunky ľudských tkanív. Jednotkou pre dávkový ekvivalent je **sievert (Sv)**.

Ionizujúce žiarenie spôsobuje biologické a genetické poškodenie. Biologický účinok žiarenia závisí od druhu žiarenia, dávky ionizujúceho žiarenia (Gy), od dávkového príkonu, čiže rýchlosti ožiarenia (Gy.s^{-1}) a rozdelení dávky v biologickom objekte. Účinok vysokoenergetického elektromagnetického žiarenia (γ) a korpuskulárneho žiarenia (α , β , alebo neutrónového) sa líši. Napríklad α -žiarenie spôsobuje asi 20 krát väčšie biologické poškodenie ako γ -žiarenie alebo rtg. žiarenie aj pri rovnakom množstve absorbovanej energie. Na vyjadrovanie (odhad) biologickej škodlivosti rôznych druhov ionizujúceho žiarenia a monitorovanie biologického nebezpečenstva slúži jednotka sievert. Dávkový ekvivalent v Sv sa vypočíta tak, že absorbovanú dávku v danom bode tkaniva vynásobíme tzv. faktorom kvality, ktorý vyjadruje biologickú účinnosť žiarenia. Pre fotóny, gama žiarenie a elektróny má hodnotu 1, pre neutróny má hodnotu 5-20 podľa ich energie a pre častice alfa a ťažké nabitú častice má hodnotu 20. Platí teda, že v prípade častíc alfa a neutrónov dávka 1 Gy odpovedá dávkový ekvivalent až 5 - 20 Sv podľa ich energie.

Zdroje ožiarenie človeka: Zdroje žiarenia môžu byť:

- prírodné** - kozmické žiarenie, rádionuklidy obsiahnuté v zemskej kôre a rádioaktívne produkty ich rozpadu, prípadne rádionuklidy vznikajúce v atmosfére;
- umelé** - jadrové zariadenia, lekárske zariadenia a pod.

Ľudské telo môže byť ožiarené zdrojom ionizujúceho žiarenia nachádzajúcim sa mimo ľudského tela (**vonkajšie zdroje**), alebo rádionuklidmi prijatými do organizmu vdychovaním, alebo prijímaním potravín a vody (**vnútorné zdroje** ožiarenia). **Medzi rádionuklidy významné hľadiska vnútorného**

ožiarenia patrí najmä radón (^{222}Rn) a thorón (^{220}Rn) a ich produkty premeny. Významný je aj izotop draslíka (^{40}K).

JADROVÉ REAKCIE

• Prírodná rádioaktivita (rozpad α , β a γ) je príkladom reakcií, ktoré prebiehajú v jadrách atómov. Pri týchto reakciách sa môže meniť počet protónov a neutrónov v jadre prvku. Pri zmene počtu protónov sa prvok mení na iný (transmutácia prvkov). • Jadrové reakcie prebiehajú napr. pri odstreľovaní jadier elementárnymi časticami (napr. α -časticami, protónmi, deuterónmi, neutrónmi) s veľkou energiou. Zdrojom týchto častíc môžu byť rádioaktívne žiariče alebo urýchľovače častíc. Ožiareními materiálov v nich môžu vzniknúť nové nuklidy. Ožiarenie materiálov môže vyvolať aj ich rádioaktivitu, ak jadrovými reakciami v nich vzniknúť nové prvky sú rádioaktívne. • Medzi jadrové reakcie patrí aj štiepenie jadier ťažkých prvkov neutrónmi (jadrové reaktory, zbrane) a jadrová syntéza, pri ktorej zlučujú jadrá atómov ľahkých prvkov na ťažšie (hviezdy, vývoj termojadrových reaktorov, zbrane).

POUŽITIE RÁDIOAKTÍVNYCH IZOTOPOV V STAVEBNÍCTVE

V defektoskopii - pri zisťovaní väd rôznych materiálov. Zdroj žiarenia sú RTG prístroje (lampy) alebo rádioaktívne izotopy, najčastejšie ^{60}Co . Pri sledovaní toku podzemných vôd (použitie superťažkej vody T_2O T = trícium). Pri zisťovaní netesnosti, resp. upchatia potrubia (použitie plynného metylbromidu CH_3Br , $^{82}\text{Br}^*$, $t_{1/2} = 36$ hodín). Ako stavoznaky pre sypké alebo kvapalné materiály. Pri meraní vlhkosti materiálov (voda pôsobí ako spomaľovač tzv. rýchlych neutrónov, ktoré sa potom vhodným spôsobom registrujú).

RÁDIOAKTIVITA STAVEBNÝCH MATERIÁLOV A STAVIEB

Rádioaktivita Zeme sa postupne znižuje. Malú časť hmotnosti zemskej kôry tvoria rádioaktívne prvky. V geológii a hygiene žiarenia sa sledujú prevážne draslík (K), thorium (Th) a urán (U) a z uránu vznikajúce rádium (Ra). Jedná sa najmä o nuklidy ^{40}K , ^{232}Th , ^{238}U a ^{226}Ra . Rádioaktivita hornín je zdrojom prirodzeného ionizujúceho žiarenia. Dôsledkom rádioaktivity hornín je aj rádioaktivita stavebných materiálov, ktoré sa z týchto hornín vyrábajú. Spracovaním surovín sa rádioaktivita nemení. Prítomnosť rádioaktívnych prvkov v stavebných materiáloch spôsobuje ožiarenie osôb v budovách dvojakým spôsobom:

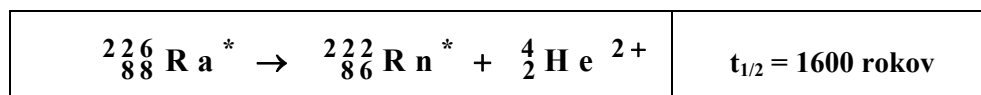
- 1) Ožarovaním celého tela prenikavým **gama žiarením** zo stavebných materiálov (zo stien, podláh a stropov), vznikajúcim ako dôsledok rádioaktívneho rozpadu prírodných rádionuklidov.
- 2) Ožarovaním dýchacích orgánov po vdýchnutí rádioaktívnych nuklidov vo vzduchu. Jedná sa predovšetkým o krátkodobé produkty premeny radónu, ktorý sa emisiou uvoľňuje zo stavebných látok.

RADÓN V BUDOVÁCH

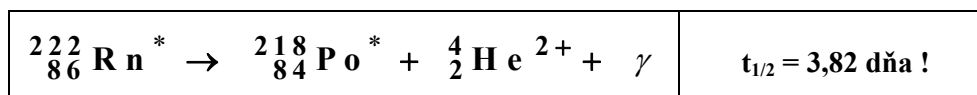
Radón (Rn) má najväčší podiel na ožiarení človeka prírodným žiarením. Je to inertný plyn bez farby a zápachu, vyskytuje sa vo forme voľných (nezlúčených) atómov. V atmosfére je prítomný v minimálnom množstve; má väčšiu hustotu ako vzduch. Môže sa však vo významnej koncentrácii vyskytovať v uzatvorených budovách.

VZNIK A PÔVOD. V prírode môžu vzniknúť tri prirodzené rádioizotopy radónu a to radón ^{222}Rn , thorón, tj. ^{220}Rn a aktinón, tj. ^{219}Rn . Sú plynným produktom vznikajúcim v rámci troch rozpadových radov. Všetky tri izotopy sú rádioaktívne. Vzhľadom ku koncentrácii svojich materských rádionuklidov v horninách a svoj polčas rozpadu je významný najmä radón ^{222}Rn . Ďalšie dva v texte zanedbáme.

Radón ^{222}Rn je rádioaktívny prvok s polčasom rozpadu 3,82 dňa. Rn je jedným z členov U - Ra rozpadového radu prvkov. Zdrojom radónu je zvýšená uránová mineralizácia území zložených z „kyslých“ vyvretých, alebo premenených hornín (napr. granity s výskytom pegmatitových žíl), alebo sedimenty geneticky spojené so zvýšenou uránovou mineralizáciou. Počiatočným prvkom je ^{238}U ($t_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ roka) ktorý sa postupne rozpadá na ďalšie rádioaktívne prvky až po posledný nerádioaktívny prvok ^{206}Pb . Jednotlivé medzistupne rozpadu (ktorých je v tomto rade asi 19) sprevádza v závislosti od typu rozpadu, žiarenie α , β alebo γ . Bezprostredným materským prvkom Rn je ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1600$ rokov), ktorý je prítomný v horninách alebo stavebných látkach. Jadrá ^{226}Ra sa rozpadajú podľa rovnice:



Vznikajúci radón je plyn, ktorý môže prenikať aj z relatívne veľkých hĺbok a vzdialeností. Jeho šírenie z miesta svojho vzniku umožňujú tektonické poruchy a pórovitosť hornín a sedimentov. Plynný Rn v pôdnom vzduchu alebo budovách sa rýchle rozpadá ($t_{1/2} = 3,82$ dňa). Dcérske produkty rozpadu ${}^{222}\text{Rn}$ zodpovedajú atómom tuhých látok a sú silné žiariče α , β alebo γ . Prvých päť dcérskeho produktu má krátky polčas rozpadu, napr.: ${}^{218}\text{Po}$ ($t_{1/2} = 3,05$ minúty; žiarenie α a γ), ${}^{214}\text{Pb}$ ($t_{1/2} = 26,8$ min.; žiarenie β a γ), atď. Prvý dcérskeho produktu radónu vzniká podľa rovnice:



VPLYV Rn NA ZDRAVIE ČLOVEKA. „Pevné“ rozpadové produkty sa môžu viazať na prachových časticiach, alebo aerosóloch (častočkách koloidných rozmerov) prítomných vo vzduchu. Pri dýchaní sa tieto častočky môžu zachytávať v prieduškách a pľúcnych komôrkach. Vzniká možnosť lokálneho ožiarovania a poškodenia (dolet α častíc je malý, v tkanive asi 70 μm) s následným zdravotným rizikom (vznik karcinómu pľúc).

ZDROJE Rn V BUDOVÁCH :

- 1/ **GEOLOGICKÉ PODLOŽIE STAVIEB**, tj. horniny pod objektom. Množstvo Rn v objekte v tomto prípade závisí od:
 - a/ Rádioaktivity materskej horniny (najviac Ra obsahujú vyvreté horniny);
 - b/ Priepustnosti pôdnych vrstiev a koncentrácie Rn (objemovej aktivity) v pôdnom vzduchu. Transport Rn z miesta vzniku k povrchu je časovo ohraničený vzhľadom na krátky polčas rozpadu (3,8 dňa).
 - c/ Typ a kvality stavby. Prienik Rn z podlažia závisí od typu a tvaru konštrukcie, od konštrukčných detailov (napr. inštaláčne priestupy v podlahe a vykurovacie kanály), od prítomnosti trhlín a otvorov v podlahe a stenách suterénu, od styku podlahových a stenových častí konštrukcie, atď. Nastáva prienik Rn cez trhliny v základoch, nasávanie pôdneho vzduchu v dôsledku komínového efektu stavby (v prípade výškových budov), atď.
- 2/ **STAVEBNÉ MATERIÁLY.** Niektoré prírodné suroviny a z nich vyrobené stavebné materiály môžu obsahovať Ra. Z neho vzniká Rn, ktorý difunduje z tuhej látky cez dutiny a póry von do ovzdušia. Množstvo materského rádia a z neho uvoľneného radónu závisí od zloženia stavebného materiálu, resp. od geologického pôvodu a zloženia uvažovanej suroviny. **Príklady:** stavebný kameň, hlušiny z rudných baní, hlina, štrk, piesok, betóny z kameniva z kyslých vyvretých hornín, tehly, pórobetón na báze popolčekov, škvary, obklady a dlažby z ťažkých ílov, obkladačky, vápno a pod. Vyhláška Ministerstva zdravotníctva obmedzuje **mernú aktivitu ${}^{226}\text{Ra}$ stavebných materiálov pre niektoré objekty na 120 Bq/kg.** Technické požiadavky pre niektoré materiály sú uvádzané v Slovenských technických normách. V nich sa predpisujú aj limity pre obsah prírodných rádionuklidov. Plasty na báze makromolekulových látok (PVC, PE, epoxidy a pod.) obsahujú veľmi málo prírodných rádioaktívnych látok.
- 3/ **VODA.** Rn je plyn ktorý sa čiastočne rozpúšťa vo vode. Platí to najmä pre spodné vody ktoré sú v kontakte s rádioaktívnou horninou. Rn sa potom uvoľňuje z vody pri znížení tlaku, napr. v sprchách, pri praní a pod. Príspevok vody k úrovni objemovej aktivity Rn je obvykle malý.

*Vyhláška MZd SR č.406/92 ukladá aby v prípade výstavby alebo prestavby budov nebola ekvivalentná objemová aktivita radónu v pobytovej priestore v priemere za rok väčšia ako 100 Bq.m⁻³ a v doteraz postavených bytových priestoroch bola max. 200 Bq.m⁻³. Okrem toho budovy postavené na územiach s vyšším radónovým rizikom musia byť chránené proti prenikaniu Rn z podlažia. Koncentrácia rozpadových produktov vo vzduchu sa neudáva koncentraciami jednotlivých produktov, ale súhrnnou koncentraciou všetkých produktov, ktorá je daná veľkosťou energie alfa častíc zmesi rozpadových produktov. Táto veličina sa nazýva **rovnovážna ekvivalentná objemová aktivita radónu (EOAR).***

OPATRENIA NA ZNÍŽENIE ÚROVNE OBJEMOVEJ AKTIVITY RADÓNU V BUDOVÁCH.
a/ nájsť zdroj Rn, b/ zabrániť prieniku Rn do budovy (utesnením alebo odvetraním podlažia stavby, izolovaním podlahy najnižšieho podlažia, lokálnym utesnením vstupu Rn z pôdy do budovy, zvýšením atm. tlaku v suterénnych priestoroch a pod), c/ dostatočným vetraním (zníženie koncentrácie radónu).

3. ELEKTRÓNOVÝ OBAL ATÓMU

Poznatky o usporiadaní elektrónov v elektrónovom obale atómov sú podmienkou pre pochopenie ich fyzikálnych aj chemických vlastností. Chemické vlastnosti prvku sú určované ich elektrónovými obalmi, presnejšie ich vonkajšou - valenčnou vrstvou. Valenčné vrstvy rôznych atómov môžu vzájomne „reagovať“ a vytvárať tak chemickú väzbu. Vnútorne vrstvy elektrónového obalu sa na tvorbe chemických väzieb nezúčastňujú.

MODELY ATÓMU

Poznatky o stavbe atómu sú výsledkom vyhodnocovania fyzikálnych experimentov zaoberajúcimi sa napr.: prenikaním a odrazom α častíc cez kovové fólie; ionizáciou plynov; meraním spektier, atď. Jeden z prvých modelov o stavbe atómu navrhol J.J. Thomson (1904). Thomsonov model atómu sa zakladal na predstave o vzájomne „pomiešaných“ kladných a záporných nábojov v atóme. Postupne vznikli ďalšie modely atómu.

1/ Planetárny (heliocentrický) model atómu (1909 - 1914, Rutherford): Atóm nie je homogénna častica. Má hmotné, kladne nabitú centrum (jadro). Elektróny, ktoré majú záporný elektrický náboj, obiehajú okolo jadra po kruhových dráhach, pričom coulombovská (elektrostatická) príťažlivá sila medzi jadrom (+) a elektrónom (-) pôsobí dostredivou silou na elektrón pohybujúci sa na kruhovej dráhe. Zdôvodnenie a vysvetlenie stavu atómu vysvetľované klasickou fyzikou však bolo v rozpore s experimentálnymi výsledkami. Pri klasicky chápanom kruhovom pohybe elektrónu okolo kladného jadra by atóm strácal spojito energiu vo forme elektromagnetického žiarenia. Atómové spektrá merané fyzikmi by preto mali mať spojité charakter. Okrem toho elektrón by mal nakoniec „spadnúť“ do jadra. Atómové spektrá však majú čiarový charakter a atómy sú stabilné. Práve štúdium optických a röntgenových spektier viedlo k vzniku dnešných predstáv o štruktúre elektrónového obalu atómu.

Rozkladom zväzku lúčov elektromagnetického žiarenia, ktoré obsahuje rozličné vlnové dĺžky, vzniká **SPEKTRUM**. Spektrum je usporiadaný súbor frekvencií (vlnových dĺžok) polychromatického žiarenia ktoré vysiela konkrétny zdroj. **Spojité spektrum** vo viditeľnej oblasti možno pozorovať ako plynulý, spojitý prechod z jednej farby do druhej, ako má napr. dúha. Vzniká rozkladom „bieleho svetla“ na hranole alebo mriežke. Biele svetlo obsahuje „všetky“ vlnové dĺžky, je tvorené zmesou farieb.

Atómové spektrá. Svetlo, t.j. elektromagnetické žiarenie, ktoré vysielaajú atómy prvkov v plameni alebo elektrickom oblúku možno tiež rozložiť napr. hranolom alebo mriežkou na jednotlivé vlnové dĺžky(farby). Takéto spektrum **má čiarový charakter**. Vo viditeľnej oblasti čiarových spektier jednotlivých prvkov sú prítomné úzke farebné čiary, každá s jednou vlnovou dĺžkou. Priestor medzi čiarami je tmavý(chýbajúce vlnové dĺžky). Takéto spektrá vznikajú napr. spektrálnym rozkladom žiarenia ktoré emitujú excitované atómy. Atómové spektrá vznikajú preskokmi elektrónov v medzi jednotlivými vrstvami elektrónového obalu atómov. Každému prvku zodpovedá jeho vlastné spektrum, ktoré obsahuje niekoľko sérií čiar.

Oko vníma elektromagnetické žiarenie v rozsahu vlnových dĺžok 380 až 760 nm (tzv. viditeľná oblasť spektra). Okrem farebných čiar vo viditeľnej oblasti existujú atómové spektrá v aj ultrafialovej, alebo infračervenej oblasti elektromagnetického žiarenia.

2/ Bohrov model atómu (vodíka) (1913, N. Bohr):

Vychádzal z uznania planetárneho modelu atómu a z poznatkov o kvantovom charaktere žiarenia. N. Bohr pôvodný model atómu doplnil niektorými axiomatickými predpokladmi. Bolo zavedené kvantovanie energie v planetárnom modeli. Elektróny boli považované za mikročastočky (korpuskule) s vlastnosťami mechanických častíc. Teória pre atóm vodíka je sformulovaná do nasledujúcich postulátov (tvrdení):

1. Elektrón sa môže pohybovať v atóme okolo jadra nie v ľubovoľnej vzdialenosti, ale len po určitých dráhach (definovaných vzdialenosťou od jadra a energiou). Tieto „kvantové“ dráhy sú označované písmenami K, L, M, N, O, P...; resp. číslom $n = 1, 2, 3, 4...$ Celé číslo n určuje

poradie dovolených kvantových dráh a označuje sa ako hlavné kvantové číslo. Každá kvantová dráha musí spĺňať podmienku danú vzťahom:

$$2\pi m_e v_e r = nh$$

m_e - hmotnosť elektrónu, v_e - rýchlosť elektrónu, r - polomer kruhovej dráhy,
 n - hlavné kvantové číslo, h - Planckova konštanta.

2. Kvantové dráhy predstavujú stacionárne stavy elektrónu, alebo energetické hladiny. Kým sa elektrón pohybuje po týchto dráhach, je atóm stabilný a nevyžaruje energiu.
3. Pri prechode (preskoku) elektrónu z jednej kvantovej dráhy na inú atóm vyžiari, alebo pohltí energiu vo forme elektromagnetického žiarenia (fotónov). Pri prechode elektrónu so vzdialenejšej dráhy s vyššou energiou (napr. E_2) do dráhy bližšej k jadru s nižšou energiou (E_1) sa rozdiel energií vyžiari. Pri prechode elektrónu z nižšej na vyššiu dráhu atóm energiu pohltí. Frekvencia žiarenia (ν) a jeho vlnová dĺžka (λ), t.j. „farba“, vyplýva zo vzťahu:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda \quad (c - \text{rýchlosť svetla})$$

3/ Vlnovo mechanický model atómu

Model atómu je založený na poznatkoch modernej fyziky, označovaných ako kvantová, alebo aj vlnová mechanika. Klasická newtonova mechanika je založená na zákonoch pohybu makroskopických telies. Vlnová mechanika poskytuje postupy dovoľujúce vystihnúť vlnovo-časticový (dvojaký) charakter hmoty a žiarivej energie. Zaoberá sa zákonmi pohybu mikročastíc. Vlnovú (kvantovú) mechaniku môžeme teda charakterizovať ako teóriu o mechanike mikročastíc (atómov, molekúl). Uplatňujú sa nasledujúce poznatky fyziky o vlastnostiach mikroobjektov:

- 1/ **Kvantovanie energie mikročastíc.** (Kvantová teória, 1900, M. Planck). Pri opisovaní hmoty zohľadňujeme skutočnosť, že energia častice môže byť menená len po kvantách. Mikročastice pri pohybe môžu mať len určité hodnoty energie.
- 2/ **Korpuskulárno-vlnový charakter mikročastíc** (Vlnová mechanika, 1923, de Broglie). Všetky hmotné častice (korpuskuly) v pohybe majú aj vlastnosti vlnenia. Každý mikročastici zodpovedá hmotná vlna. Mikročastice teda prejavujú dualizmus (dvojakosť) chovania. Niekedy sa viac prejavuje ich časticový (korpuskulárny) charakter, napr. fotoelektrický jav, inokedy zasa ich vlnový charakter, napr. difrakcia elektrónov na kryštálovej mriežke.
- 3/ **Heisenbergov princíp neurčitosti** (1926, W. Heisenberg). Nie je možné presne určiť súčasne polohu častice a jej moment hybnosti (rýchlosť). Platí obmedzenie presnosti popisovania pohybu mikročastíc. (Uplatňuje sa štatistický charakter zákonov popisujúcich chovanie mikročastíc.)

Vo vlnovo-mechanickom modeli elektrón chápeme ako stojaté trojrozmerné vlnenie hmotnej vlny. Elektrón môže byť preto len v takých dráhach, do ktorých sa zmestí celočíselný násobok jeho vlnovej dĺžky (počet celých vln). Vlnový charakter elektrónu možno vyjadriť pomocou diferenciálnej vlnovej rovnice (tzv. Schrödingerovej rovnice). Schrödinger (1926) použil na opis vlastností elektrónu v elektrickom poli atómového jadra komplexnú vlnovú funkciu ψ , ktorá matematicky popisuje stav elektrónu. Riešil najjednoduchší prípad - atóm vodíka. Štvorec tejto funkcie (ψ^2) vyjadruje priestor, kde sa elektrón nechádza s najväčšou pravdepodobnosťou. Tieto priestory nazývame **orbitály**. Elektrón môžeme teda považovať za oblak elektrického náboja, ktorého hustota v ktoromkoľvek bode priestoru je úmerná ψ^2 . Elektróny sa teda nepohybujú okolo jadra ľubovoľne, ale vyskytujú sa iba v určitom priestore s nenulovou pravdepodobnosťou.

Atómový orbitál (AO) teda predstavuje priestor (oblasť) v okolí jadra, kde sa elektrón nachádza s najväčšou pravdepodobnosťou. Tieto oblasti "elektrónovej vlny" majú charakteristické tvary. Podľa tvaru rozoznávame 4 typy atómových orbitálov. Označujeme ich písmenami **s**, **p**, **d**, **f**. Atómový orbitál má súčasne určitú charakteristickú hodnotu energie (energetické hladiny elektrónov) určujúce nepriamo aj vzdialenosť od jadra.

Každý atómový orbitál (elektrónová vlna) je charakterizovaná tromi kvantovými číslami n , l a m_l .

- n** - **hlavné kvantové číslo**. Má hodnoty 1, 2, 3, 4...n. (zodpovedá označeniu vrstiev K, L, M, N atď.) Rozhoduje o **energii** daného AO a charakterizuje jeho veľkosť. Všetky atómové orbitály s rovnakým číslom n tvoria jednu vrstvu. S rastúcim n vzrastá energia AO a vzdialenosť pravdepodobného výskytu elektrónu od jadra.
- l** - **vedľajšie kvantové číslo**. Rozdeľuje orbitály v každej vrstve na menšie skupiny, ktoré tvoria podvrstvu. Môže mať hodnoty 0, 1, 2, 3...až..n-1. Atómové orbitály s hodnotou **l** = 0, 1, 2, 3 označujeme písmenami s, p, d, f Atómové orbitály s, p, d, f v jednej vrstve sa málo líšia energiou. Vedľajšie kvantové číslo určuje aj **tvar** (priestorovú geometriu) AO v atóme. **Tvary AO** :
- s - je guľovo symetrický. (v každej vrstve je **jeden** orbitál **s**).
 - p - je činkovitý (osmičkovitý); (každá vrstva okrem prvej obsahuje **tri** atómové orbitály **p**, ktoré sú energeticky rovnocenné (degenerované)).
 - d - má zložitejší tvar; (každá vrstva okrem prvej a druhej obsahuje **päť** atómových orbitálov **d**, ktoré sú energeticky rovnocenné (degenerované)).
 - f - má zložitejší tvar; (každá vrstva okrem prvej, druhej a tretej obsahuje **sedem** atómových orbitálov **f**, ktoré sú energeticky rovnocenné (degenerované)).
- m_l** - magnetické kvantové číslo. Určuje **orientáciu** AO v súradnom systéme (magnetickom poli). Orbitály p sú na seba kolmé, označujeme ich p_x, p_y, p_z. Orbitály d označujeme d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z2}, d_{x2-y2}.

Ďalším kvantovým číslom je spinové kvantové číslo **m_s**. Toto číslo charakterizuje vlastnosť nazývanú **spin** elektrónu. Možno ho vysvetliť ako „rotáciu“ elektrónu okolo svojej osi. Má len dve hodnoty ± 1/2 (dve opačné rotácie).

VÝSTAVBA ELEKTRÓNOVÉHO OBALU V ATÓME

Súhrn:

- 1/ Elektróny sú okolo jadra usporiadané vo vrstvách s narastajúcou energiou. Označenie vrstiev je K (n = 1), L (n = 2), M (n = 3), atď. Nachádzajú v priestore označovanom ako atómové orbitály (AO). Každú elektrónovú vrstvu (okrem prvej) môžu tvoriť menšie skupiny – podvrstvy.
- 2/ AO označujeme písmenami s, p, d, f. Ich energia sa v rámci vrstvy len mierne líši, obvykle mierne vzrastá. Počet a tvar možných AO v rámci jednotlivých vrstiev je zobrazený na obrázku (prednášky).
- 3) Atómové orbitály rovnakého typu nachádzajúce sa v jednej vrstve sa nelíšia energiou (sú degenerované). Sú to napríklad orbitály p_x, p_y a p_z.

Postupnosť zaplňania jednotlivých orbitálov elektrónmi (výstavbový princíp):

Na popis elektrónovej štruktúry viacelektrónových atómov možno použiť orbitály vodíkového typu a obsadzovať ich postupne elektrónmi (ako šuplíky). Riadime sa pritom tromi základnými princípmi:

1. Pauliho vylučovací princípi (1925, W.Pauli). **Každý AO (šuplík) môže obsahovať najviac dva elektróny líšiace kvantovým číslom m_s (spinom)**. Dva elektróny v jednom AO vytvárajú tzv. elektrónový pár (tzv. voľný, alebo neväzbový elektrónový pár, neväzbová dvojica).
- 2.. **Atómové orbitály sa zaplňajú postupne podľa rastúceho obsahu ich energie**. Postupnosť jednotlivých orbitálov podľa rastúceho obsahu energie je výhodné zobraziť formou obrázku (**pozri prednáška**, lit.). Tento postup sa často označuje ako **výstavbový princíp**. Energia vzrastá vo vrstvách smerom od jadra; v rámci vrstvy o danom kvantovom čísle energia AO mierne vzrastá v poradí **s, p, d, f**. Existujú však určité anomálie. Zistilo sa, že pri prvkoch s at.č. menším ako 20 je atómový orbitál 4s energeticky nižší než 3d. Len čo dôjde (pri vápniku) k obsadeniu AO 4s elektrónmi, energia AO 3d klesne natoľko, že sa tento orbitál stane nižším ako orbitál 4s. Elektróny obsadzujú orbitály s minimálnou energiou, teda v poradí:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 4f \approx 5d < 6p < 7s \approx 5f \approx 6d < 7p$$

3. Hundovým pravidlom (maximálnej multiciplity). Podľa neho sa elektróny umiestňujú do degenerovaných orbitálov (napr. **p_x**, **p_y** a **p_z**) tak, aby tieto degenerované orbitály boli najskôr

obsadené jedným nepárovým elektrónom a až potom sa dopĺňajú elektrónmi s opačným spinom do párov. Pozn.: Nespárené elektróny majú podstatnú úlohu pri tvorbe chemických väzieb.

Elektrónové konfigurácie prvkov ($Z = 1 - 30$)

Atómové číslo	Symbol prvku	ELEKTRÓNOVÉ VRSTVY a počet elektrónov v AO											
		K	L		M			N					
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f		
1	H	1											
2	He	2											
3	Li	2	1										
4	Be	2	2										
5	B	2	2	1									
6	C	2	2	2									
7	N	2	2	3									
8	O	2	2	4									
9	F	2	2	5									
10	Ne	2	2	6									
11	Na	2	2	6	1								
12	Mg	2	2	6	2								
13	Al	2	2	6	2	1							
18	Ar	2	2	6	2	6							
19	K	2	2	6	2	6		1					
20	Ca	2	2	6	2	6		2					
21	Sc	2	2	6	2	6	1	2					
30	Zn	2	2	6	2	6	10	2					

Zápis elektrónovej konfigurácie: ${}_1\text{H} (1s^1)$ ${}_2\text{He} (1s^2)$ ${}_3\text{Li} (1s^2 2s^1)$
 ${}_{11}\text{Na} (1s^2 2s^2 2p^6 3s^1)$ ${}_{30}\text{Zn} (1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2)$

PERIODICKÁ SÚSTAVA PRVKOV – PERIODICKÝ ZÁKON

Periodická sústava chemických prvkov je systém, ktorý obyčajne vo forme tabuliek vyjadruje **periodický zákon**, podľa ktorého sú vlastnosti prvkov periodickou funkciou ich atómových čísel.

Elektróny, ktoré sa nachádzajú na AO najvzdialenejších od jadra, najviac ovplyvňujú chemické vlastnosti prvkov a majú schopnosť tvoriť väzby (valencia = väzba). Nazývajú sa preto **valenčné elektróny**. Orbitály v ktorých sa nachádzajú valenčné elektróny sa nazývajú valenčné orbitály, príslušná vrstva je **valenčná vrstva**.

ŠTRUKTÚRA TABUĽKY PERIODICKEJ SÚSTAVY PRVKOV

V **periodickej tabuľke prvkov** sú prvky usporiadané podľa ich rastúceho atómového čísla. Tabuľka sa skladá z horizontálnych **radov - periód** a vertikálnych **stĺpcov - skupín**. Usporiadanie riadkov a stĺpcov v tabuľke zohľadňuje počet elektrónov vo valenčných vrstvách jednotlivých atómov. V prvom riadku tabuľky sú tie prvky, ktoré elektrónmi obsadzujú prvú elektrónovú vrstvu (H a He). V druhom riadku sú tie prvky, ktoré elektrónmi zapĺňajú druhú elektrónovú vrstvu (Li - Ne), atď. Vonkajšie elektrónové vrstvy atómov usporiadaných pod sebou v rámci jednotlivých skupín majú totožnú štruktúru. Napr. atómy prvkov v prvej skupine prvkov (H, Li, Na, K, Rb, Cs a Fr) majú v poslednej (valenčnej vrstve 1 elektrón). Atómy vzácnych plynov, okrem He, t.j. Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, majú v poslednej vrstve 8 elektrónov. Atómy halogénov majú 7 valenčných elektrónov, atď. V tabuľke sa teda **periodicky opakuje zloženie valenčnej vrstvy** atómov. Pretože chemické aj mnohé fyzikálne vlastnosti závisia od zloženia valenčnej vrstvy, periodicky sa opakujú tiež chemické vlastnosti prvkov. Prvky v jednotlivých skupinách (stĺpcoch) majú rovnaký počet elektrónov vo valenčnej vrstve a preto majú aj podobné

chemické vlastnosti. Periodická tabuľka delí prvky do 18 skupín (stĺcov). Niekedy sa používa rozdelenie len do 8 hlavných skupín (prvky I., II., II., ... - VIII. skupiny). Z postavenia prvku v periodickej sústave možno určiť elektrónovú štruktúru jeho atómu a jeho chemické vlastnosti.

V periodickej tabuľke prvkov sú tieto druhy períód:

- a/ Prvá perióda tzv. **základná perióda** obsahuje H a He (2 prvky).
- b/ Druhá a tretia, tzv. **krátke periódy**, obsahujú po 8 prvkov.
- c/ Štvrtá a piata, tzv. **dlhé periódy**, obsahujú po 18 prvkov.
- d/ Šiesta a siedma, tzv. **veľké periódy**. Šiesta obsahuje 32 prvkov, siedma je nedokončená.

Základné delenie prvkov podľa elektrónovej konfigurácie ich atómov

- a/ **Atómy vzácnych plynov.** Vo všetkých obsadzovaných orbitáloch majú maximálny počet elektrónov. (Všetky sú spárené). V najvzdialenejšej vrstve majú elektróny len v orbitáloch s a p, ktoré sú nimi úplne obsadené (8 elektrónov). Sú to prvky Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. (Atóm hélia má vo valenčnej vrstve len 2 elektróny). Takéto usporiadanie je mimoriadne stabilné. Tieto prvky sú prakticky nereaktívne (inertné). V prírode sa tieto prvky, ako jediné, vyskytujú vo forme nezlúčených atómov v plynnom skupenstve.
- b/ Atómy, ktoré majú neúplne obsadené orbitály s a p v poslednej (valenčnej) vrstve. Označujeme ich ako **atómy neprechodných prvkov**:
Sú to: H, Li - F, Na - Cl, K, Ca, Cu - Br, Rb, Sr, Ag - I, Cs, Ba, Au - At, Fr, Ra
- c/ **Prechodné (tranzitné) prvky**: Atómy prvkov, ktoré majú v poslednej vrstve n elektróny len v orbitáloch s a obsadzujú orbitály d predposlednej, t.j. n - 1 vrstvy.
Ide o prvky: Sc - Ni, Y - Pd, La, Lu - Pt, Ac, Th, Ku ...