

1 Predmet a objekty štúdia anorganickej chémie

1.5.1 Riešené príklady

1.5.1.1 Vypočítajte počet protónov p^+ , neutrónov n a elektrónov e^- v časticiach ${}^{19}_9\text{F}^-$, ${}^{52}_{24}\text{Cr}^{3+}$ a ${}^{257}_{100}\text{Fm}$.

Riešenie: ${}^{19}_9\text{F}^-$: $p^+ = 9$; $n = (19 - 9) = 10$; $e^- = (9 + 1) = 10$

${}^{52}_{24}\text{Cr}^{3+}$: $p^+ = 24$; $n = (52 - 24) = 28$; $e^- = (24 - 3) = 21$

${}^{257}_{100}\text{Fm}$: $p^+ = 100$; $n = (257 - 100) = 157$; $e^- = 100$.

1.5.1.2 Vypočítajte látkové množstvo arzenu a síry, ktoré sa nachádzajú v 930,6 g sulfidu arzeničného As_2S_5 .

Mólová hmotnosť $M(\text{As}_2\text{S}_5) = 310,2 \text{ g mol}^{-1}$.

Riešenie: Látkové množstvo sulfidu arzeničného je

$n(\text{As}_2\text{S}_5) = 930,6 \text{ g} / 310,2 \text{ g mol}^{-1} = 3,00 \text{ mol}$. Zo vzorca vyplýva, že $n(\text{As}) = 3,00 \cdot 2 \text{ mol} = 6 \text{ mol}$, $n(\text{S}) = 3,00 \cdot 5 \text{ mol} = 15,00 \text{ mol}$.

1.5.1.3 Vypočítajte, koľko percent vody obsahuje modrá skalica $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Riešenie: Zo vzorca modrej skalice vyplýva, že v každom móle $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sa nachádza 5 mólov H_2O . Zo vzťahu (1.3) a mólových hmotností dostaneme, že $\%(H_2O) = 100 \cdot 5 \cdot M(H_2O) / M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 100 \cdot 5 \cdot 18,0 \text{ g mol}^{-1} / 249,7 \text{ g mol}^{-1} = 36,0 \%$.

1.5.2 Úlohy

1.5.2.1 Vypočítajte počet molekúl vody H_2O v jednom litri vody.

1.5.2.2 Uvedte pomer počtu atómov sodíka, síry, vodíka a kyslíka v pentahydráte tiosíranu sodného $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

1.5.2.3 Vypočítajte, koľko hmotnostných percent hliníka obsahuje oxid hlinitý Al_2O_3 .

1.5.2.4 Uvedte, ktoré zo sústav: pyrit FeS_2 ; zmes železných pilín Fe a síry S; zmes ľadu a kvapalnej vody; oxid vápenatý CaO (pálené vápno); zmes tuhého a vo vode rozpusteného hydroxidu vápenatého $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (hasené vápno) nie sú chemické látky a zdôvodnite svoju odpoveď.

1.5.2.5 Uvedte, ktoré z látok: papier, oxid kremičitý, 14-karátové zlato, ortuť, morská voda, 24-karátové zlato, uhličitan vápenatý, síra, vzduch, sú prvky a ktoré z nich sú zlúčeniny.

Riešenia úloh

1.5.2.1 $3,346 \cdot 10^{25}$ molekúl H_2O

1.5.2.2 $N(Na) : N(S) : N(H) : N(O) = 1 : 1 : 5 : 4$.

1.5.2.3 $\%(Al) = 54 \cdot 100 / 102 = 52,94$.

1.5.2.4 Chemickými látkami nie sú zmes železných pilín a síry, pretože je to zmes dvoch prvkov, ktorých atómy nie sú vzájomne viazané a ktorej zloženie nie je konštantné (závisí od prípravy). Chemickou látkou nie je ani hasené vápno, pretože je to zmes (suspenzia) dvoch zlúčenín, vody a hydroxidu vápenatého, ktorých pomer závisí od spôsobu prípravy.

1.5.2.5 Prvky: ortuť Hg, 24-karátové zlato Au, síra S; zlúčeniny: oxid kremičitý SiO_2 , uhličitan vápenatý $CaCO_3$.

2 Elektrónová konfigurácia atómov

2.5.1 Riešené príklady

2.5.1.1 Uved'te, ktoré z elektrónových konfigurácií: $3s^1$, $4p^8$, $2d^6$, $7s^2$, $5f^{13}$, $4d^{11}$, $3f^2$ nie sú možné a zdôvodnite svoje tvrdenie.

Riešenie: Nemožné sú $4p^8$ a $4d^{11}$, pretože v jednej vrstve môže byť maximálne 6 elektrónov v orbitáloch p, resp. 10 elektrónov v orbitáloch d; nemožné sú tiež $2d^6$ a $3f^2$, pretože pre vzťah medzi hlavným a vedľajším kvantovým číslom platí: $l < n$.

2.5.1.2 a) Napíšte elektrónovú konfiguráciu katiónu ${}_{27}Co^{3+}$.

b) Uved'te počet nespárených elektrónov v tomto katióne.

c) Uved'te, ktoré z obsadených orbitálov v katióne Co^{3+} sú trojnásobne degenerované.

Riešenie: a) Elektrónovú konfiguráciu katiónu Co^{3+} odvodíme z elektrónovej konfigurácie atómu: ${}_{27}Co$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$ postupným odobratím potrebného počtu elektrónov vždy z orbitálu s maximálnym hlavným kvantovým číslom (2 elektróny z orbitálu 4s) a tretieho elektrónu z orbitálu 3d. Elektrónová konfigurácia katiónu Co^{3+} je teda: Co^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$.

b) Zo šiestich elektrónov v orbitáloch 3d sú v súlade s Hundovým pravidlom 4 nespárené a majú rovnaký spin.

c) Orbitály 2p a 3p.

2.5.1.3 Elektrónové konfigurácie katiónu M^{3+} a aniónu X^{2-} sú:

M^{3+} : $[Ar] 3d^6$; X^{2-} : $[Ne] 3s^2 3p^6$.

a) Napíšte elektrónové konfigurácie atómov M a X v skrátrenom tvare.

b) Uved'te, ktorý z prvkov M a X je nekovový prvok.

c) Uved'te, v ktorej perióde a v ktorej skupine periodickej sústavy prvkov sa nachádzajú prvky M a X.

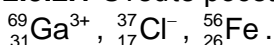
Riešenie: a) Keďže kation M^{3+} má čiastočne obsadené d -orbitály ($n - 1$) vrstvy, prvok M musí byť prechodný prvok, elektrónová konfigurácia M : $[Ar] 3d^6 4s^2$. Anión X^{2-} má úplne obsadené s - a p -orbitály n -tej vrstvy, prvok X je teda neprechodný prvok, elektrónová konfigurácia X je: $[Ne] 3s^2 3p^4$.

b) Neprechodným prvkom je prvok X (M je kovový prvok).

c) Prvok M je v 4. perióde a 8 skupine; prvok X je v 3. perióde a 16. skupine.

2.5.2 Úlohy

2.5.2.1 Uveďte počet protónov p^+ , neutrónov n a elektrónov e^- v časticiach:



2.5.2.2 Zoradte orbitály $1s, 2s, 3s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3p_x, 3p_y, 3p_z$, pre atóm Al podľa vzrastu ich energie (použite symboly $< a =$).

2.5.2.3 Napíšte všetky orbitály s hlavným kvantovým číslom $n = 4$ a vedľajším kvantovým číslom $\ell = 2$ a uveďte stupeň ich degenerácie.

2.5.2.4 Uveďte hodnotu hlavného a vedľajšieho kvantového čísla orbitálov $5s, 6f, 3d$ a $2p$.

2.5.2.5 Uveďte, ktoré zo spinorbitálov, charakterizovaných štvoricami kvantových čísel (n, ℓ, m_ℓ, m_s), sú nereálne:

a) (2, 1, 0, 0); b) (2, 1, 0, 1/2); c) (3, 3, 3, -1/2); d) (7, 0, 0, -1/2).

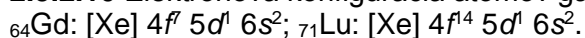
2.5.2.6 Uveďte, na ktorých vrstvách majú atómy prvkov V a Fe valenčné orbitály.

2.5.2.7 Uveďte, ktoré orbitály sú vnútorné a ktoré sú valenčné pre atómy prvkov Si a Cl.

2.5.2.8 Uveďte tri možnosti obsadenia orbitálov $3p$ elektrónmi v atóme síry ${}_{16}\text{S}$ (spin elektrónov vyznačte šípkami) a vypíšte, ktorá z nich predstavuje základný stav atómu S.

3.5.2.9 Obsadenie valenčných orbitálov atómov prvkov X a Y je: X: $4f^{12} 6s^2$; Y: $3d^{10} 4s^1$. Uveďte počet nespárených elektrónov v katiónoch X^{3+} , Y^{2+} a klasifikujte prvky X a Y.

2.5.2.10 Elektrónová konfigurácia atómov gadolína a lutécia je:



a) Napíšte elektrónovú konfiguráciu katiónov Gd^{3+} a Lu^{3+} .

b) Uveďte počet nespárených elektrónov v uvedených iónoch.

2.5.2.11 Napíšte elektrónovú konfiguráciu atómu ${}_{20}\text{Ca}$ a katiónu ${}_{22}\text{Ti}^{2+}$ a uveďte ich magnetické vlastnosti.

2.5.2.12 Napíšte elektrónovú konfiguráciu atómu ${}_{21}\text{Sc}$ a katiónu ${}_{24}\text{Cr}^{3+}$ a uveďte počet nespárených elektrónov v každom z nich.

2.5.2.13 a) Napíšte v skrátenej forme elektrónovú konfiguráciu aniónu ${}_{17}\text{Cl}^-$.
b) Uveďte štyri častice s rovnakou elektrónovou konfiguráciou, ako má anión ${}_{17}\text{Cl}^-$.

2.5.2.14 Porovnajme ionizačné energie I a elektrónové afinity A izoelektrónových častíc O^{2-} , F^- , Ne , Na^+ , Mg^{2+} .

2.5.2.15 Priradte hodnoty orbitálnych energií: $E_a = -381$ eV, $E_b = -3610$ eV, $E_c = -297$ eV, $E_d = -19$ eV, $E_e = -37$ eV, $E_f = -4,3$ eV obsadeným orbitálom v atóme draslíka K.

2.5.2.16 Ionizačná energia atómu vodíka je $I = 13,6$ eV. Uveďte hodnotu orbitálvej energie $E(\text{H}1s)$.

2.5.2.17 Uveďte, ktoré anióny budú mať takú istú elektrónovú konfiguráciu, ako katióny ${}_{4}\text{Be}^{2+}$, ${}_{39}\text{Y}^{3+}$ a ${}_{24}\text{Cr}^{3+}$.

2.5.2.18 Z prvkov Ta, Tb, Tc, Te, Th, Ti, Tl, Tm vypíšte:
a) vnútorne prechodné prvky; b) prechodné prvky.

2.5.2.19 Z prvkov C, Ca, Ce, Cf, Cl, Cm, Co, Cr, Cs, Cu vypíšte:
a) s-prvky; b) p-prvky; c) aktinoidy.

2.5.2.20 Z prvkov Ra, Rb, Re, Rh, Ru, Rn, Au, Ar, Ag vypíšte:
a) neprechodné prvky; b) prechodné prvky; c) vzácne plyny.

2.5.2.21 Prvok X sa nachádza v 7. skupine, prvok Y v 14. skupine, prvok Z v 16. skupine periodickej sústavy prvkov. Na základe počtu valenčných elektrónov odhadnite hodnotu maximálneho oxidačného čísla prvkov X, Y a Z v ich zlúčeninách.

2.5.2.22 Elektrónová konfigurácia atómu ${}_{82}\text{Pb}$ je $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$.
Napíšte elektrónovú konfiguráciu olovnatého katiónu.

2.5.2.23 Napíšte Schrödingerovu rovnicu pre výpočet energie, pomenujte jej členy a vysvetlite ich význam.

2.5.2.24 Nakreslite tvar orbitálov $2s$, $3p_x$, $3d_{xy}$ a vyznačte znamienkami + a - ich kladnú a zápornú časť.

2.5.2.25 Napíšte elektrónovú konfiguráciu atómov N, Si, Ar, Mn, Ni, katiónov Mg^{2+} , K^+ , V^{2+} , Fe^{3+} a aniónov H^- , P^{3-} a Se^{2-} v základnom stave a napíšte počet nespárených elektrónov v každej z uvedených častíc. Použite tabuľku prvkov.

2.5.2.26 Napíšte elektrónovú konfiguráciu atómov Li, Al, V, Ge, Kr, katiónov Be^{2+} , Na^+ , Ti^{3+} , Cu^{2+} a aniónov O^{2-} , As^{3-} a Br^- . Roztriedte uvedené častice medzi diamagnetické a paramagnetické.

2.5.2.27 Použitím údajov v dostupnej literatúre sformulujte pravidlo o trendoch zmien elektronegativity prvkov v rámci skupín a periód.

2.5.2.28 Uvedte, ktoré z prvkov Ac, Au, Ag, Al, As, At, Ar, Am nepatria medzi *p*-prvky.

2.5.2.29 Napíšte hodnotu maximálneho a minimálneho oxidačného čísla atómov prvkov H, C, P a I v ich zlúčeninách.

2.5.2.30 Na základe obsadenia orbitálov *3d* elektrónmi uveďte, ktorý z katiónov Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} a Zn^{2+} má najväčší počet nespárených elektrónov a ktorý je diamagnetický.

2.5.2.31 Uvedte, ktoré z tvrdení a) – d) sú správne. Osmium:

- a) nepatrí do skupiny platinových kovov,
- b) je d-prvok,
- c) môže v zlúčeninách dosiahnuť maximálne oxidačné číslo VI,
- d) má úplne obsadené orbitály *2p*, *3p*, *4p* a *5p* elektrónmi,

2.5.2.32 Uvedte, ktoré z tvrdení a) – d) sú správne. Fosfor:

- a) je nekovový prvok patriaci do skupiny halogénov,
- b) je *p*-prvok,
- c) môže v zlúčeninách dosiahnuť minimálne oxidačné číslo VI,
- d) jeho atóm má vo valenčných orbitáloch *3p* tri nespárené elektróny.

Riešenia niektorých úloh

2.5.2.1 ${}^{69}_{31}Ga^{3+} : 31p^+, 38n, 28e^-$; ${}^{37}_{17}Cl^- : 17p^+, 20n, 18e^-$; ${}^{56}_{26}Fe : 26p^+, 30n, 26e^-$.

2.5.2.2 Al: $1s < 2s < 2p_x = 2p_y = 2p_z < 3s < 3p_x = 3p_y = 3p_z$.

2.5.2.3 $4d_{xy}$, $4d_{xz}$, $4d_{yz}$, $4d_{z^2}$, $4d_{x^2-y^2}$; päťnásobne degenerované.

2.5.2.4 $5s: n = 5, \ell = 0$; $6f: n = 6, \ell = 3$; $3d: n = 3, \ell = 2$; $2p: n = 2, \ell = 1$.

2.5.2.5 Nereálne sú: a), c).

2.5.2.6 Na vrstve M orbitály *3d*, na vrstve N orbitály *4s* a *4p*.

2.5.2.7 Atómy oboch prvkov: vnútorné orbitály *1s*, *2s*, *2p*; valenčné orbitály *3s*, *3p*, *3d*.

2.5.2.8 a)

↑↓	↓	↑
----	---	---

 b)

↓	↑↓	↓
---	----	---

 c)

↑↓	↑↓	
----	----	--

základný stav: b)

2.5.2.9 X: 3 nespárené elektróny, vnútorne prechodný prvok; Y: 1 nespárený elektrón, prechodný prvok.

2.5.2.10 a) ${}_{64}\text{Gd}^{3+}$: $[\text{Xe}] 4f^7$; ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$: $[\text{Xe}] 4f^{14}$; b) Gd^{3+} : 7; Lu^{3+} : 0.

2.5.2.11 ${}_{20}\text{Ca}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ – diamagnetický;

${}_{22}\text{Tl}^{2+}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$ – paramagnetický.

2.5.2.12 ${}_{21}\text{Sc}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ – 1 nespárený elektrón;

${}_{24}\text{Cr}^{3+}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ – 3 nespárené elektróny.

2.5.2.13 a) ${}_{17}\text{Cl}^-$: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$; b) S^{2-} , Ar, K^+ , Ca^{2+} .

2.5.2.14 I: $\text{O}^{2-} < \text{F}^- < \text{Ne} < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+}$; A: $\text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Ne} < \text{F}^- < \text{O}^{2-}$

2.5.2.15 1s: -3610 eV, 2s: -381 eV, 2p: -297 eV, 3s: -37 eV, 3p: -19 eV, 4s: -4,3 eV.

2.5.2.16 $E(\text{H}1s) = -13,6$ eV.

2.5.2.17 ${}_{4}\text{Be}^{2+}$ – ${}_{1}\text{H}^+$; ${}_{39}\text{Y}^{3+}$ – ${}_{35}\text{Br}^-$, ${}_{34}\text{Se}^{2-}$, ${}_{33}\text{As}^{3-}$; ${}_{24}\text{Cr}^{3+}$ – žiadny reálny anión.

2.5.2.18 a) Tb, Th, Tm; b) Ta, Tc, Ti.

2.5.2.19 a) Ca, Cs; b) C, Cl; c) Cf, Cm.

2.5.2.20 a) Ra, Rb; b) Re, Rh, Ru, Au, Ag; c) Rn, Ar.

2.5.2.21 X: VII; Y: IV; Z: VI (okrem O).

2.5.2.22 ${}_{82}\text{Pb}^{2+}$: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$

3 Chemická väzba

3.6.1 Riešené príklady

3.6.1.1 Uvedte, akými väzbami sú viazané atómy v molekulách: H_2O_2 , HNO_3 , hydrazín N_2H_4 , CBr_4 a NO_2 a zdôvodnite svoje tvrdenie.

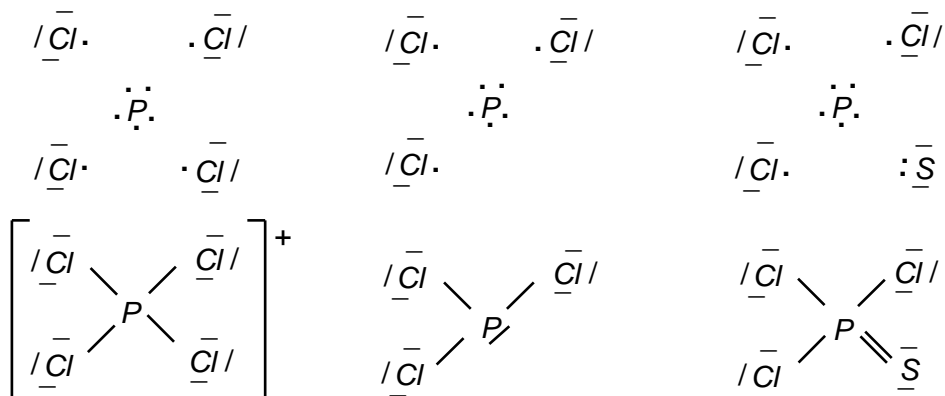
Riešenie: nepolárnou kovalentnou väzbou sú viazané atómy O v H_2O_2 a atómy N v N_2H_4 , pretože ide o rovnocenné viazanie rovnakých atómov a atómy C a Br v CBr_4 , pretože rozdiel elektronegativít uhlíka a jódu je $\Delta\chi < 0,4$. Ostatné väzby, t. j. O–H v H_2O_2 , N–H v N_2H_4 , O–H a N–O v HNO_3 a N–O v NO_2 sú polárne kovalentné väzby, pretože pre uvedené vzájomne viazané atómy nekovových prvkov je $\Delta\chi > 0,4$.

3.6.1.2 Napíšte elektrónovú konfiguráciu molekuly dibóru B_2 . Uvedte, či táto molekula je diamagnetická alebo paramagnetická a vypočítajte väzbový poriadok.

Riešenie: Elektrónová konfigurácia B_2 , t. j. obsadenie energeticky najnižších MO šiestimi valenčnými elektrónmi, je B_2 : $(\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_{x,y})^2$. Dva elektróny v dvojnásobne degenerovaných orbitáloch $\pi 2p_{x,y}$ musia obsadiť tieto MO takto: $(\pi 2p_x)^1 (\pi 2p_y)^1$ a musia mať rovnaký spin. Molekula B_2 je teda paramagnetická, jej multiplicita je 3. Väzbový poriadok $N(\text{B}_2) = 0,5 \cdot (4 - 2) = 1$. Atómy bóru sú v molekule B_2 viazané jednou π väzbou.

3.6.1.3 Napíšte elektrónový štruktúrny vzorec častíc PCl_3 , PCl_4^+ a PCl_3S . Zoradte uvedené častice podľa vzrastu väzbového uhla $\alpha(\text{Cl-P-Cl})$ a zdôvodnite vami navrhnuté poradie.

Riešenie: Stredový atóm P má 5 valenčných elektrónov, koncové atómy Cl majú po 1 a atóm S 2 nespárené valenčné elektróny. Tvorbu väzbových elektrónových párov a voľných elektrónových párov atómu P možno znázorniť (pri PCl_4^+ sa 1 elektrón odobral z atómu P) takto:



Najväčšiu odpudivú silu proti elektrónovým párom jednoduchých väzieb P–Cl má voľný elektrónový pár atómu P v PCl_3 , menšiu má násobná väzba P=S a rovnakou mierou sa odpudzujú páry väzieb P–Cl. Kation PCl_4^+ má teda tvar tetraédra s uhlami $\alpha(\text{Cl-P-Cl}) = 109,5^\circ$. V molekule PCl_3S sú uhly $\alpha(\text{Cl-P-Cl})$ menšie ako tetraedrické (v skutočnosti $102,0^\circ$) a v molekule PCl_3 budú uhly $\alpha(\text{Cl-P-Cl})$ najmenšie (v skutočnosti $100,0^\circ$).

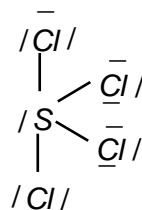
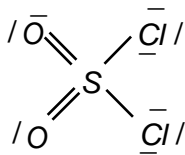
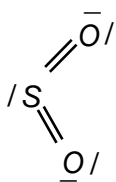
3.6.1.4 Častice CO , CH_3OH , CO_2 a CO_3^{2-} zoradte podľa vzrastu medziatómovej vzdialenosti $l(\text{C-O})$ a energie väzby $E(\text{C-O})$.

Riešenie: Poriadok väzby $N(\text{C-O})$ vzrastá v rade CH_3OH ($N = 1$), CO_3^{2-} ($N = 1 \frac{1}{3}$), CO_2 ($N = 2$), CO ($N = 3$). V tomto poradí bude vzrastať aj energia väzby $E(\text{C-O})$. V opačnom poradí vzrastá medzijadrová vzdialenosť $l(\text{C-O})$, teda $l(\text{C-O})$: $\text{CO} < \text{CO}_2 < \text{CO}_3^{2-} < \text{CH}_3\text{OH}$.

3.6.1.5 Pre molekuly SO_2 , SCl_2O_2 a SCl_4 :

- napíšte elektrónové štruktúrne vzorce,
- pojmenujte ich tvar,
- uvedte väzbovosť atómu síry.

Riešenie: a) V atóme S sa 6 valenčných elektrónov použije na tvorbu väzbových elektrónových párov s nespárenými elektrónmi koncových atómov a tvorbu voľných elektrónových párov:



b) Tvar častíc je určený podmienkou minimálneho odpudzovania najmä σ -väzbových a voľných elektrónových párov stredového atómu S. SO_2 má zalomený tvar s $\alpha(\text{O}-\text{S}-\text{O}) < 120^\circ$; SCl_2O_2 má tvar deformovaného tetraédra; tvar SCl_4 nazveme nerovinným.

c) Väzbovosť, ako celkový počet väzbových elektrónových párov, ktorými je daný atóm viazaný s inými atómami, je 4 pre SO_2 , 6 pre SCl_2O_2 a 4 pre SCl_4 .

3.6.1.6 Pomenujte tvar tetrahydroxohlinitanového aniónu $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

Riešenie: Na centrálny atóm Al(III) sú viazané štyri atómy kyslíka, na centrálnom atóme sa nenachádza neväzbový valenčný elektrónový pár. Obklopenie centrálného atómu donorovými atómami kyslíka je teda tetraedrické (chromofór má tvar tetraédra). Fragmenty Al–O–H majú zalomený tvar, pretože na každom atóme O sa nachádzajú dva neväzbové valenčné páry. Celý komplexný anión má teda priestorový (nerovinný) tvar.

Poznámka: v literatúre sa bežne stotožňuje tvar chromofóru a celého komplexu. Potom sa napr. v komplexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ nielen tvar chromofóru FeO_6 , ale aj tvar celého komplexu pomenúva ako oktaedrický (čo však vzhľadom k umiestneniu atómov H nie je presné).

3.6.2 Úlohy

3.6.2.1 a) Napíšte elektrónovú konfiguráciu aniónu O_2^- .

b) Vypočítajte väzbový poriadok a uveďte magnetické vlastnosti tohto aniónu.

3.6.2.2 a) Napíšte elektrónovú konfiguráciu molekuly N_2 .

b) Napíšte vzorec iónu, ktorý je izoelektrónový s N_2 .

3.6.2.3 a) Napíšte elektrónovú konfiguráciu molekuly CO.

b) Podčiarknite voľné elektrónové páry a zakrúžkujte väzbové elektrónové páry v tejto molekule.

3.6.2.4 a) Napíšte elektrónovú konfiguráciu molekuly NO.

b) Porovnajte väzbový poriadok, medzijadrovú vzdialenosť a energiu väzby N–O v časticiach NO, NO^+ a NO^- .

c) Porovnajte ionizačnú energiu I a elektrónovú afinitu A uvedených častíc.

3.6.2.5 a) Napíšte elektrónovú konfiguráciu aniónu OH^- .

b) Uvedte väzbový poriadok aniónu OH^- , lokalizáciu voľných párov a tri častice, ktoré sú izoelektrónové (z hľadiska obsadenia valenčných orbitálov) s týmto iónom.

3.6.2.6 Z častíc: HSO_4^- , S_8 , NO_2 , HCN , C_2^{2-} , O_2^- , HNO_3 , CS_2 , O_3 podčiarknite štyri, v ktorých sú atómy viazané iba polárnymi kovalentnými väzbami.

3.6.2.7 Z látok: $\text{HNO}_3(\text{l})$, $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{s})$, $\text{Ba}(\text{OH})_2(\text{s})$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{Ag}(\text{s})$, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{Mn}_2\text{O}_7(\text{l})$, $\text{HCl}(\text{g})$, $\text{CaC}_2(\text{s})$ podčiarknite štyri, v ktorých existuje iónová väzba.

3.6.2.8 Z látok: CH_2O (formaldehyd), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (etanol), HF , N_2H_4 , CCl_4 , H_2SO_4 , C_6H_6 (benzén), H_2O , CH_3F (fluórmétán) a $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, nachádzajúcich sa v kvapalnom alebo tuhom stave vypíšte päť, v ktorých sa nachádza vodíkova väzba.

3.6.2.9 Z prvkov, zlúčenín a materiálov: mincový kov, S, Sn, KCl, Na, MgO, 14-karátové zlato, zliatina Pt-Ir, $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ uvedte štyri, v ktorých existuje kovová väzba.

3.6.2.10 Vypíšte, ktoré z častíc: $[\text{BF}_4]^-$, SF_4 , $[\text{IF}_4]^-$, SnCl_2 , SCl_2 , $[\text{ICl}_2]^-$, HgCl_2 majú:

- lineárny tvar,
- zalomený tvar.

3.6.2.11 Uvedte počet π väzieb, ktorými sa viaže stredový atóm s koncovými atómami v časticiach: SO_4^{2-} , PCl_3O , O_3 , NO_2 , NO_2^+ , NCS^- , H_3O^+ , ClO_3^- .

3.6.2.12 Uvedte počet neväzbových elektrónových párov stredového atómu v časticiach: H_2O , H_3O^+ , PCl_4^+ , BrF_5 , XeF_2 , XeF_4 , SO_3^{2-} .

3.6.2.13 Molekuly N_2 , N_2H_2 (diimid) a N_2H_4 (hydrazín) zoradte podľa vzrastu:

- energie väzby medzi atómami dusíka $E(\text{N}-\text{N})$,
- medzijadrovej vzdialenosti $l(\text{N}-\text{N})$.

3.6.2.14 Častice O_2 , O_2^+ , O_2^{2-} a O_2^- zoradte podľa vzrastu ionizačnej energie.

3.6.2.15 Zoradte ióny v každej zo skupín:

- F^- , O^{2-} , Mg^{2+} ;
- Be^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ;
- V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} ;

podľa vzrastu ich iónového polomeru.

3.6.2.16 Pre častice NO_2^+ , ClO_2 , NO_2 , $[\text{AlF}_6]^{3-}$, OF_2 a CH_2O uvedte:

- a) počet σ -väzieb, π -väzieb, nespárených elektrónov a neväzbových valenčných elektrónových párov, lokalizovaných na stredovom atóme,
 b) tvar.

3.6.2.17 Z látok: NaOH(s), H₂S(g), CaF₂(s), CaCO₃(s), Br₂(l), Hg(l), N₂H₄(l), CS₂(l), P₄(s), N₂O₄(g), LiF(s), SiO₂(s), C(diamant), K₂Cr₂O₇(s) vypíšte tie, v ktorých sa nachádza

- a) iba polárna kovalentná väzba
 b) iba iónová väzba
 c) polárna kovalentná aj iónová väzba
 d) nepolárna kovalentná väzba a iný druh väzby.

3.6.2.18 Z každého riadku v tab. 3.1 vytvorte pre vami zvolenú časticu jej elektrónový štruktúrny vzorec a zistite jej tvar. Vaše výsledky porovnajte s údajmi v tabuľke.

3.6.2.19 V časti 3.2.2.5 sme zdôvodnili neexistenciu molekuly He₂ s celkovým počtom 4 protónov v jadrách a 4 elektrónov v obale. Zdôvodnite metódou MO existenciu molekúl LiH (rovnaký celkový počet protónov a elektrónov).

3.6.2.20 Napíšte, akými druhmi väzieb sú viazané zložky (atómy, ióny, molekuly) látok: 14-karátové zlato, NH₄NO₃(s), NH₃(g), NH₃(l), S₈(s), CO(g), "suchý ľad" CO₂(s), CO₂(g), [Al(H₂O)₆][K(H₂O)₆](SO₄)₂(s), Ar(g), [Ni(CO)₄](l).

Riešenia niektorých úloh

3.6.2.1 a) O₂⁻: $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_{x,y})^4 (\pi_{x,y}^*)^3$;

b) $N = 0,5 \cdot (8 - 5) = 1,5$; paramagnetický anión.

3.6.2.2 a) N₂: $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{x,y})^4 (\sigma_z)^2$; b) C₂²⁻;

3.6.2.3 a) CO: $(\sigma_o^n)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_{x,y})^4 (\sigma_c^n)^2$; b) Podčiarknúť σ_s^n (lokalizovaný na atóme O) a σ_z^n (lokalizovaný na atóme C), zakrúžkovať σ_z a $\pi_{x,y}$.

3.6.2.4 a) NO: $(\sigma_s^n)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_{x,y})^4 (\sigma_z^n)^2 (\pi_{x,y}^*)^1$; b) Väzbový poriadok je 2,5 pre NO, 3,0 pre NO⁺ a 2,0 pre NO⁻; l(N-O) vzrastá v rade NO⁺ < NO < NO⁻; energia väzby E(N-O) vzrastá v rade NO⁻ < NO < NO⁺; c) l: NO⁻ < NO < NO⁺; A: NO⁺ < NO < NO⁻.

3.6.2.5 a) OH⁻: $(\sigma_s^n)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_{x,y}^n)^4$; b) N(OH) = 1; všetky tri valenčné voľné páry sú lokalizované na atóme O; NH₂⁻, HF, HCl.

3.6.2.6 Podčiarknúť štyri z častíc HSO₄⁻, NO₂, HCN, HNO₃, O₃.

3.6.2.7 Podčiarknúť štyri z: KH₂PO₄, Ba(OH)₂, Fe(NO₃)₃·9H₂O, AlK(SO₄)₂·12H₂O, CaC₂.

3.6.2.8 Uviesť päť z látok: C₂H₅OH, HF, N₂H₄, H₂SO₄, H₂O, FeSO₄·7H₂O

3.6.2.9 Uviesť štyri z: mincový kov, Sn, Na, 14-karátové zlato, zliatina Pt-Ir.

3.6.2.10 a) lineárny: [ICl₂]⁻ a HgCl₂; b) zalomený: SnCl₂ a SCl₂.

3.6.2.11 0 π : H₃O⁺; 1 π : PCl₃O, O₃, NO₂; 2 π : SO₄²⁻, NO₂⁺, NCS⁻, ClO₃⁻.

3.6.2.12 0 n: PCl_4^+ ; 1 n: H_3O^+ , BrF_5 , SO_3^{2-} ; 2 n: H_2O , XeF_4 ; 3 n: XeF_2 .

3.6.2.13 a) E(N–N): $N_2H_4 < N_2H_2 < N_2$; b) I(N–N): $N_2 < N_2H_2 < N_2H_4$.

3.6.2.14 I: $O_2^{2-} < O_2^- < O_2 < O_2^+$.

3.6.2.15 a) $Mg^{2+} < F^- < O^{2-}$; b) $Be^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$; c) $V^{4+} < V^{3+} < V^{2+}$.

4 Štruktúra látok v tuhom skupenstve

4.4.1 Riešený príklad

4.4.1.1 Uvedte základné charakteristiky väzieb a interakcií stavebných častíc pre: a) iónové kryštály; b) polymérne kryštály; c) vrstevnaté kryštály; d) kovové kryštály; e) molekulové kryštály;.

Riešenie: a) Iónové kryštály sú charakterizované priestorovo nešpecifikovanou coulombovskou interakciou nabitých častíc – iónov, pričom ako ióny môžu okrem jednojadrových častíc (Na^+ , Cl^-) vystupovať aj zložitejšie útvary, v ktorých existuje aj iný typ väzieb, napr. kovalentná (NH_4^+ , SO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, $[CuCl_3]^-$, $[AlF_6]^{3-}$, $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$).

b) Polymérne kovalentné kryštály sú charakterizované kovalentným charakterom väzieb jednotlivých atómov tak, že kryštál ako celok možno považovať za jednu makromolekulu (napr. atómy uhlíka v diamante vytvárajú štyri väzby so susednými atómami, alebo každý atóm Zn v ZnS sa viaže so štyrmi atómami S a naopak každý atóm S sa viaže so štyrmi atómami Zn).

c) Vrstevnaté kryštály sú charakterizované odlišným typom, príp. odlišnou pevnosťou väzby v rámci vrstvy a medzi vrstvami (napr. v BN sú v rámci vrstvy pevné kovalentné väzby B–N a medzi vrstvami slabé van der Waalsove interakcie. V CdI_2 možno interakcie medzi iónmi Cd^{2+} a I^- vo vrstve označiť ako iónové a medzi neutrálnymi vrstvami existujú disperzné sily).

d) Kovové kryštály vykazujú kovovú väzbu, ktorá sa chápe ako extrémne delokalizovaná kovalentná väzba zahŕňajúca všetky atómy kovu (kovov v zliatinách), resp. ako typ iónovej väzby medzi kationmi kovu v kryštálovej štruktúre a elektrónovým plynom.

e) Molekulové kryštály sú charakterizované systémom kovalentných väzieb v molekulách a medzi molekulami rôzne pevným systémom van der Waalsových interakcií, prípadne sa môžu vyskytnúť aj väzby vodíkovými mostíkmi.

4.4.2 Úlohy

4.4.2.1 Z prvkov železo, kremík, bór, jód, ortuť, síra, argón, zlato vypíšte tie, ktorých štruktúra je v tuhej fáze tvorená atómami, molekulami a ktoré sú polymérmi.

4.4.2.2 Na základe informácií v tab. 4.2 a v kapitole 21 sa pokúste znázorniť štruktúru tuhého $CuCl_2$.

4.4.2.3 Ktoré z kryštalických látok Ti, TiO₂, TiCl₄, TiC a (NH₄)₂[TiCl₆] by ste zaradili medzi kovalentné kryštály? Svoje tvrdenie zdôvodnite.

4.4.2.4 Napíšte, z akých reálnych častíc (atómy, molekuly, ióny) pozostáva kryštalická zelená skalica FeSO₄·7H₂O a akými väzbami sú tieto častice vzájomne viazané.

4.4.2.5 Napíšte, z akých reálnych častíc (atómy, molekuly, ióny) pozostáva kryštalický bórax Na₂B₄O₇·10H₂O a akými väzbami sú tieto častice vzájomne viazané. Na základe skutočného zloženia napíšte presný názov bórxu.

4.4.2.6 Na základe údajov v kap. 16.4.2 opíšte rozdiely v štruktúre kremeňa, kristobalitu a tridymitu.

5 Fyzikálne vlastnosti látok

5.5.1 Riešené príklady

5.5.1.1 Zo vzťahov pre zmenu entalpie: $\Delta H < 0$; $\Delta H = 0$; $\Delta H > 0$ a vzťahov pre zmenu teploty: $\Delta T < 0$; $\Delta T = 0$; $\Delta T > 0$ podčiarknite tie, ktoré sa vzťahujú na kondenzáciu vodnej pary.

Riešenie: Kondenzácia pár (premena $g \rightarrow l$) je vždy exotermický dej, teda $\Delta H < 0$. Všetky skupenské premeny sú izotermické deje prebiehajúce pri konštantnej teplote, teda $\Delta T = 0$.

5.5.1.2 Zdôvodnite rozdiel v teplote varu CO₂ ($t_v = -78$ °C), dimetyléteru CH₃OCH₃ ($t_v = -24,8$ °C) a etanolu C₂H₅OH ($t_v = 78$ °C). Uvedené látky majú podobné molové hmotnosti.

Riešenie: Teplota varu CO₂ sa od teplôt varu zostávajúcich látok výrazne odlišuje preto, lebo molekuly CO₂ sú nepolárne a medzi nepolárnymi molekulami sa uplatňujú len disperzné sily, ktoré sú zo známych interakcií najslabšie. Molekuly dimetyléteru a etanolu sú polárne a preto sa medzi nimi uplatňujú už silnejšie dipólovo-dipólové interakcie. Navyše v etanole je jeden atóm vodíka viazaný na atóm kyslíka a preto sa môže podieľať na vzniku väzby vodíkovým mostíkom, čo vedie k vyššej teplote varu v porovnaní s teplotou varu dimetyléteru.

5.5.1.3 Z molekúl CF₄, SF₄, XeF₄, SCl₂, HgCl₂, PF₅ a BrF₅ vypíšte tie, ktoré sú nepolárne a zdôvodnite svoju odpoveď.

Riešenie: Nepolárne molekuly sú tie, pre ktoré ťažisko záporného aj kladného náboja je v jednom bode. Z uvedených molekúl sú to CF₄ (má tvar tetraédra), XeF₄ (tvar štvorca), HgCl₂ (lineárny tvar) a PF₅ (tvar trigonálnej bipyramídy). Ostatné molekuly majú ťažisko kladného náboja na stredovom atóme, ale ťažisko záporného náboja leží mimo stredového atómu.

5.5.1.4 Porovnajete deformovateľnosť katiónu O_2^+ a aniónu O_2^{2-} . Zdôvodnite svoju odpoveď.

Riešenie: Deformovateľnosť častíc s rovnakým zložením a rozdielnym nábojom vzrastá so zväčšovaním ich záporného náboja, resp. znižovaním ich kladného náboja: deformovateľnosť $O_2^+ < O_2^{2-}$. Pri rovnakom náboji jadra rastie s rastúcim nábojom elektrónového obalu veľmi výrazne polomer častice a elektrónový oblak vzdialenejší od jadra je pútaný slabšie a tým je aj ľahšie deformovateľný.

Pre polarizačný účinok je závislosť od náboja opačná: polarizačný účinok $O_2^+ > O_2^{2-}$.

5.5.1.5 Z častíc: O_2 , O_2^- , O_2^{2-} vypíšte tie, ktoré sú paramagnetické.

Riešenie: Uvedené častice sú odvodené od základnej molekuly O_2 , ktorá je paramagnetická a obsahuje dva nespárované elektróny v dvojnásobne degenerovaných protíväzbových $\pi^(2p_{x,y})$ orbitáloch, t. j. v každom z týchto orbitálov je po jednom nespárovanom elektróne. Pridávaním ďalších elektrónov pokračuje podľa výstavbového princípu zaplnenie týchto orbitálov a tak častica O_2^- má v týchto orbitáloch 3 elektróny (1 dvojica e^- a 1 nespárovaný e^-). Častica O_2^{2-} má v týchto orbitáloch 4 elektróny (2 dvojice e^-) a preto je diamagnetická. Správna odpoveď je, že paramagnetické sú len častice O_2 a O_2^- .*

5.5.1.6 Z látok: $K_2CO_3(s)$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$, C(diamant), $H_2O(l)$, He(g), $NO_2(g)$, $S_8(s)$, $S_2(g)$ vypíšte tie, ktoré sú paramagnetické.

Riešenie: Základom rozhodovania je skúmanie vlastností častíc existujúcich v danej látke pri daných podmienkach. Uhlíčan draselný je iónová zlúčenina tvorená iónmi K^+ a CO_3^{2-} , ktoré nemajú nespárované elektróny a preto aj látka je diamagnetická. Modrá skalica obsahuje v štruktúre tuhého skupenstva ióny $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, SO_4^{2-} a molekuly vody. Z týchto častíc len mednatý katión má nespárovaný elektrón (d^9 konfigurácia) a preto je hydratovaný mednatý katión paramagnetická častica a modrá skalica paramagnetická látka. Diamant predstavuje priestorový polymér atómov uhlíka, pričom každý atóm C sa viaže kovalentnou väzbou so štyrmi susediacimi atómami C a tak sú všetky elektróny atómu uhlíka využité na tvorbu väzbových párov – diamant neobsahuje nespárované elektróny, je diamagnetický. Kvapalná voda pozostáva z molekúl vody, ktoré sú viazané navzájom vodíkovými väzbami. Molekula vody nemá nespárované elektróny a tak aj súbor molekúl je diamagnetická látka. Plynné He je látka tvorená atómami (vzácne plyny sú jednoatómové plyny) a každý atóm má elektrónovú konfiguráciu $1s^2$, t. j. úplne obsadený $1s$ orbitál – častica a aj látka je diamagnetická. Plynný oxid dusičitý tvoria molekuly NO_2 , v ktorých je celkový počet elektrónov nepárny a preto je každá molekula paramagnetická častica a látka je tiež paramagnetická. Molekuly S_8 sú cyklické molekuly, v ktorých každý atóm síry sa viaže s dvomi susediacimi atómami a tak každý atóm má svoje elektróny vo forme elektrónových dvojíc, preto každá častica S_8

aj látka sú diamagnetické. Molekuly S_2 v plynnom skupenstve predstavujú formálny analóg molekúl O_2 , o ktorých vieme, že sú paramagnetické. Keďže niet dôvodu predpokladať, že poradie hladín bude pre S_2 iné ako pre O_2 , možno predpokladať, že aj plyn S_2 bude paramagnetická látka.

5.5.2 Úlohy

5.5.2.1 Charakterizujte amorfné tuhé látky.

5.5.2.2 Z častíc: Ne, O^{2-} , O_2^{2-} , O_2 , O_2^- , NO^+ , NO, NO^- vypíšte tie, ktoré sú paramagnetické.

5.5.2.3 Z častíc: PCl_5 , $[PCl_6]^-$, PCl_4^+ , H_2 , H_2^+ , H_2^- vypíšte tie, ktoré sú diamagnetické.

5.5.2.4 Z látok: $K_2CO_3(s)$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$, C(diamant), $H_2O(l)$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O(s)$, He(g), $SO_2(g)$, $NO_2(g)$, $S_8(s)$, $S_2(g)$ vypíšte tie, ktoré sú paramagnetické.

5.5.2.5 Zoradte molekuly: HBr, HCl, HF, HI podľa vzrastu ich deformovateľnosti.

5.5.2.6 Zoradte častice: Fe^{2+} , Fe, Fe^{3+} podľa vzrastu ich polarizačného účinku.

5.5.2.7 Zoradte anióny: O^{2-} , Te^{2-} , Se^{2-} a S^{2-} podľa vzrastu ich deformovateľnosti.

5.5.2.8 Zoradte katióny: Ba^{2+} , Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} a Sr^{2+} podľa vzrastu ich polarizačného účinku.

5.5.2.9 a) Porovnajte šírku zakázaného pásu E_g pre typický vodič elektrického prúdu, polovodič a izolátor.

b) Uvedte po dva príklady vodiča, polovodiča a izolátora.

5.5.2.10 Z molekúl: HCN, CO_2 , NO_2 , O_3 , SO_2 , SO_3 , CH_2F_2 , HNO_3 , H_2SO_4 , BF_3 , ClF_3 , H_2O_2 , HCl, N_2 vypíšte polárne molekuly a pomenujte ich tvar.

5.5.2.11 Z molekúl: BCl_3 , NCl_3 , CS_2 , C_2H_2 , SF_6 , *trans*- PCl_3F_2 vypíšte nepolárne molekuly a pomenujte ich tvar.

5.5.2.12 Uvedte, či dipólový moment molekúl: Hg_2Cl_2 , XeF_2 , PF_3 , SiF_4 , IF_5 bude mať hodnotu rôznu od nuly alebo nulovú.

5.5.2.13 Zo skupenských premien: $g \rightarrow l$; $s \rightarrow l$; $s \rightarrow g$; $l \rightarrow s$; $l \rightarrow g$ podčiarknite tie, pre ktoré $\Delta S > 0$.

5.5.2.14 Použitím symbolov skupenských stavov s, l, g znázorníte všetky možné skupenské premeny, ktoré sú exotermickými dejmi.

5.5.2.15 Látky: $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{H}_2\text{S}(\text{l})$, $\text{H}_2\text{Se}(\text{l})$ zoradíte podľa vzrastu ich teploty varu.

5.5.2.16 Uvedte, ktorá z kvapalných látok: CH_4 , NH_3 , H_2O má najvyššiu a ktorá najnižšiu teplotu varu.

5.5.2.17 Zoradte tuhé látky: $\text{CaF}_2(\text{s})$, $\text{CaCl}_2(\text{s})$, $\text{CaBr}_2(\text{s})$, $\text{CaI}_2(\text{s})$ podľa vzrastu ich teploty topenia a zdôvodnite poradie.

5.5.2.18 Zoradte kvapalné látky: $\text{CH}_4(\text{l})$, $\text{GeH}_4(\text{l})$, $\text{SiH}_4(\text{l})$, $\text{SnH}_4(\text{l})$ podľa ich teploty varu a zdôvodnite poradie.

5.5.2.19 Vyjadrite zmenu elektrónovej konfigurácie molekuly Br_2 , ktorá sprevádza absorpciu viditeľného žiarenia brómom.

5.5.2.20 Napíšte, ktorá z nasledujúcich izomérnych látok: *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ a *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ je tvorená polárnymi molekulami.

5.5.2.21 Konštatovania, že látka viditeľné svetlo: a) úplne prepúšťa; b) úplne odráža; c) úplne absorbuje; d) niektoré vlnové dĺžky z neho absorbuje a ostatné prepúšťa alebo odráža, priradte týmto optickým vlastnostiam látok: α) biela; β) čierna; γ) farebná; δ) priehľadná.

5.5.2.22 Hodnoty polarizovateľného objemu α' niektorých častíc sú takéto:

častica	Mg^{2+}	Na^+	Ne	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
$\alpha', 10^{-30} \text{ m}^3$	0,09	0,18	0,40	1,05	3,69	4,81	7,16
	H_2O	H_2S	P_4				
	1,49	3,80	14,71				

- a) zoradte halogenidové anióny podľa vzrastu deformovateľnosti,
b) nájdite a zoradte izoelektrónové častice podľa vzrastu deformovateľnosti,
c) z uvedených molekúl vypíšte najdeformovateľnejšiu.

5.5.2.23 Hodnoty veličiny q/r^2 úmernej intenzite elektrického poľa (q = náboj, r = iónový polomer) niektorých katiónov sú takéto:

katión	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Ba^{2+}	La^{3+}
$q/r^2, 10^3 \text{ C m}^{-2}$	4,44	1,78	0,90	0,73	0,59	1,76	2,42
	V^{2+}	V^{3+}	V^{4+}				
	4,13	8,76	16,1				

- a) zoradte katióny alkalických kovov podľa vzrastu ich polarizačného účinku,
b) nájdite a zoradte izoelektrónové častice podľa vzrastu ich polarizačného účinku,
c) z uvedených iónov vypíšte ión s najmenším a ión s najväčším polarizačným účinkom.

5.5.2.24 Hodnoty mólovej magnetickej susceptibility χ_{mol} pri 20 °C sú pre dusík a jeho niektoré zlúčeniny takéto:

látka	N ₂	N ₂ O	NO	NO ₂	N ₂ O ₄	HNO ₃
$\chi_{\text{mol}}, 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	-1,51	-2,37	183,5	26,3	-2,89	-2,50

Roztriedte uvedené zlúčeniny na diamagnetické a paramagnetické.

5.5.2.25 Hodnoty mólovej magnetickej susceptibility χ_{mol} pri 20 °C sú pre niektoré zlúčeniny železa takéto:

zlúčenina	FeSO ₄ ·7H ₂ O	FeCl ₂ ·4H ₂ O	FeCl ₃ ·6H ₂ O
$\chi_{\text{mol}}, 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	1406	1620	1915
	K ₄ [Fe(CN) ₆]	K ₃ [Fe(CN) ₆]	
	-16,33	287,6	

Roztriedte uvedené zlúčeniny na diamagnetické a paramagnetické. Uvedte počet nespárených elektrónov v paramagnetických zlúčeninách.

5.5.2.26 Hodnota molárnej absorptivity komplexného katiónu [Cu(NH₃)₄]²⁺ pri vlnovej dĺžke 590 nm je $\epsilon_{590}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 52 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$. Vypočítajte koncentráciu tohto iónu v roztoku, ak vrstva roztoku s hrúbkou 2 cm má absorbanciu $A_{590} = 0,208$.

5.5.2.27 Z látok: [Ni(NH₃)₆]Cl₂(s), KClO₄(s), KO₂(s), BaO₂(s), TiCl₃(s), TiCl₄(s), K₂CrO₄(s), K₃[CrCl₆](s), CaCO₃(s), Mn(OH)₂(s) vypíšte diamagnetické látky.

5.5.2.28 Z látok: CuSO₄·5H₂O(s), SiCl₄(l), H₂SO₄(l), NH₃(g), CO₂(g), SO₂(g), CHCl₃(l), H₂O(s), H₂O(g), Mn₂O₇(l), MnO(s) vypíšte tie, ktoré pozostávajú len z polárnych molekúl.

5.5.2.29 Jednocentimetrová vrstva vodného roztoku chrómanu draselného K₂CrO₄ mala pri vlnovej dĺžke 373 nm absorbanciu $A_{373} = 0,69$. Vypočítajte koncentráciu K₂CrO₄ v tomto roztoku, ak hodnota molárnej absorptivity je $\epsilon_{373}(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 4600 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$.

Riešenia niektorých úloh

5.5.2.1 Tuhé látky, ktoré nevykazujú na väčšie vzdialenosti pravidelný periodický charakter štruktúry, ale lokálne v nich môže existovať pravidelná štruktúra. Patria sem sklá a rôzne práškovité materiály (napr. ťažkotaviteľné kovy pripravené práškovou metalurgiou).

5.5.2.2 O₂, O₂⁻, NO, NO⁻.

5.5.2.3 PCl₅, [PCl₆]⁻, PCl₄⁺, H₂.

5.5.2.4 CuSO₄·5H₂O, FeSO₄·7H₂O, NO₂, S₂.

5.5.2.5 $HF < HCl < HBr < HI$.

5.5.2.6 $Fe < Fe^{2+} < Fe^{3+}$.

5.5.2.7 $O^{2-} < S^{2-} < Se^{2-} < Te^{2-}$.

5.5.2.8 $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Be^{2+}$.

5.5.2.9 a) E_g : vodič ($E_g = 0$) < polovodič < izolátor ($E_g > 3$ eV); b) vodič: Al, Cu; polovodič: Si, GaAs; izolátor: diamant, NaCl.

5.5.2.10 Lineárny – HCN, HCl; zalomený – NO₂, O₃, SO₂; T-tvar – ClF₃; nerovinný tvar – CH₂F₂ (deformovaný tetraéder), H₂SO₄, H₂O₂; rovinný tvar – HNO₃.

5.5.2.11 Trigonálny – BCl₃; lineárny – CS₂, C₂H₂; trigonálne-bipyramidálny – trans-PCl₃F₂; oktaedrický – SF₅.

5.5.2.12 $\mu > 0$: PF₃, IF₅; $\mu = 0$: Hg₂Cl₂, XeF₂, SiF₄.

5.5.2.13 Podčiarknúť: s → l; s → g; l → g.

5.5.2.14 $\Delta H < 0$: g → l; g → s; l → s.

5.5.2.15 T_v : H₂S < H₂Se < H₂O

5.5.2.16 Najvyššia t_v : H₂O; najnižšia t_v : CH₄.

5.5.2.17 T_i : CaI₂ < CaBr₂ < CaCl₂ < CaF₂; v uvedenom poradí klesá polarizovateľnosť aniónov a stúpa iónový charakter väzby.

5.5.2.18 T_v : CH₄ < SiH₄ < GeH₄ < SnH₄; v uvedenom poradí sa zväčšuje hmotnosť nepolárnych molekúl látok a polarizovateľnosť ich stredových atómov.

5.5.2.19 $(\sigma^*4s)^2 (\sigma^*4s)^2 (\sigma^*4p)^2 (\pi^*4p)^4 (\pi^*4p)^4 (\sigma^*4p)^0 \xrightarrow{h\nu} (\sigma^*4s)^2 (\sigma^*4s)^2 (\sigma^*4p)^2 (\pi^*4p)^4 (\pi^*4p)^3 (\sigma^*4p)^1$.

5.5.2.20 cis-[PtCl₂(NH₃)₂].

5.5.2.21 $\alpha - b$; $\beta - c$; $\gamma - d$; $\delta - a$.

5.5.2.22 a) $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$; b) $Mg^{2+} < Na^+ < Ne < F^-$; c) P₄

5.5.2.23 a) $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$; b) $\text{Cs}^+ < \text{Ba}^{2+} < \text{La}^{3+}$; c) najmenší: Cs^+ , najväčší: V^{4+} ;

5.5.2.24 Diamagnetické: $\text{N}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2\text{O}_4, \text{HNO}_3$; paramagnetické: NO, NO_2 ;

5.5.2.25 Diamagnetické: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; paramagnetické: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (4 nespárené elektróny); $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4); $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5); $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1);

5.5.2.26 $A_\lambda = \varepsilon_\lambda c d$, z čoho $c = A_\lambda : (\varepsilon_\lambda d) = 0,208 : (52 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1} \cdot 2 \text{ cm}) = 0,002 \text{ mol dm}^{-3}$.

6 Sústavy chemických látok – roztoky

6.6.1 Riešené príklady

6.6.1.1 Charakterizujte proces rozpúšťania látok a vznik roztoku.

Riešenie: Rozpúšťanie látok možno teoreticky rozdeliť na dva deje: endotermický dej rozrušenia (rozpadu) pôvodnej štruktúry rozpúšťanej látky a exotermický dej obalovania vzniknutých častíc molekulami rozpúšťadla (solvatácia – vznik určitých väzbových interakcií medzi molekulami solventu a časticami rozpúšťanej látky).

6.6.1.2 Vznik vodného roztoku uhličitanu sodného charakterizujú rozpúšťacie entalpie: pre Na_2CO_3 je $\Delta_{\text{rozp}}H^\circ = -23,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ a pre $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ je $\Delta_{\text{rozp}}H^\circ = 66,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vysvetlite uvedený rozdiel.

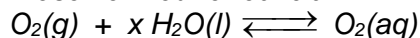
Riešenie: V prípade rozpúšťania bezvodnej látky je súčasťou rozpúšťania (pozri 6.6.1.1) exotermický dej solvatácie iónov, kým pri rozpúšťaní kryštalohydrátu je množstvo uvoľnenej tepelnej energie podstatne menšie, lebo už v tuhej látke existujú interakcie iónov s molekulami vody a pri rozpúšťaní prebiehajú len energeticky menej výrazné doplnkové deje (vytváranie sekundárneho hydratačného obalu).

6.6.1.3 Objasnite pojem rozpustnosť.

Riešenie: Pojem rozpustnosť sa používa v dvoch významoch; ako schopnosť látok rozpúšťať sa, t. j. ako vlastnosť látok (látka je dobre rozpustná ...) a ako údaj o zložení nasýteného roztoku (rozpustnosť danej látky je ...).

6.6.1.4 Rozpúšťanie kyslíka vo vode je exotermický dej. Objasnite ako sa bude meniť rozpustnosť kyslíka vo vode v závislosti od teploty.

Riešenie: Keďže reakcia



je exotermickým dejom bude zvyšovanie teploty v sústave (dodávanie tepla) vplývať negatívne na koncentráciu produktov, t. j. rozpustnosť kyslíka vo vode sa bude s rastúcou teplotou znižovať.

6.6.1.5 Rozpustnosť kyslíka O_2 vo vode pri bežných podmienkach (tlak vzduchu 100 kPa, teplota 25 °C) je približne $4,5 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} . Za predpokladu, že rozpustnosť iných zložiek vzduchu je zanedbateľná, zoradte častice prítomné vo vodnom roztoku podľa vzrastajúcej koncentrácie.

Riešenie: Keďže kyslík O_2 patrí medzi neelektrolyty, tak jediný zdroj iónov je autoprotolyza vody a ich koncentrácia je rovnaká ako v čistej vode. Porovnaním koncentrácie s údajom rozpustnosti kyslíka dostávame poradie $[H_3O^+] = [OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-7} < [O_2] = 4,5 \cdot 10^{-4} < c(H_2O)$

6.6.2 Úlohy

6.6.2.1 Vysvetlite, prečo vznik roztoku môže byť exotermický alebo endotermický dej.

6.6.2.2 Vysvetlite, prečo rozpúšťanie plynov (kvapalín) je spravidla exotermický dej.

6.6.2.3 Vysvetlite pojmy nasýtený roztok, krivka rozpustnosti.

6.6.2.4 Uvedte dva spôsoby vyjadrovania rozpustnosti dobre rozpustných látok.

6.6.2.5 Uvedte, či rozpúšťanie NH_4Cl je exotermický alebo endotermický dej, ak tuhý NH_4Cl kryštalizuje pri ochladení jeho nasýteného roztoku.

6.6.2.6 Objasnite pojem kryštalizácia.

6.6.2.7 Z uvedených látok označte tie, ktoré sa vo vodnom roztoku správajú ako silné elektrolyty: HBr , Na_2SO_4 , Ar , $NaCN$, cukor, KOH , $CaCl_2$, NH_3 , HNO_3 , O_2 , K_3PO_4 , CH_3COONa , NH_4Cl .

6.6.2.8 Častice nachádzajúce sa vo vodnom roztoku chloridu draselného s $c(KCl) = 0,01$ mol dm^{-3} zoradte podľa vzrastajúcej koncentrácie.

6.6.2.9 Uvedte, či rozpúšťanie $NaCl$ je exotermický alebo endotermický dej, ak krivka rozpustnosti $NaCl$ stúpa so zvyšovaním teploty len mierne.

6.6.2.10 Podľa vzrastajúcej koncentrácie zoradte častice, ktoré sa nachádzajú vo vodnom roztoku glukózy s $c(\text{glukóza}) = 4,5 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} .

6.6.2.11 Podľa vzrastajúcej koncentrácie zoradte častice existujúce vo vodnom roztoku chloridu bárnatého $c(BaCl_2) = 7,5 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} .

Riešenia niektorých úloh

6.6.2.1 *Rozpúšťanie je exotermický (endotermický) dej, ak zmena entalpie v procese solvatácie je v absolútnej hodnote väčšia (je v absolútnej hodnote menšia) než zmena entalpie pri rozpade pôvodnej štruktúry rozpúšťanej látky.*

6.6.2.2 *V plynnom (kvapalnom) skupenstve sú príťažlivé sily medzi časticami malé a v energetickej bilancii rozpúšťania dominuje (ak neprebiehajú vedľajšie chemické deje) proces solvatácie častíc, ktorý je exotermickým dejom.*

6.6.2.3 *Nasýtený roztok je roztok, ktorý je pri daných stavových podmienkach (p , T) v dynamickej rovnováhe s rozpúšťanou látkou prítomnou v sústave. Krivka rozpustnosti je grafické zobrazenie závislosti rozpustnosti látky (zloženia nasýteného roztoku) od teploty.*

6.6.2.4 *Rozpustnosť sa najčastejšie vyjadruje v množstve látky v gramoch na 100 g roztoku, alebo v množstve látky v gramoch na 100 g rozpúšťadla, ale možné sú akékoľvek spôsoby vyjadrovania zloženia roztokov.*

6.6.2.5 *Kedže rozpustnosť látky s teplotou rastie (pozitívny vplyv zvyšovania teploty, dodávania energie), patrí podľa princípu pohyblivej rovnováhy tento dej k endotermickým dejom.*

6.6.2.6 *Najčastejšie sa pod kryštalizáciou (opak rozpúšťania kryštalických látok) chápe vznik kryštalickej látky pri zmene teploty nasýteného roztoku, alebo pri zmene zloženia roztoku v dôsledku odparenia časti rozpúšťadla.*

6.6.2.7 *Patria sem HBr, Na₂SO₄, NaCN, KOH, CaCl₂, HNO₃, K₃PO₄, CH₃COONa, NH₄Cl.*

6.6.2.8 $[OH^-] = [H_3O^+] = 1,0 \cdot 10^{-7} < c(K^+) = c(Cl^-) = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} < c(H_2O)$

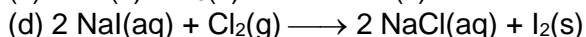
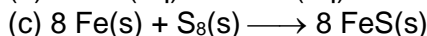
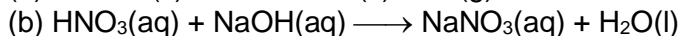
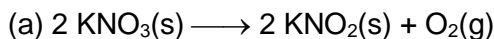
7 Chemické reakcie

7.5 Úlohy

7.5.1 Napíšte chemickú rovnicu:

- reakcie síry s kyselinou dusičnou, pri ktorej vzniká oxid siričitý, oxid dusnatý a voda,
- reakcie peroxidu vodíka s kyselinou jodičnou, pri ktorej vzniká voda, kyslík a jód,
- reakcie azidu sodného s dusičnanom sodným, pri ktorej vzniká oxid sodný a dusík,
- reakcie kadmia s kyselinou dusičnou, pri ktorej vzniká dusičnan kademnatý, dusičnan amónny a voda,
- reakcie tepelného rozkladu chlorečnanu draselného na chlorid draselný a kyslík.

7.5.2 Uvedte klasifikáciu nižšie uvedených chemických reakcií.



7.5.3 Rozklad vody na vodík a kyslík

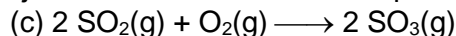


je endotermická reakcia. Aká je štandardná reakčná entalpia, $\Delta_r H^\circ$ pre reakciu vodíka s kyslíkom za vzniku vody?

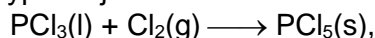
7.5.4 Na základe štandardných reakčných entalpií reakcií



vypočítajte štandardnú reakčnú entalpiu $\Delta_r H^\circ$ pre reakciu



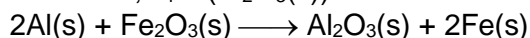
7.5.5 Vypočítajte štandardnú reakčnú entalpiu $\Delta_r H^\circ$ pre reakciu



ak sú známe štandardné reakčné entalpie pre tieto reakcie



7.5.6 Práškový hliník pre veľkú afinitu ku kyslíku sa používa ako účinné metalotermické redukadlo v aluminotermii. Za použitia štandardných tvorných entalpií vypočítajte štandardnú reakčnú entalpiu aluminotermickej prípravy železa a chrómu. ($\Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) = -826 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})) = -1141 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})) = -1676 \text{ kJ mol}^{-1}$)



7.5.7 Vypočítajte štandardnú tvornú entalpiu oxidu dusičného, $\Delta_f H^\circ(\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}))$ pomocou nasledujúcich termochemických reakcií:

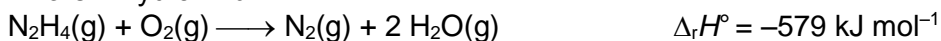


7.5.8 Biele farbivo – oxid titaničitý sa pripravuje reakciou chloridu titaničitého s vodou v plynnej fáze



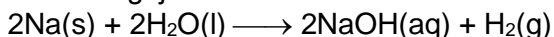
Aká bude zmena entalpie za štandardných podmienok, ΔH° pri získaní 1,3 mol oxidu titaničitého pri štandardných podmienkach? (Štandardné tvorné entalpie, $\Delta_f H^\circ$ sú: $\text{TiCl}_4(\text{g}) -761 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) -242 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\text{TiO}_2(\text{s}) -944 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\text{HCl}(\text{g}) -92 \text{ kJ mol}^{-1}$).

7.5.9 Pri horení hydrazínu



sa uvoľňuje značné množstvo tepla a preto sa dá použiť ako palivo. Vypočítajte, aké množstvo tepla sa uvoľní, ak zhorí 23,2 mol hydrazínu.

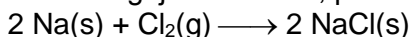
7.5.10 Sodík reaguje búrlivo s vodou



Vypočítajte teplo uvoľnené alebo pohltené pri zreagovaní 1 g sodíka za štandardných podmienok, ak štandardné tvorné entalpie, $\Delta_f H^\circ$ sú: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) -286 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\text{NaOH}(\text{aq}) -470 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.5.11 Štandardné reakčné entalpie horenia grafitu a diamantu, $\Delta_r H^\circ$ sú $-393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $-395,41 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítajte štandardnú reakčnú entalpiu, $\Delta_r H^\circ$ pre premenu $\text{C}(\text{s,grafit}) \longrightarrow \text{C}(\text{s,diamant})$.

7.5.12 Sodík reaguje s chlóróm, pričom vzniká chlorid sodný



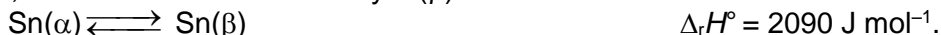
Vypočítajte štandardnú reakčnú entropiu pre uvedenú reakciu, ak absolútne štandardné entropie sú: $S^\circ(\text{Na}(\text{s})) = 51 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})) = 223 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $S^\circ(\text{NaCl}(\text{s})) = 72 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

7.5.13 Štandardná reakčná entropia pre rozklad



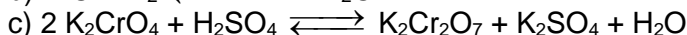
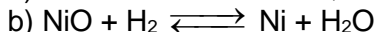
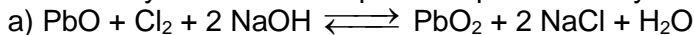
je $\Delta_r S^\circ = 161 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Aká je štandardná reakčná entropia pre protismernú reakciu?

7.5.14 Sivý (α) cín (štruktúra diamantu, prášok) je pri teplote $t = 13,2 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku $p = 101,325 \text{ kPa}$ v rovnováhe s bielym (β) cínom.



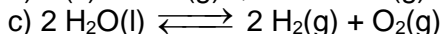
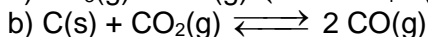
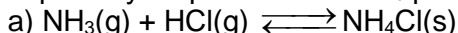
Aká bude štandardná reakčná entropia, $\Delta_r S^\circ$ pri tejto štruktúrnej premene (cínový mor)?

7.5.15 Do uvedených rovnováh doplňte skupenské stavy látok:



a uveďte, či je daná rovnováha homogénna alebo heterogénna.

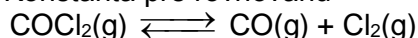
7.5.16 Napíšte výraz pre konštantu K_c pre tieto rovnováhy



7.5.17 Napíšte výraz pre konštantu K_p resp. K_c pre tieto rovnováhy

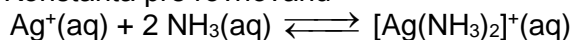
- a) $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{N}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 b) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
 c) $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
 d) $\text{Sn}(\text{l}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SnO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$
 e) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{S}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

7.5.18 Konštanta pre rovnováhu



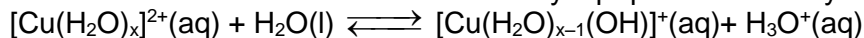
pri teplote $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ je $K_c = 4,63 \cdot 10^{-3}$. Zistite, ktorým smerom bude prebiehať reakcia samovoľne, ak $c_r(\text{COCl}_2) = 1,0$; $c_r(\text{CO}) = 0,1$ a $c_r(\text{Cl}_2) = 0,01$.

7.5.19 Konštanta pre rovnováhu



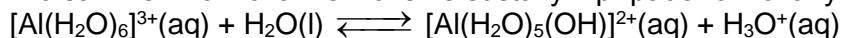
pri teplote $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ je $K_c = 2,5 \cdot 10^3$. Zistite, ktorým smerom bude prebiehať uvedená reakcia samovoľne, ak $c_r(\text{Ag}) = 0,005$, $c_r(\text{NH}_3) = 0,1$ a $c_r([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1,0$.

7.5.20 Ako sa zmení rovnovážne zloženie sústavy v prípade rovnováhy



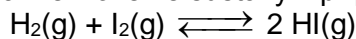
ak sa v sústave zväčší koncentrácia oxóniových katiónov.

7.5.21 Ako sa zmení rovnovážne zloženie sústavy v prípade rovnováhy

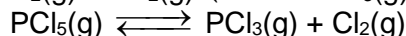
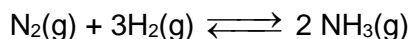


ak sa v sústave zväčší koncentrácia hydroxidových aniónov.

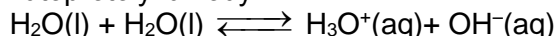
7.5.22 Uvedte, ako ovplyvňuje zväčšenie prípadne zmenšenie tlaku rovnovážne zloženie sústavy v prípade rovnováhy



7.5.23 Ako sa zmení rovnovážne zloženie nasledovných rovnováh zmenšením tlaku:

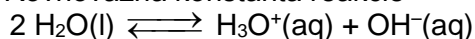


7.5.24 Autoprotolýza vody



charakterizuje konštanta K_w , pre ktorú platí $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ ($t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) a $K_w = 7,4 \cdot 10^{-13}$ ($t = 100 \text{ }^\circ\text{C}$). Zistite, či autoprotolýza vody je endotermický alebo exotermický dej.

7.5.25 Rovnovážna konštanta reakcie



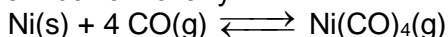
má pri teplote $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ hodnotu $5,6 \cdot 10^{-14}$ a pri teplote $t = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ hodnotu $7,4 \cdot 10^{-13}$. Vypočítajte, aká je štandardná reakčná entalpia pre túto reakciu.

7.5.26 Pre rozklad, pri ktorom sa dosiahla rovnováha



je konštanta $K_p(t = 250 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,78$. Najprv zistite, aká bude hodnota konštanty $K_p(t = 100 \text{ }^\circ\text{C})$ v porovnaní s hodnotou 1,78 a potom ju vypočítajte.

7.5.27 Jeden zo spôsobov výroby niklu využíva reakciu známu ako Mondov proces. V tejto reakcii nikel reaguje s oxidom uhoľnatým asi pri teplote $60 \text{ }^\circ\text{C}$ na bezfarebný plyn – tetrakarbonylnikel. Príprava tetrakarbonylniklu je exotermická reakcia, $\Delta_r H^\circ < 0$. Vysvetlite ako sa zmení rovnovážne zloženie po dosiahnutí rovnováhy



ak sa

- zvýši teplota reakčnej sústavy,
- zväčší tlak,
- odstráni tetrakarbonylnikel,
- pridá sa nikel.

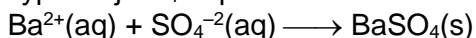
7.5.28 Z dikyslíka sa účinkom ultrafialového žiarenia tvorí ozón



Napíšte rovnicu reakcie, ktorá bude samovoľná za štandardných podmienok.

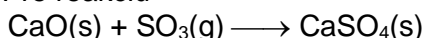
7.5.29 Niektoré kovy možno pripraviť reakciou ich oxidov s vodíkom. Vypočítajte štandardné reakčné Gibbsove energie, $\Delta_r G^\circ$ pre prípravu Bi, Sn, Pb, Fe, Ni a Co, ak štandardné tvorné Gibbsove energie, $\Delta_f G^\circ$ pre príslušné oxidy a vodu sú: $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s}) = -494 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\text{SnO}_2(\text{s}) = -257 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\text{PbO}(\text{s}) = -188 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = -742 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\text{NiO}(\text{s}) = -212 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\text{CoO}(\text{s}) = -215 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -229 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.5.30 Vypočítajte $\Delta_r G^\circ$ pre reakciu



ak štandardné tvorné Gibbsove energie sú: $\Delta_f G^\circ(\text{Ba}^{2+}(\text{aq})) = -548 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^\circ(\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})) = -744 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^\circ(\text{BaSO}_4(\text{s})) = -1347 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítajte tiež hodnotu rovnovážnej konštanty tejto reakcie a napíšte jej výraz.

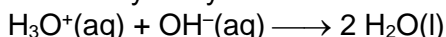
7.5.31 Pre reakciu



je $\Delta_r H^\circ = -401,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $\Delta_r S^\circ = -0,19 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Vypočítajte štandardnú reakčnú Gibbsovu energiu, $\Delta_r G^\circ$ a porovnajte ju s hodnotou získanou zo štandardných tvorných Gibbsových energií, ktoré sú:

$\Delta_f G^\circ(\text{CaO}(\text{s})) = -605 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^\circ(\text{SO}_3(\text{g})) = -372 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^\circ(\text{CaSO}_4(\text{s})) = -1322 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.5.32 Reakcia kyseliny so zásadou



je exotermická, $\Delta_r H^\circ = -57,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ a exergonická, $\Delta_r G^\circ = -80,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ reakcia.

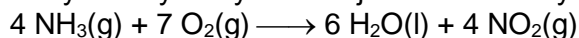
Vypočítajte:

a) štandardnú reakčnú entropiu pre túto reakciu, $\Delta_r S^\circ$ a

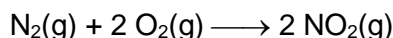
b) rovnovážnu konštantu tejto reakcie, K .

Napíšte, aké sú zmeny uvedených termodynamických veličín a hodnota rovnovážnej konštanty pre autoprotolýzu vody.

7.5.33 Pri výrobe kyseliny dusičnej sa oxid dusičitý pripravuje reakciou



a nie reakciou



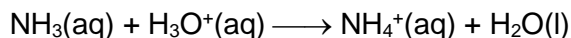
Porovnaním štandardných reakčných Gibbsových energií, $\Delta_r G^\circ$ oboch reakcií, vysvetlite uvedenú skutočnosť. ($\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) = -16 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -229 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f G^\circ(\text{NO}_2(\text{g})) = 51 \text{ kJ mol}^{-1}$)

7.5.34 Rozklad peroxidu vodíka je exotermická reakcia



Je tento rozklad samovoľný za štandardných podmienok? ($S^\circ(\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})) = 110 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 70 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 205 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

7.5.35 Pri príprave chloridu amónneho reaguje amoniak s kyselinou chlorovodíkovou



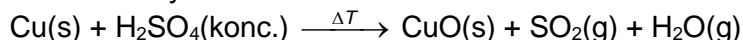
Reakcia je exotermická, $\Delta_r H^\circ = -52 \text{ kJ mol}^{-1}$ a exergonická, $\Delta_r G^\circ = -52 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Vypočítajte:

a) rovnovážnu konštantu uvedenej reakcie,

b) rovnovážnu konštantu, $K_a(\text{NH}_4^+)$ pre hydrolýzu amónneho kationu a porovnajte ju s tabuľkovou hodnotou. Čo môžete povedať o zmene entropie v tejto reakcii?

7.5.36 Oxid siričitý sa laboratórne pripravuje zohrievaním medi s koncentrovanou kyselinou sírovou



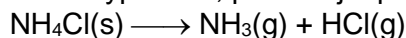
Reakcia je endotermická, $\Delta_r H^\circ = 119 \text{ kJ mol}^{-1}$ a endergonická, $\Delta_r G^\circ = 33 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítajte:

a) štandardnú reakčnú entropiu, $\Delta_r S^\circ$ a

b) rovnovážnu konštantu tejto reakcie, K .

Vysvetlite, prečo možno oxid siričitý touto reakciou pripraviť.

7.5.37 Zistite výpočtom, pri ktorej teplote je rozklad chloridu amónneho



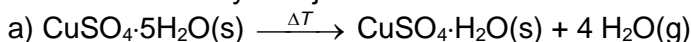
samovoľný. ($\Delta_r H^\circ = 176 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = 284 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

7.5.38 Zistite výpočtom teplotu, pri ktorej je rozklad



samovoľný. ($\Delta_r H^\circ = 178 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = 161 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

7.5.39 Výpočtom zistite, pri ktorých teplotách sú uvedené kryštallohydráty stále, t. j. samovoľne sa nedehydratujú:



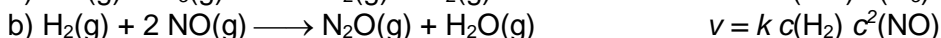
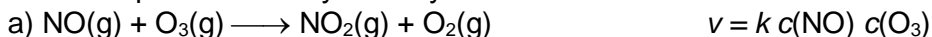
($\Delta_f H^\circ(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})) = -2280 \text{ kJ mol}^{-1}$, $S^\circ(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})) = 305 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,
 $\Delta_f H^\circ(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})) = -1086 \text{ kJ mol}^{-1}$, $S^\circ(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})) = 146 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,
 $\Delta_f H^\circ(\text{CuSO}_4(\text{s})) = -771 \text{ kJ mol}^{-1}$, $S^\circ(\text{CuSO}_4(\text{s})) = 109 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,
 $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$, $S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 189 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

7.5.40 Závislosť rýchlosti reakcie od koncentrácií reaktantov, produktov akatalyzátora (rýchlostná rovnica) možno určiť:

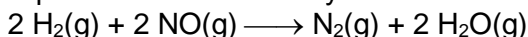
- zo stochiometrie danej chemickej reakcie,
- len na základe experimentu,
- iným spôsobom.

Rozhodnite o správnosti uvedených tvrdení.

7.5.41 Uvedte hodnoty poriadkov vzhľadom na každý reaktant a celkový poriadok reakcie pre reakcie s rýchlostnými rovnicami:



7.5.42 Experimentálne zistená rýchlostná rovnica pre reakciu



má tvar $v = k c^2(\text{NO}) c(\text{H}_2)$. Uvedte hodnotu celkového poriadku reakcie a vypočítajte, koľkokrát sa zväčší rýchlosť reakcie, ak sa koncentrácia oxidu dusnatého v sústave zväčší trikrát a ostatné podmienky sa nezmenia.

7.5.43 Uvedte hodnoty parciálnych poriadkov vzhľadom na reaktant, ak:

- zdvojnásobením jeho koncentrácie sa zväčší rýchlosť reakcie 4-krát,
- zdvojnásobením jeho koncentrácie sa rýchlosť reakcie nezmení.

(Ostatné podmienky pri reakcii zostávajú nezmenené.)

7.5.44 Uvedte hodnoty parciálnych poriadkov vzhľadom na reaktant, ak:

- zdvojnásobením jeho koncentrácie sa rýchlosť reakcie zväčší 2-krát,
- zoštvornásobením jeho koncentrácie sa rýchlosť reakcie zväčší 2-krát.

(Ostatné podmienky pri reakcii zostávajú nezmenené.)

7.5.45 Rýchlostná konštanta, k :

- je konštanta úmernosti v rýchlostnej rovnici,
- nezávisí od koncentrácií reagujúcich látok,
- nezávisí od teploty,

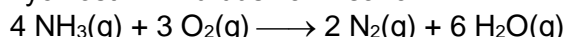
d) udáva rýchlosť reakcie pri jednotkových koncentráciách reagujúcich látok. Rozhodnite o správnosti uvedených tvrdení.

7.5.46 Hodnota rýchlostnej konštanty môže závisieť od:

- a) teploty,
- b) koncentrácie reaktantov,
- c) koncentrácie katalyzátora,
- d) aktivačnej energie.

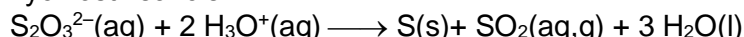
Rozhodnite o správnosti uvedených tvrdení.

7.5.47 Rýchlosť vzniku dusíka v reakcii



bola $2,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Zistite, aká bola pritom rýchlosť vzniku vody a úbytku amoniaku a kyslíka.

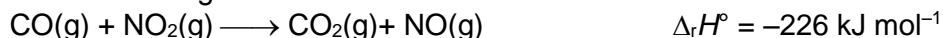
7.5.48 Rýchlosť reakcie



sa zväčšovaním koncentrácie oxóniových kationov zväčšuje. Vysvetlite, prečo vzniká síra pomalšie vo vodnom roztoku kyseliny octovej ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) než vo vodnom roztoku kyseliny chlorovodíkovej s tou istou koncentráciou.

7.5.49 Rýchlostná konštantá reakcie sa zväčšila 1,23-krát, keď sa teplota zvýšila z $t_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ na $t_2 = 27 \text{ }^\circ\text{C}$. Aká je aktivačná energia chemickej reakcie?

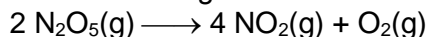
7.5.50 Aktivačná energia reakcie



je $E_a = 134 \text{ kJ mol}^{-1}$. Aká je aktivačná energia protismernej reakcie? (Nakreslite si zmeny potenciálnej energie v priebehu reakcie.)

7.5.51 Aktivačná energia reakcie rozkladu jodovodíka na prvky je $E_a(\text{rozklad}) = 180 \text{ kJ mol}^{-1}$. Aktivačná energia reakcie syntézy jodovodíka z prvkov je $E_a(\text{syntéza}) = 166 \text{ kJ mol}^{-1}$. Akú hodnotu má štandardná reakčná entalpia rozkladu jodovodíka, $\Delta_r H^\circ(\text{rozklad})$ a syntézy jodovodíka, $\Delta_r H^\circ(\text{syntéza})$? (Nakreslite si zmeny potenciálnej energie v priebehu reakcie.)

7.5.52 Aktivačná energia reakcie



je $E_a = 102 \text{ kJ mol}^{-1}$. Pri teplote $t_1 = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ má rýchlostná konštantá hodnotu $k(t_1) = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Akú hodnotu bude mať rýchlostná konštantá pri teplote $t_2 = 65 \text{ }^\circ\text{C}$?

7.5.53 Aktivačná energia rozkladu peroxidu vodíka je 76 kJ mol^{-1} . Tento rozklad katalyzovaný jodidovými aniónmi má aktivačnú energiu 57 kJ mol^{-1} . Ako sa zmenila rýchlosť rozkladu peroxidu vodíka vplyvom katalyzátora v porovnaní s rozkladom bez katalyzátora pri teplote $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$?

7.5.54 Rýchlostná konštanta reakcie má hodnotu $k_1 = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pri teplote $t_1 = 19 \text{ }^\circ\text{C}$ a $k_2 = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pri teplote $t_2 = 37 \text{ }^\circ\text{C}$. Vypočítajte:

- aktivačnú energiu chemickej reakcie,
- zlomok zrážok s kinetickou energiou reaktantov rovnou alebo väčšiou, ako je aktivačná energia pri oboch teplotách a
- predexponenciálny faktor tejto chemickej reakcie.

7.5.55 Ak rýchlostná konštanta pre reakciu $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$ má hodnotu $k_1 = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pri teplote $T_1 = 600 \text{ K}$ a $k_2 = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pri teplote $T_2 = 650 \text{ K}$, potom vypočítajte:

- aktivačnú energiu chemickej reakcie,
- predexponenciálny faktor A ,
- rýchlostnú konštantu pri teplote $T = 700 \text{ K}$ a
- koľkokrát sa zväčší zlomok zrážok s kinetickou energiou rovnou alebo väčšou ako je aktivačná energia, ak reakcia bude prebiehať pri teplote $T = 700 \text{ K}$ namiesto pri teplote $T = 600 \text{ K}$.

7.5.56 Ako katalyzátor sa označuje látka, ktorá

- mení rovnovážne zloženie v prospech produktov,
- zvyšuje rýchlosť chemickej reakcie,
- sa môže nachádzať (jej koncentrácia) v rýchlostnej rovnici,
- sa v priebehu chemickej reakcie nemení.

Rozhodnite o správnosti uvedených tvrdení.

7.5.57 Ak katalyzátor urýchľuje reakciu v smere produktov, tak potom:

- spomaľuje danú reakciu v opačnom smere;
- neovplyvňuje spätnú reakciu;
- urýchľuje aj spätnú reakciu.

Rozhodnite o správnosti uvedených tvrdení.

7.5.58 Ako inhibítor (negatívny katalyzátor) sa označuje látka, ktorá

- ruší účinky katalyzátora,
- znižuje reakčnú rýchlosť,
- môže zväčšovať hodnotu aktivačnej energie.

Rozhodnite o správnosti uvedených tvrdení.

7.5.59 Ako molekulovosť reakcie sa označuje:

- počet druhov častíc, ktoré sa zúčastňujú danej reakcie,
- počet častíc, ktoré sa zúčastňujú elementárnej reakcie,
- súčet exponentov v rýchlostnej rovnici.

Rozhodnite o správnosti uvedených tvrdení.

Riešenia úloh

7.5.1 a) 3, 4 → 3, 4, 2; b) 5, 2 → 6, 5, 1; c) 5, 1 → 3, 8; d) 4, 10 → 4, 1, 3; e) 2 → 2, 3.

7.5.2 (a) Rozklad (analýza), redoxná, vylučovacia, heterogénna reakcia.

(b) Podvojná záměna (metatéza), acidobázická, homogénna reakcia.

(c) Zlučovanie (syntéza), redoxná, heterogénna reakcia.

(d) Nahradzovanie (substitúcia), redoxná, vylučovacia, heterogénna reakcia.

(e) Redoxná, homogénna reakcia.

7.5.3 $\Delta_r H^\circ = -484 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.5.4 $\Delta_r H^\circ = -197,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.5.5 $\Delta_r H^\circ = -123 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.5.6 $\Delta_r H^\circ = -850 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $\Delta_r H^\circ = -535 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.5.7 $\Delta_r H^\circ (\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})) = 11,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.5.8 $\Delta H^\circ = -87 \text{ kJ}$.

7.5.9 $\Delta H^\circ = q = -13\,432 \text{ kJ}$.

7.5.10 $\Delta H^\circ = q = -8 \text{ kJ}$.

7.5.11 $\Delta_r H^\circ = 1,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.5.12 $\Delta_r S^\circ = -181 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

7.5.13 $\Delta_r S^\circ = -161 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

7.5.14 $\Delta_r S^\circ = 7,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

7.5.15 a) (s), (g), (aq), (s), (aq), (l) – heterogénna;

b) (s), (g), (s), (g) – heterogénna;

c) (aq), (aq), (aq), (aq), (l) – homogénna

7.5.16 a) $K_c = \frac{1}{[\text{NH}_3][\text{HCl}]}$; b) $K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$; c) $K_c = [\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]$.

7.5.17 a) $K_p = \frac{p_r^2(\text{N}_2) p_r^6(\text{H}_2\text{O})}{p_r^4(\text{NH}_3) p_r^3(\text{O}_2)}$; b) $K_c = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$; c) $K_p = p_r(\text{CO}_2)$;

d) $K_p = \frac{p_r^2(\text{H}_2)}{p_r^2(\text{H}_2\text{O})}$; e) $K_c = \frac{[\text{SO}_2]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2}$.

7.5.18 Zľava doprava

7.5.19 Pomer $Q_c/K_c > 1$ a $\Delta_r G > 0$, čo znamená, že reakcia je nesamovoľná zľava doprava (v zapísanom smere), ale samovoľná sprava doľava (v opačnom smere, ako je zapísaná), a prebieha dovtedy než sa dosiahne rovnovážny stav $Q_c = K_c$ alebo $\Delta_r G = 0$.

7.5.20 Zväčšením koncentrácie oxóniových katiónov sa naruší rovnováha, $Q_c > K_c$. Ustálenie nového rovnovážneho stavu vyžaduje pokles koncentrácie oboch produktov a zväčšenie koncentrácie reagujúceho komplexného katiónu. Stupeň hydrolyzy akvatovaného meďnatého katiónu sa zmenší.

7.5.21 Zväčší sa koncentrácia produktu – komplexného katiónu.

7.5.22 Koľkokrát sa zväčší tlak, toľkokrát sa zväčšia koncentrácie všetkých látok v rovnováhe. Koľkokrát sa zmenší tlak, toľkokrát sa zmenšia koncentrácie všetkých látok v rovnováhe. Nenastane narušenie rovnováhy, lebo $Q_c = K_c$.

7.5.23 Zmenšenie tlaku pri oboch rovnováh spôsobí úmerné zmenšenie koncentrácie všetkých látok a naruší sa rovnováha. Nová rovnováha sa vytvorí samovoľným priebehom chemickej reakcie v smere reaktantov (prvá rovnováha) a v smere produktov (druhá rovnováha).

7.5.24 Endotermický dej.

7.5.25 $\Delta_r H^\circ = 51,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (tab. $\Delta_r H^\circ = 57,4 \text{ kJ mol}^{-1}$).

7.5.26 $K_p(t = 100^\circ \text{C}) = 3,34 \cdot 10^{-4}$.

7.5.27 a) zmenší sa hodnota rovnovážnej konštanty – zmenší sa množstvo produktu tetrakarbonylniklu; b) zväčší sa množstvo produktu – tetrakarbonylniklu; c) zmenší sa množstvo reaktantov – niklu a oxidu uhoľnatého; d) nezmení sa rovnovážne zloženie.

7.5.28 $2 \text{ O}_3(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{ O}_2(\text{g})$.

7.5.29 $\Delta_r G^\circ$ (kJ mol⁻¹): Bi –193, Sn –201, Pb –41, Fe +55, Ni –17, Co –14.

7.5.30 $\Delta_r G^\circ = -55 \text{ kJ mol}^{-1}$, $K_c = 4,3 \cdot 10^9 = 1/[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$.

7.5.31 $\Delta_r G^\circ = -345 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.5.32 a) $\Delta_r S^\circ = 75,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, b) $K = 1,0 \cdot 10^{14}$; autoprotolýza vody – $\Delta_r G^\circ = 80,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r H^\circ = 57,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = -75,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $K = 1,0 \cdot 10^{-14}$.

7.5.33 $\Delta_r G^\circ = -1106 \text{ kJ mol}^{-1}$; syntéza z prvkov $\Delta_r G^\circ = 102 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.5.34 Rozklad je za daných podmienok samovoľný – $\Delta_r G^\circ = -233 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.5.35 a) $\log K = 9,11$ b) $\log K = -9,11$; $\Delta_r S^\circ = 0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

7.5.36 a) $\Delta_r S^\circ = 288 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; b) $\log K = -13,3$.

7.5.37 $T > T_z = 620 \text{ K}$ alebo $t = 347^\circ \text{C}$.

7.5.38 $T > T_z = 1110 \text{ K}$ alebo $t = 837^\circ \text{C}$.

7.5.39 a) $T < T_z = 378,6 \text{ K}$ (105°C), b) $T < T_z = 480 \text{ K}$ (207°C).

7.5.40 Správne je tvrdenie b).

7.5.41 a) $n = 1 + 1 = 2$; b) $n = 1 + 2 = 3$.

7.5.42 $n = 3$; 9-krát.

7.5.43 a) 2; b) 0.

7.5.44 a) 1; b) $\frac{1}{2}$.

7.5.45 Nesprávne je tvrdenie c).

7.5.46 Správne tvrdenie je a) a d).

7.5.47 $v(\text{H}_2\text{O}) = 6,3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $v(\text{NH}_3) = 4,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $v(\text{O}_2) = 3,15 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

7.5.48 Vo vodnom roztoku kyseliny octovej (slabá kyselina) je menšia koncentrácia oxóniových katiónov ako vo vodnom roztoku kyseliny chlorovodíkovej (silná kyselina) s tou istou koncentráciou.

7.5.49 $E_a = 21,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.5.50 $\bar{E}_a = 360 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.5.51 $\Delta_r H^\circ$ (rozklad) = 14 kJ mol^{-1} ; $\Delta_r H^\circ$ (syntéza) = -14 kJ mol^{-1} .

7.5.52 $k(t_2) = 49,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

7.5.53 $v_K = 2131 \text{ v}$.

7.5.54 a) $E_a = 85,6 \text{ kJ mol}^{-1}$; b) $f(19^\circ \text{C}) = 4,9 \cdot 10^{-16}$ a $f(37^\circ \text{C}) = 3,8 \cdot 10^{-15}$; c) $A = 3,7 \cdot 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

7.5.55 a) $E_a = 166 \text{ kJ mol}^{-1}$; b) $A = 7,6 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$;

c) $k(700\text{ K}) = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; d) $f(700\text{ K})/f(600\text{ K}) = 116$.

7.5.56 Správne tvrdenie je b), c) a d).

7.5.57 Správne je tvrdenie c).

7.5.58 Správne tvrdenie je a) a b).

7.5.59 Správne tvrdenie je b).

8 Acidobázické reakcie

8.4 Úlohy

8.4.1 Napíšte kyseliny konjugované k týmto zásadám: NH_3 , NH_2^- , S^{2-} , F^- , CN^- .

8.4.2 Napíšte zásady konjugované k týmto kyselinám: H_2O , NH_3 , HF , HSO_4^- , H_3PO_4 .

8.4.3 Napíšte konjugované

a) kyseliny k zásadám: H_2O , OH^- , HSO_4^- a

b) zásady ku kyselinám: HCl , NH_4^+ , HPO_4^{2-} .

8.4.4 Napíšte rovnicu autoprotolýzy, ktorá prebieha v kvapalnom amoniaku.

8.4.5 Napíšte chemickú rovnicu autoprotolýzy prebiehajúcu v metanole, v kvapalnom fluorovodíku a v kyseline sírovej. Pomenujte vzniknuté katióny.

8.4.6 Chemickými rovnicami vyjadrite amfiprotné vlastnosti hydrogenufosforečnanového aniónu, HPO_4^{2-} .

8.4.7 Chemickými rovnicami vyjadrite amfiprotné vlastnosti hydrogenseleničitanového aniónu, HSeO_3^- .

8.4.8 Napíšte chemickú rovnicu ionizácie kyseliny azidovodíkovej vo vode v rovnováhe a vyjadrite ionizačnú konštantu tejto kyseliny.

8.4.9 Napíšte chemickú rovnicu ionizácie hydrazínu, N_2H_4 vo vodnom roztoku v rovnováhe do 1. stupňa a vyjadrite ionizačnú konštantu tejto zásady.

8.4.10 Vo vodnom roztoku kyseliny dusitej sa zistila rovnovážna koncentrácia oxóniových katiónov $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-6.6}$. Vypočítajte:

a) celkovú koncentráciu kyseliny dusitej v roztoku, $c(\text{HNO}_2)$, ak ionizačná konštantá kyseliny $K_a(\text{HNO}_2) = 4,5 \cdot 10^{-4}$,

b) stupeň ionizácie kyseliny dusitej v tomto roztoku.

8.4.11 Vypočítajte stupeň ionizácie kyseliny jodičnej vo vodnom roztoku s $c(\text{HIO}_3) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, ak konštantá ionizácie kyseliny $K_a(\text{HIO}_3) = 1,7 \cdot 10^{-1}$.

8.4.12 Vypočítajte, ako sa zmení stupeň ionizácie amoniaku vo vodnom roztoku, ak sa jeho koncentrácia zmení z $c_1(\text{NH}_3) = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ na hodnotu $c_2(\text{NH}_3) = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Ionizačná konštanta amoniaku $K_b(\text{NH}_3) = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

8.4.13 Ionizačné konštanty kyseliny fluorovodíkovej a kyanovodíkovej sú: $K_a(\text{HF}) = 3,5 \cdot 10^{-4}$ a $K_a(\text{HCN}) = 4,9 \cdot 10^{-10}$. Vysvetlite, ktorá z kyselín je silnejšia.

8.4.14 Uvedte, ktorá zo slabých zásad – pyridín alebo hydrazín – bude vo vodnom roztoku viac protonizovaná (ionizovaná)? ($K_b(\text{py}) = 1,8 \cdot 10^{-9}$, $K_b(\text{hydr}) = 1,7 \cdot 10^{-6}$).

8.4.15 Jedným z produktov protolytickej reakcie kyseliny HSO_4^- so zásadou je voda. Napíšte rovnicu tejto reakcie a označte konjugované páry.

8.4.16 Napíšte chemickú rovnicu hydrolyzy prebiehajúcej v roztoku kyanidu sodného, ktorá vyjadruje rovnováhu a uvedte, aká bude hodnota pH tohto roztoku pri teplote $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ v porovnaní s hodnotou 7.

8.4.17 Napíšte chemickú rovnicu hydrolyzy prebiehajúcu v roztoku dusitanu sodného, ktorá vyjadruje rovnováhu a uvedte, aká bude hodnota pH roztoku v porovnaní s hodnotou 7.

8.4.18 Napíšte chemické rovnice hydrolyz, ktoré prebiehajú vo vodnom roztoku hydrogensulfidu amónneho, ktoré vyjadrujú rovnovážny stav. Nájdite v tabuľkách alebo vypočítajte hodnoty príslušných rovnovážnych konštánt pre napísané rovnováhy a uvedte, aké by mohlo byť pH roztoku pri teplote $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ v porovnaní s hodnotou 7.

8.4.19 Napíšte chemické rovnice hydrolyz akvatovaného hlinitého komplexu, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ do 1. a 2. stupňa, ktoré vyjadrujú rovnováhu.

8.4.20 Napíšte všetky častice, ktoré sa nachádzajú vo vodnom roztoku chloridu amónneho ($c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$). Pomocou chemických rovníc zdôvodnite ich prítomnosť a pokúste sa ich zoradiť podľa stúpajúcej koncentrácie.

8.4.21 Napíšte všetky častice, ktoré sa nachádzajú vo vodnom roztoku síranu zinočnatého. Získaný výsledok vysvetlite chemickými rovnicami dejov, ktorých produktami sú vami uvedené častice.

8.4.22 Zistite, či vodné roztoky nasledovných solí: a) NH_4Br , b) Na_2CO_3 , c) KF , d) AlCl_3 , e) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ majú pri teplote $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{pH} > 7$, $\text{pH} < 7$ alebo $\text{pH} = 7$. Zistenie potvrdte chemickými rovnicami.

8.4.23 Výpočtom zistite, ktorá Brønstedova zásada je silnejšia, HS^- alebo S^{2-} .

8.4.24 Ionizačná konštanta pre kyselinu H_2PO_4^- má v logaritmickej forme hodnotu $pK_a = 7,21$. Akú hodnotu má konštanta zásaditosti jej konjugovanej zásady? Napíšte rovnováhu ionizácie (protonizácie) konjugovanej zásady vo vode.

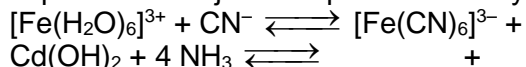
8.4.25 Napíšte rovnicu reakcie Lewisovej kyseliny SnCl_4 s Lewisovou zásadou, ktorej produktom je komplexný anión $[\text{SnCl}_6]^{2-}$.

8.4.26 Kyselina trihydrogenboritá vzhľadom na vodu (Lewisovu zásadu) sa správa ako Lewisova kyselina. Napíšte túto acidobázickú reakciu.

8.4.27 Chemickými rovnicami vyjadrite amfotérne vlastnosti hydroxidu olovnatého.

8.4.28 Napíšte dve chemické rovnice vyjadrujúce postupný vznik dikyanomedňanového aniónu $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ a tiež chemickú rovnicu celkového vzniku uvedeného komplexu, ktoré vyjadrujú rovnovážny stav.

8.4.29 Doplňte nasledujúce neúplné rovnováhy:



8.4.30 Napíšte chemické rovnice postupného vzniku tetrachlorokademnatanových aniónov $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ z kademnatých kationov a chloridových aniónov v rovnováhe a napíšte aj príslušné stupňovité konštanty stability K_1 až K_4 .

8.4.31 Napíšte chemické rovnice celkovej a postupnej tvorby komplexov vyjadrujúce rovnováhu:

- hexaamminnikelnatého kationu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ z nikelnatých kationov a amoniaku,
- tetrajodoortuťnatanového aniónu $[\text{HgI}_4]^{2-}$ z ortuťnatých kationov a jodidových aniónov,
- trihydroxoolovnatanových aniónov $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ z hydroxidu olovnatého a hydroxidových aniónov.

8.4.32 Napíšte chemické rovnice stupňovitej tvorby komplexov v rovnováhe s príslušnými stupňovitými konštantami stability komplexov pre tvorbu:

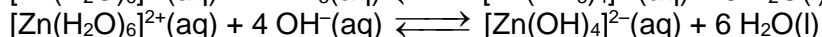
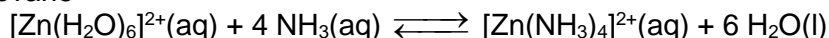
- tetraamminmedňatého kationu $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,
- tetrachloroželezitanového aniónu $[\text{FeCl}_4]^-$,
- tris(etyléndiamín)nikelnatého kationu $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$.

8.4.33 Napíšte chemické rovnice celkovej tvorby komplexov v rovnováhe s príslušnými celkovými konštantami stability komplexov pri vzniku:

- tetraamminkademnatého kationu $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,

- b) tetrachlorohlinitanového aniónu $[\text{AlCl}_4]^-$,
 c) tris(etyléndiamín)kobaltitého katiónu $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$.

8.4.34 Prípravu zinočnatých komplexov charakterizujú chemické rovnice v rovnováhe



Celkové konštanty stability majú hodnoty: $\beta_4([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 7,76 \cdot 10^8$,
 $\beta_4([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}) = 2,9 \cdot 10^{15}$. Uvedte, ktorý z pripravených komplexov je stabilnejší.

8.4.35 Do uvedených chemických rovníc doplňte látky, koeficienty a stav látok.

- a) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{solv}) + \quad \longrightarrow \quad \text{H}_3\text{SO}_4^+(\text{solv}) +$
 b) $\quad + \quad \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 c) $\text{HClO}_3(\text{aq}) + \quad \longrightarrow \quad \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) +$
 d) $2 \text{HF}(\text{l}) \quad \longrightarrow \quad +$
 e) $2 \text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) \quad \longrightarrow \quad +$
 f) $\text{NH}_2^-(\text{solv}) + \text{NH}_4^+(\text{solv}) \quad \longrightarrow$
 g) $\text{N}_2\text{H}_4(\text{aq}) + \quad \longrightarrow \quad + \text{OH}^-(\text{aq})$
 h) $\quad + \quad \longrightarrow \quad \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
 i) $\quad + \quad \longrightarrow \quad \text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 j) $\quad + \quad \longrightarrow \quad \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
 k) $\quad + \quad \longrightarrow \quad \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 l) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq}) + \quad \longrightarrow \quad + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
 m) $\quad + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \longrightarrow \quad [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}(\text{aq}) +$
 n) $\text{ClO}^-(\text{aq}) + \quad \longrightarrow \quad + \text{OH}^-(\text{aq})$
 o) $\quad + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \longrightarrow \quad \text{HCN}(\text{aq}) +$
 p) $\text{ZnO}(\text{s}) + \quad + \quad \longrightarrow \quad [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq})$
 r) $\text{ZnO}(\text{s}) + \quad + \quad \longrightarrow \quad [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{aq})$
 s) $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \quad + \quad \longrightarrow \quad [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq})$
 t) $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \quad \longrightarrow \quad [\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{aq})$

Riešenia niektorých úloh

8.4.1 NH_4^+ , NH_3 , HS^- , HF , HCN .

8.4.2 OH^- , NH_2^- , F^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- .

8.4.3 a) Kyselina: H_3O^+ , H_2O , H_2SO_4 ,

b) Zásada: Cl^- , NH_3 , PO_4^{3-} .

8.4.4 $\text{NH}_3(\text{solv}) + \text{NH}_3(\text{solv}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{solv}) + \text{NH}_2^-(\text{solv})$.

8.4.5 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{solv}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{solv}) = \text{CH}_3\text{OH}_2^+(\text{solv}) + \text{CH}_3\text{O}^-(\text{solv})$

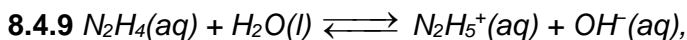
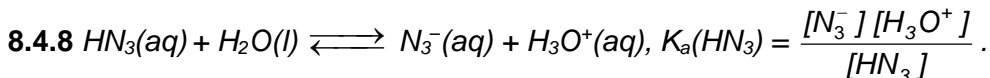
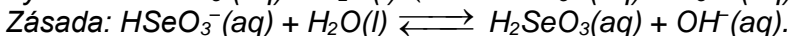
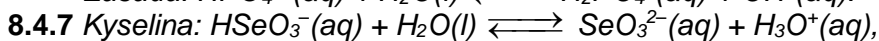
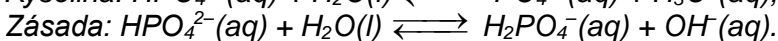
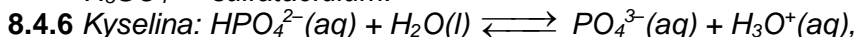
CH_3OH_2^+ – metyloxónium,

$\text{HF}(\text{solv}) + \text{HF}(\text{solv}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{F}^+(\text{solv}) + \text{F}^-(\text{solv})$

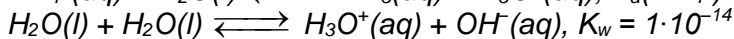
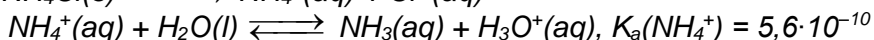
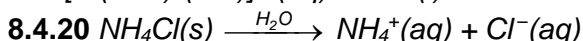
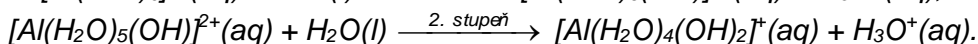
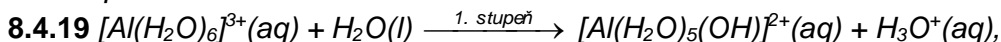
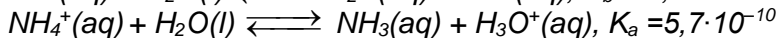
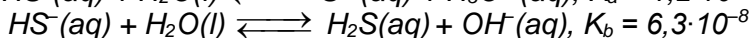
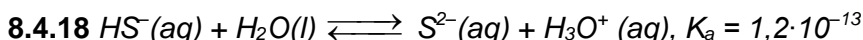
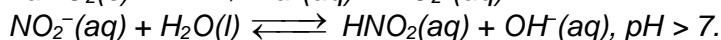
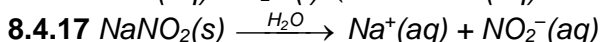
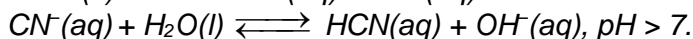
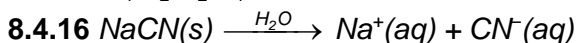
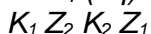
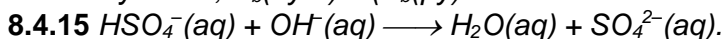
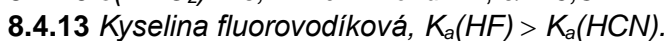
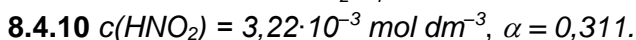
H_2F^+ – fluorónium,

$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{solv}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{solv}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SO}_4^+(\text{solv}) + \text{HSO}_4^-(\text{solv})$

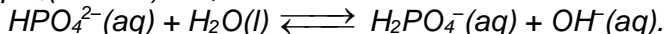
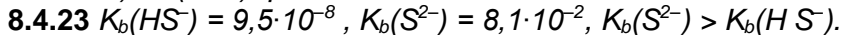
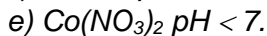
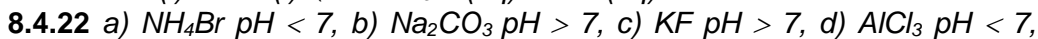
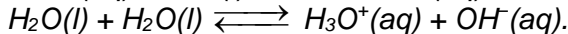
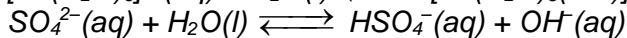
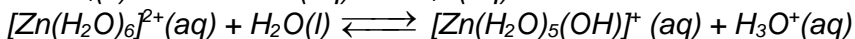
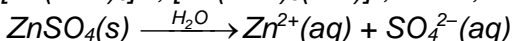
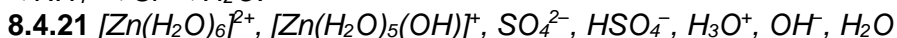
$H_3SO_4^+$ – sulfátacidium.



$$K_b(N_2H_4) = \frac{[N_2H_5^+][OH^-]}{[N_2H_4]}.$$



Vo vodnom roztoku chloridu amónneho ($c(NH_4Cl) = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$) sú prítomné tieto častice (poradie so zväčšujúcou sa koncentráciou): $OH^- < NH_3 < H_3O^+ < NH_4^+ < Cl^- < H_2O$.



8.4.25 $\text{SnCl}_4(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow [\text{SnCl}_6]^{2-}(\text{aq})$, Lewisovou zásadou je Cl^- anión.

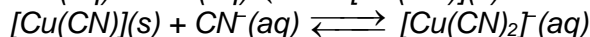
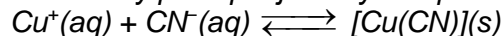
8.4.26 $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow [\text{B}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{aq})$;
vzniknutý komplex sa ďalej správa ako Brønstedova kyselina



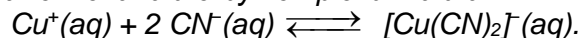
8.4.27 Lewisova kyselina: $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{OH}^{-}(\text{aq}) \longrightarrow [\text{Pb}(\text{OH})_3]^{-}(\text{aq})$

Brønstedova zásada: $\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq}) \longrightarrow [\text{Pb}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}).$

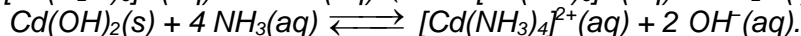
8.4.28 Rovnováhy postupnej tvorby komplexu sú:



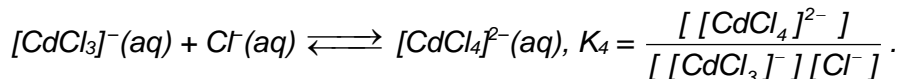
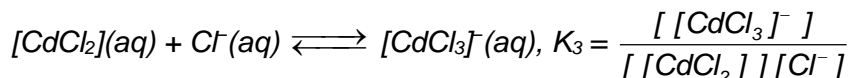
Celková rovnováha tvorby komplexu má tvar



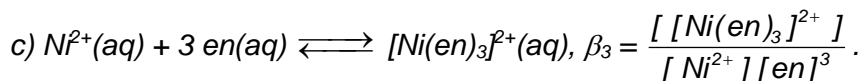
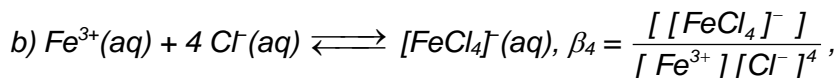
8.4.29 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{CN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$



8.4.30 $\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{CdCl}]^{+}(\text{aq})$, $K_1 = \frac{[\text{CdCl}^{+}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^{-}]}$



8.4.32a) $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$, $\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$,

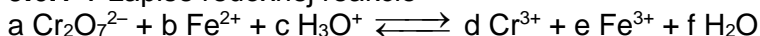


8.4.34 Komplex $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ je stabilnejší ako komplex $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

9 Redoxné reakcie

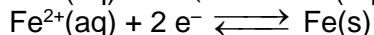
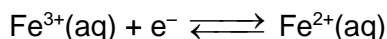
9.6 Úlohy

9.6.1 V zápise redoxnej reakcie



vypočítajte neznáme koeficienty a, b, c, d, e, f a z reaktantov určte oxidovadlo a redukovadlo.

9.6.2 Vychádzajúc z hodnôt štandardných elektródových potenciálov polreakcií

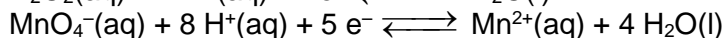
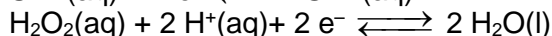
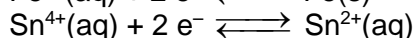
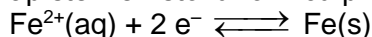


$$E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = 0,771 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = -0,441 \text{ V}$$

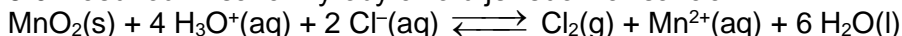
napište rovnicu redoxnej reakcie, v ktorej bude železitý kation reagovať ako oxidovadlo.

9.6.3 Napíšte Nernstovu rovnicu pre polreakcie:



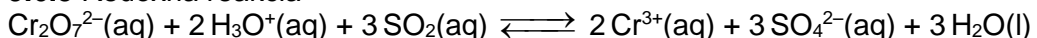
Uvedte, ktoré z elektródových potenciálov budú závisieť od pH roztoku.

9.6.4 Jednou z reakcií výroby chlóru je redoxná reakcia



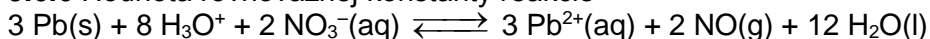
Nájdite polreakcie, z ktorých možno zostaviť danú reakciu a zistíte hodnotu rovnovážnej konštanty v porovnaní s hodnotou 1. Pokúste sa vysvetliť, ako v tomto prípade súvisí množstvo získaného produktu s hodnotou rovnovážnej konštanty.

9.6.5 Redoxná reakcia



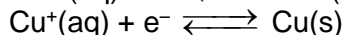
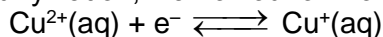
je sumou dvoch polreakcií, ktorých štandardné elektródové potenciály majú hodnoty $E^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|\text{Cr}^{3+}) = 1,333 \text{ V}$ a $E^{\circ}(\text{SO}_4^{2-}|\text{SO}_2) = 0,161 \text{ V}$. Porovnajme hodnotu rovnovážnej konštanty reakcie K s hodnotou 1.

9.6.6 Hodnota rovnovážnej konštanty reakcie



je $K = 10^{110}$. Uvedte, ktorý zo štandardných elektródových potenciálov – $E^{\circ}(\text{Pb}^{2+}|\text{Pb})$ alebo $E^{\circ}(\text{NO}_3^{-}|\text{NO})$ – má menšiu hodnotu.

9.6.7 Ktorá z rovnovážnych konštánt, disproporcionácie meďného kationu na meď a meďnatý kation alebo synproporcionácie meďnatého kationu a medi na meďný kation, má vo vodnom roztoku väčšiu hodnotu?



$$E^{\circ}(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^{+}) = 0,151 \text{ V}$$

$$E^{\circ}(\text{Cu}^{+}|\text{Cu}) = 0,521 \text{ V}$$

9.6.8 Zapište chemickými rovnicami nasledovné chemické reakcie:

a) zinok a kyselina chlorovodíková,

b) železo a kyselina sírová v zriedenom vodnom roztoku,

c) meď a kyselina sírová v koncentrovanom vodnom roztoku.

Zdôvodnite vzniknuté produkty.

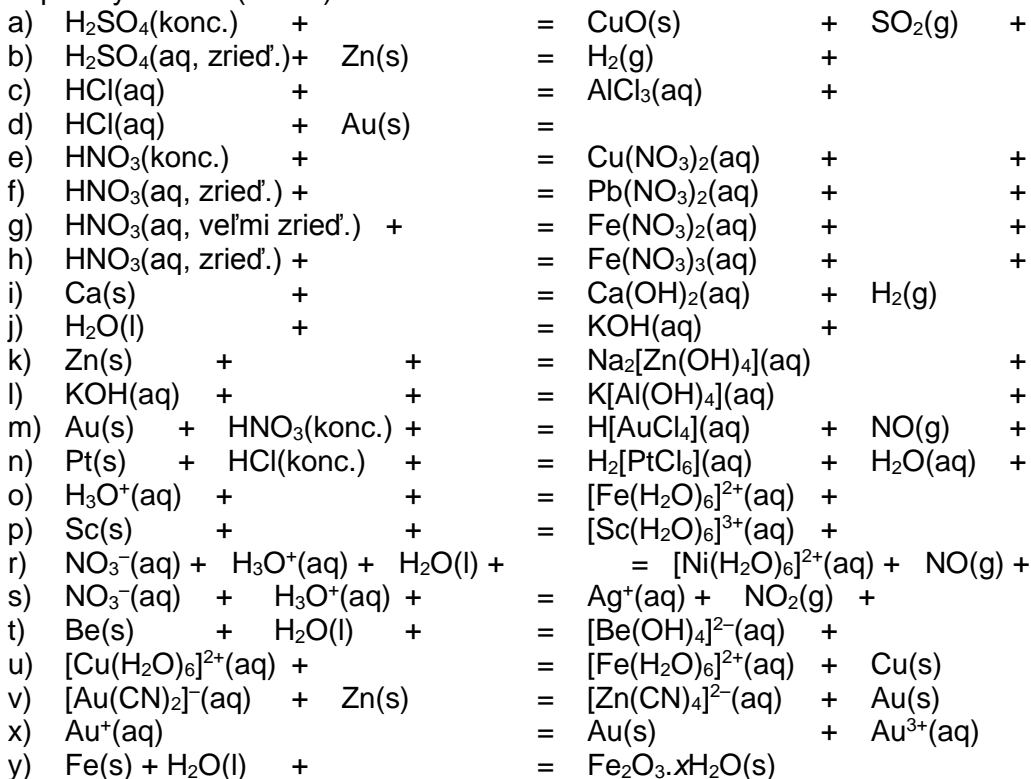
9.6.9 Napíšte chemické rovnice reakcie olova s kyselinou dusičnou

a) v zriedenom vodnom roztoku,

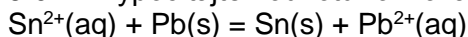
b) v koncentrovanom vodnom roztoku.

Vysvetlite rozdielnosť produktov.

9.6.10 Do chemických rovníc doplňte látky (častice), koeficienty a stav doplnených látok (častíc):

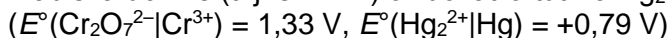


9.6.11 Vypočítajte hodnotu rovnovážnej konštanty reakcie



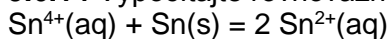
pri $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, ak štandardné elektródové potenciály redoxných párov sú:
 $E^\circ(\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}) = -0,14\text{ V}$ a $E^\circ(\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}) = -0,13\text{ V}$.

9.6.12 Môže dichrómanový anión v kyslom prostredí z termodynamického hľadiska účinne (t. j. s $K > 1$) oxidovať ortuť na Hg_2^{2+} ?



9.6.13 Môže olovo účinne redukovať a) železnaté ióny, b) meďnaté ióny vo vodnom roztoku pri $25\text{ }^\circ\text{C}$?

9.6.14 Vypočítajte rovnovážnu konštantu synproporcionačnej reakcie

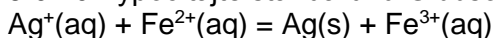


pomocou štandardných elektródových potenciálov $E^\circ(\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}) = -0,14\text{ V}$
a $E^\circ(\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{ V}$. Akú hodnotu má rovnovážna konštantu

disproporcionácie? Uskutočiteľnosť ktorej z reakcií je pravdepodobnejšia vo vodnom roztoku?

9.6.15 Manganistanový anión je bežné oxidovadlo. Aký je elektródový potenciál redoxného páru $E(\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+})$, ak $\text{pH} = 6$ a koncentrácie $c(\text{MnO}_4^-) = c(\text{Mn}^{2+}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ a $E^\circ(\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ V}$.

9.6.16 Vypočítajte štandardnú Gibbsovu energiu, ΔG_r° pre reakciu



ak štandardné elektródové potenciály jednotlivých redoxných párov sú $E^\circ(\text{Ag}^+|\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ a $E^\circ(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$. Čo môžete povedať o samovoľnosti danej reakcie za štandardných podmienok?

9.6.17 Vypočítajte elektródový potenciál pre reakciu

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) = \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ (starší názov cementácia), keď $c(\text{Cu}^{2+}) = 2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ a $c(\text{Zn}^{2+}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ a štandardné elektródové potenciály sú: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = +0,34 \text{ V}$ a $E^\circ(\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$.

9.6.18 Z chemických tabuliek vypíšete hodnoty štandardných elektródových potenciálov $E^\circ(\text{Co}^{3+}|\text{Co}^{2+})$ a $E^\circ(\text{Co}^{2+}|\text{Co})$ a zistíte, či pri štandardných podmienkach budú účinne disproporcionovať kationy $\text{Co}^{2+}(\text{aq})$ na kationy $\text{Co}^{3+}(\text{aq})$ a kovový $\text{Co}(\text{s})$ alebo či bude účinne prebiehať opačná reakcia (synproporcionácia).

9.6.19 Na základe údajov v chemických tabuľkách zdôvodnite, prečo pri reakcii kovového železa vo vodnom roztoku kyseliny chlorovodíkovej pri $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ vzniká chlorid železnatý a nie chlorid železitý.

9.6.20 Napíšte rovnicu oxidácie Fe^{2+} na Fe^{3+} kyslíkom O_2 vo vodnom roztoku síranu železnateho.

Riešenia niektorých úloh

9.6.1 1, 6, 14, 2, 6, 21; oxidovadlo $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; redukovadlo Fe^{2+}

9.6.2 $2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Fe}(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

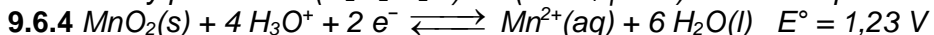
$$\mathbf{9.6.3} \quad E(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) = E^\circ(\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{c_r(\text{Fe}^{2+})}$$

$$E(\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}) = E^\circ(\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{c_r(\text{Sn}^{2+})}{c_r(\text{Sn}^{4+})}$$

$$E(\text{H}_2\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{c_r(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c_r(\text{H}^+)}$$

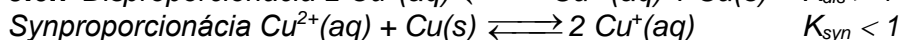
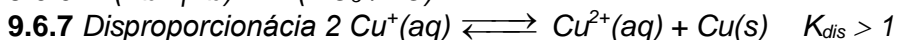
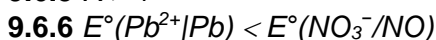
$$E(\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+}) - \frac{RT}{5F} \ln \frac{c_r(\text{Mn}^{2+})}{c_r(\text{MnO}_4^-) \cdot c_r(\text{H}^+)^8}$$

Elektródový potenciál $E(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ a $E(\text{MnO}_4^-|\text{Mn}^{2+})$ závisia od pH roztoku.



$K < 1$. Rovnovážne zloženie je neustále ovplyvňované unikajúcim chlórrom, takže aj napriek rovnovážnej konštante menšej ako 1 ($K < 1$) môžu reaktanty takmer úplne zreagovať na produkty.

9.6.5 $K > 1$



10 Vylučovacie reakcie

10.2 Úlohy

10.2.1 Fluorid horečnatý je málorozpustná látka. Napíšte výraz pre konštantu rozpustnosti tejto látky a rovnováhu, ktorú táto konštanta vyjadruje.

10.2.2 Napíšte výraz pre konštantu rozpustnosti nasledujúcich málorozpustných látok: Cu_2S , Li_2CO_3 , BiI_3 , $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$.

10.2.3 Napíšte rovnováhy pri rozpúšťaní a výraz pre konštantu rozpustnosti týchto málorozpustných látok: Bi_2S_3 , Hg_2SO_4 , Ag_2CrO_4 , Hg_2Cl_2 .

10.2.4 Chlorid, bromid a jodid strieborný sú málorozpustné látky, ktorých hodnoty konštant rozpustnosti sú $K_s(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$, $K_s(\text{AgBr}) = 5,0 \cdot 10^{-13}$ a $K_s(\text{AgI}) = 2,3 \cdot 10^{-16}$. Uvedte, ktorý z nich je najrozpusťnejší a napíšte vzťah vyjadrujúci tvorbu jeho zrazeniny.

10.2.5 Hodnoty konštant rozpustnosti málorozpustných síranov sú: $K_s(\text{CaSO}_4) = 3,7 \cdot 10^{-5}$ a $K_s(\text{SrSO}_4) = 2,1 \cdot 10^{-7}$. Uvedte, ktorý zo síranov je menej rozpustný a vzťah pre podmienku jeho rozpúšťania.

10.2.6 Fluorid vápenatý a fluorid olovnatý sú málorozpustné látky, ktorých konštanty rozpustnosti sú $K_s(\text{CaF}_2) = 4,0 \cdot 10^{-11}$ a $K_s(\text{PbF}_2) = 2,7 \cdot 10^{-8}$. V ktorom z nasýtených roztokov týchto látok bude menšia koncentrácia fluoridových aniónov? Prídavok ktorého iónu do obidvoch nasýtených roztokov zmenší ich rozpustnosť?

10.2.7 Hydroxid vápenatý a hydroxid horečnatý sú vo vode málorozpustné látky. Na základe hodnôt ich konštant rozpustnosti $K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5,5 \cdot 10^{-6}$, $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 2,0 \cdot 10^{-11}$ zistite, ktorý nasýtený roztok bude mať väčšiu hodnotu pOH.

10.2.8 Pri teplote $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sa odmerala pH-metrom koncentrácia oxóniových katiónov v nasýtených roztokoch málorozpustného hydroxidu mangánateho a hydroxidu horečnatého. Ktorý nasýtený roztok mal väčšiu hodnotu pH, ak $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 2,0 \cdot 10^{-11}$ a $K_s(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 2,3 \cdot 10^{-13}$?

10.2.9 Pre nasýtené vodné roztoky málorozpustných hydroxidov pri teplote $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ boli zistené hodnoty pOH: $\text{Mg}(\text{OH})_2 - 3,66$; $\text{Ba}(\text{OH})_2 - 0,97$; $\text{Ca}(\text{OH})_2 - 2,16$. Zistite, ktorý z uvedených hydroxidov je najmenej rozpustný. Vypočítajte jeho hodnotu konštanty rozpustnosti K_s a porovnajte ju s hodnotou uvedenou v tabuľkách.

10.2.10 Aká je rozpustnosť hydroxidu vápenateho (v mol dm^{-3}) vo vode a aké je pOH a pH nasýteného roztoku, ak $K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5,5 \cdot 10^{-6}$?

10.2.11 Pokusom sa zistilo, že rozpustnosť jodidu olovnateho je $c(\text{PbI}_2) = 1,20\text{ mmol dm}^{-3}$. Aká je hodnota konštanty rozpustnosti jodidu olovnateho $K_s(\text{PbI}_2)$?

10.2.12 Experimentom sa zistilo, že nasýtený roztok hydroxidu manganateho má hodnotu pH = 9,89. Aká je konštanta rozpustnosti tejto málorozpustnej látky pri meranej teplote?

10.2.13 Konštanty rozpustnosti sulfidu meďnatého a sulfidu meďného sú $K_s(\text{CuS}) = 6,3 \cdot 10^{-36}$ a $K_s(\text{Cu}_2\text{S}) = 2,5 \cdot 10^{-48}$. Ktorý z uvedených sulfidov je rozpustnejší?

10.2.14 Aká je rozpustnosť chloridu meďného (v mol dm^{-3}), ak $K_s(\text{CuCl}) = 2,2 \cdot 10^{-7}$? Aká bude rozpustnosť v prítomnosti chloridu sodného s koncentráciou $c(\text{NaCl}) = 0,1\text{ mol dm}^{-3}$?

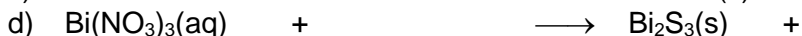
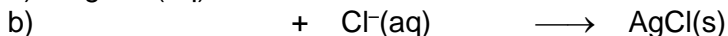
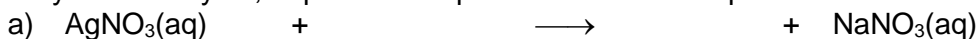
10.2.15 Zistite rozpustnosť fluoridu vápenateho (v mol dm^{-3})

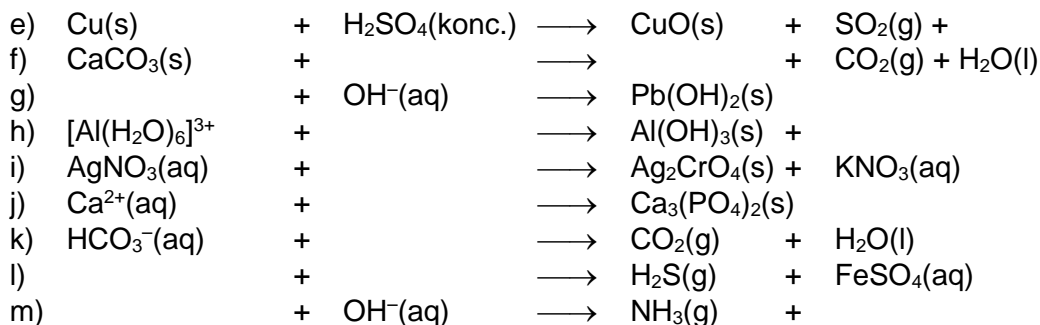
a) vo vode a

b) v $0,01\text{ mol dm}^{-3}$ roztoku fluoridu sodného. ($K_s(\text{CaF}_2) = 4,0 \cdot 10^{-11}$)

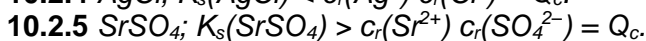
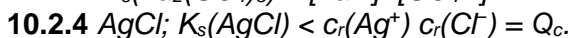
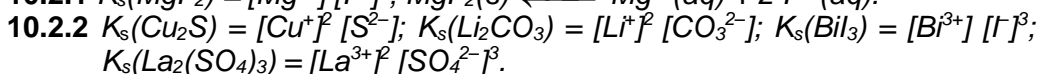
10.2.16 Konštanta rozpustnosti síranu bárnateho je $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,8 \cdot 10^{-10}$. Aká musí byť koncentrácia síranových aniónov v nasýtenom roztoku, aby sa rozpustnosť síranu bárnateho zmenšila 1000-krát?

10.2.17 Do neúplných zápisov vylučovacích reakcií doplňte chýbajúce reaktanty a produkty, ich stav a koeficienty. V prípade tvorby málorozpustných silných elektrolytov, napíšte vzťah pre ich konštantu rozpustnosti.



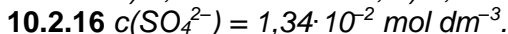
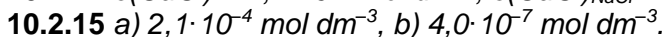
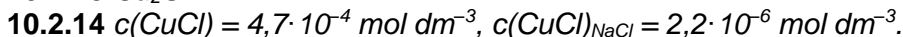
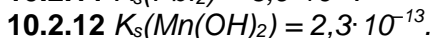
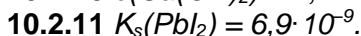
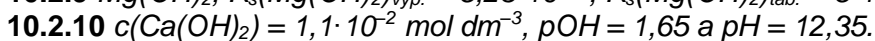
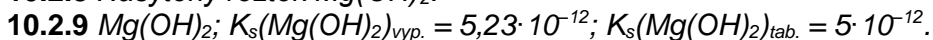


Riešenia niektorých úloh



10.2.7 Nasýtený roztok $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bude mať väčšiu hodnotu $p\text{OH}$.

10.2.8 Nasýtený roztok $\text{Mg}(\text{OH})_2$.



11 Trendy vo vlastnostiach chemických prvkov a zlúčenín

11.4.1 Riešené príklady

11.4.1.1 Zoradte prvky hliník Al, bór B, gálium Ga, indium In a tálium Tl podľa vzrastajúcej hodnoty ich prvej ionizačnej energie.

Riešenie: Spoločnou vlastnosťou uvedených abecedne zoradených prvkov je ich príslušnosť k 13. skupine prvkov periodického systému. Keďže prvá ionizačná energia nepriamoúmerná štvorcu hlavného kvantového čísla valenčnej vrstvy bude klesať v skupine stúpa s rastúcim číslom periódy, do ktorej daný prvok patrí. Poradie bude zhodné s poradím prvkov v skupine $I_1(\text{Tl}) < I_1(\text{In}) < I_1(\text{Ga}) < I_1(\text{Al}) < I_1(\text{B})$.

11.4.1.2 Zoradte prvky hliník Al, bór B, gálium Ga, indium In a tálium Tl podľa vzrastajúcej hodnoty ich atómových polomerov.

Riešenie: Uvedené prvky patria do 13. skupiny prvkov periodického systému. Keďže atómový polomer v skupine stúpa s rastúcim číslom periódy, do ktorej prvok patrí, preto bude poradie totožné s poradím prvkov v skupine $r_{at}(B) < r_{at}(Al) < r_{at}(Ga) < r_{at}(In) < r_{at}(Tl)$.

11.4.1.3 Porovnajzte prvé ionizačné energie dvojice prvkov draslík K a vápnik Ca.

Riešenie: Tieto prvky patria do 4. periódy periodického systému a spoločnou vlastnosťou oboch je aj skutočnosť, že sú s-prvkami s elektrónovou konfiguráciou K: $4s^1$ a Ca: $4s^2$. Vznik katiónu K^+ odstránením jediného elektrónu z daného orbitálu bude energeticky výhodnejšie ako vznik katiónu Ca^+ narušením jeho úplne obsadeného s-orbitálu, a preto $I_1(K) < I_1(Ca)$.

11.4.1.4 Porovnajzte atómové polomery trojice prvkov arzén As, gálium Ga a germánium Ge.

Riešenie: Tieto prvky patria do 4. periódy periodického systému a spoločnou vlastnosťou oboch je aj skutočnosť, že sú p-prvkami, pričom gálium patrí do 13. skupiny, germánium do 14. skupiny a arzén do 15. skupiny periodického systému prvkov, to znamená, že protónové číslo arzénu bude o jednotku väčšie než protónové číslo germánia, a to bude o jednotku vyššie ako protónové číslo gália. Preto všetky elektróny budú jadrom atómu arzénu pútané najpevnejšie a jadrom atómu germánia budú pútané pevnejšie než elektróny v elektrónovom obale atómu gália. To má za následok, že $r_{at}(As) < r_{at}(Ge) < r_{at}(Ga)$.

11.4.1.5 Porovnajzte atómové polomery a prvé ionizačné energie dvojice prvkov: kadmium Cd a stroncium Sr.

Riešenie: Oba prvky patria do 5. periódy MPS, oba prvky majú po dva elektróny v 5s-orbitáloch a jediný rozdiel je v tom, že stroncium patrí do 2. skupiny periodického systému a kadmium je prvkom 12. skupiny MPS, preto protónové číslo kadmia je o desať väčšie než protónové číslo stroncia, a to znamená, že oba 5s-elektróny budú v prípade kadmia pútané jadrom pevnejšie než v prípade stroncia. Z toho vyplýva, že $r_{at}(Cd) < r_{at}(Sr)$ a zároveň platí, že $I_1(Sr) < I_1(Cd)$.

11.4.1.6 Vyhľadajte v tabuľkách hodnoty ionizačných energií hliníka Al a horčíka Mg a pokúste sa vysvetliť odchýlku od očakávaného trendu rastu ionizačných energií v rámci periódy.

Riešenie: V tabuľkách nájdené hodnoty sú elektrónová konfigurácia (ionizačná energia elektrónu z daného orbitálu):

^{12}Mg : $[Ne] 3s^2$ (7,65 eV) a ^{13}Al : $[Ne] 3s^2$ (10,62 eV) $3p^1$ (5,99 eV).

Z uvedených dvoch hodnôt orbitálových energií pre hliník je zrejmé, že prvá ionizačná energia hliníka sa vzťahuje na odtrhnutie elektrónu z p-orbitálu.

V perióde je dominantný trend rastu prvých ionizačných energií prvkov, a tak pre sodík nájdeme v tabuľkách hodnoty ${}_{11}\text{Na}$: $[\text{Ne}] 3s^1$ (5,14 eV) a pre ďalší prvok kremík ${}_{14}\text{Si}$: $[\text{Ne}] 3s^2$ (13,46 eV) $3p^2$ (8,15 eV). Z porovnania uvedených údajov je zrejmé, že od predpokladaného trendu rastu prvých ionizačných energií sa smerom nahor odchyľuje $I_1(\text{Mg})$ a smerom k nižším hodnotám $I_1(\text{Al})$. Relatívne nízka hodnota I_1 v prípade hliníka je vysvetliteľná odtrhnutím jediného elektrónu z p-orbitálu, čím vznikne energeticky výhodnejšia konfigurácia, v ktorej je úplne obsadený s-orbitál, zatiaľčo v prípade horčíka ide o narušenie energeticky stabilnejšej konfigurácie s úplne obsadeným s-orbitálom, a to je energeticky náročnejší dej. Uvedené vysvetlenie do určitej miery nepriamo podporujú aj plynule rastúce ionizačné energie s-elektrónu pri všetkých štyroch uvedených prvkoch.

11.4.1.7 Porovnajete polomery a prvé ionizačné energie týchto častíc argón Ar, vápenatý kation Ca^{2+} , chloridový anión Cl^- , draselný kation K^+ a sulfidový anión S^{2-} .

Riešenie: Uvedené častice sú odvodené od prvkov z konca tretej a začiatku štvrtej periódy MPS a ich poradie je ${}_{16}\text{S}^{2-}$, ${}_{17}\text{Cl}^-$, ${}_{18}\text{Ar}$, ${}_{19}\text{K}^+$ a ${}_{20}\text{Ca}^{2+}$. Z uvedených zápisov je zrejmé že všetky častice majú rovnaký počet 18 elektrónov, t. j. sú to izoelektrónové častice s elektrónovou konfiguráciou argónu Ar: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$. Rastúci počet protónov v jadre týchto častíc od síry (16 protónov) až po vápnik (20 protónov) spôsobuje, že elektróny zhodnej elektrónovej konfigurácie budú v prípade vápenatých iónov pútané oveľa silnejšie než v prípade sulfidových aniónov a tak pre polomery častíc platí: $r(\text{Ca}^{2+}) < r(\text{K}^+) < r(\text{Ar}) < r(\text{Cl}^-) < r(\text{S}^{2-})$ a pre ich ionizačné energie platí: $I_1(\text{S}^{2-}) < I_1(\text{Cl}^-) < I_1(\text{Ar}) < I_1(\text{K}^+) < I_1(\text{Ca}^{2+})$.

11.4.2 Úlohy

11.4.2.1 Zoradte prvky arzén As, bizmut Bi, dusík N, fosfor P a antimón Sb podľa vzrastajúcej hodnoty ich prvej ionizačnej energie.

11.4.2.2 Zoradte prvky bárium Ba, berýlium Be, vápnik Ca, horčík Mg, rádium Ra a stroncium Sr podľa vzrastajúcej hodnoty ich prvej ionizačnej energie.

11.4.2.3 Zoradte prvky kadmium Cd, ortuť Hg a zinok Zn podľa vzrastajúcej hodnoty ich prvej ionizačnej energie.

11.4.2.4 Zoradte prvky kyslík O, polónium Po, síra S, selén Se a telúr Te podľa vzrastajúcej hodnoty ich atómových polomerov.

11.4.2.5 Zoradte prvky cézium Cs, francium Fr, draslík K, lítium Li, sodík Na a rubídium Rb podľa vzrastajúcej hodnoty ich atómových polomerov.

11.4.2.6 Zoradte prvky hafnium Hf, titán Ti a zirkónium Zr podľa vzrastajúcej hodnoty ich atómových polomerov.

11.4.2.7 Porovnajte prvé ionizačné energie prvkov: horčík Mg a sodík Na.

11.4.2.8 Porovnajte prvé ionizačné energie prvkov: hliník Al, fosfor P a kremík Si.

11.4.2.9 Porovnajte prvé ionizačné energie prvkov: vápnik Ca a zinok Zn.

11.4.2.10 Vyhľadajte v tabuľkách hodnoty prvých ionizačných energií gália Ga a zinku Zn a pokúste sa vysvetliť odchýlku od očakávaného trendu rastu ionizačných energií v rámci periódy.

11.4.2.11 Vyhľadajte v tabuľkách hodnoty prvých ionizačných energií berýlia Be a bóru B a pokúste sa vysvetliť odchýlku od očakávaného trendu rastu ionizačných energií v rámci periódy.

11.4.2.12 Porovnajte polomery a prvé ionizačné energie častíc: fluoridový anión F^- , horečnatý kation Mg^{2+} , sodný kation Na^+ , neón Ne a oxidový anión O^{2-} .

11.4.2.13 Porovnajte polomery a prvé ionizačné energie častíc: bromidový anión Br^- , kryptón Kr, rubídny kation Rb^+ , selenidový anión Se^{2-} a strontný kation Sr^{2+} .

11.4.2.14 Na základe údajov v chemických tabuľkách porovnajte mólové objemy vzácnych plynov pri štandardných podmienkach a svoje zistenie vysvetlite.

11.4.2.15 Na základe údajov v chemických tabuľkách porovnajte hustoty halogénov v plynnom skupenstve pri 200 °C a svoj záver zdôvodnite.

11.4.2.16 Porovnajte hustoty prvkov 4. skupiny (titán, zirkónium a hafnium), zistite rozdiely medzi dvomi susediacimi prvkami a zistené hodnoty zdôvodnite (pozri aj riešenie úlohy 11.4.2.6).

11.4.2.17 Porovnajte hustoty prvkov 8. skupiny (železo, ruténium a osmium), zistite rozdiely medzi dvomi susediacimi prvkami a zistené hodnoty zdôvodnite (pozri aj riešenie úlohy 11.4.2.6).

11.4.2.18 Na základe vzťahu medzi iónovým polomerom a iónovosťou väzby porovnajte iónovosť chloridov prvkov druhej skupiny (berýlium, horčík a prvky kovov alkalických zemín).

11.4.2.19 Na základe vzťahu medzi iónovým polomerom a iónovosťou väzby porovnajte podiel kovalentného charakteru v dusičnane vápenatom s podielom kovalentného charakteru v dusičnane zinočnatom (prípadne v dusičnane meďnatom).

11.4.2.20 Na základe vzťahu medzi iónovým polomerom a hydratačnou entalpiou iónov porovnajte hygroskopické vlastnosti týchto dvojíc látok: LiCl(s) a KCl(s), FeCl₂(s) a FeCl₃(s), TiF₃(s) a TiF₄(s), SnCl₂(s) a SnCl₄(s), MgSO₄(s) a CaSO₄(s).

11.4.2.21 Na základe vzťahov kvalitatívne vyjadrených trojuholníkovým diagramom porovnajte iónovosť väzby v rade fosfid hlinitý AlP, fosfid horečnatý Mg₃P₂ a fosfid sodný Na₃P.

11.4.2.22 Na základe vzťahov kvalitatívne vyjadrených trojuholníkovým diagramom porovnajte iónovosť väzby v rade sulfid fosforečný P₂S₅, sulfid kremičitý SiS₂, sulfid hlinitý Al₂S₃, sulfid horečnatý MgS a sulfid sodný Na₂S.

11.4.2.23 Rozhodnite o správnosti tvrdenia: hydroxid lítny sa svojou zásaditosťou viac podobá na hydroxid sodný než na hydroxid horečnatý.

11.4.2.24 Rozhodnite o správnosti tvrdenia: hydroxid lítny sa svojou rozpustnosťou viac podobá na hydroxid sodný než na hydroxid horečnatý.

11.4.2.25 Rozhodnite o správnosti tvrdenia: uhličitan lítny sa svojou termickou stabilitou viac podobá na uhličitan horečnatý, než na uhličitan sodný.

11.4.2.26 Rozhodnite o správnosti tvrdenia: uhličitan lítny sa svojou rozpustnosťou viac podobá na uhličitan sodný, než na uhličitan horečnatý.

11.4.2.27 Rozhodnite o správnosti tvrdenia: hydroxid berýlnatý sa svojou zásaditosťou viac podobá na hydroxid horečnatý, než na hydroxid hlinitý.

11.4.2.28 Rozhodnite o správnosti tvrdenia: hydroxid berýlnatý sa svojím amfotérnym charakterom viac podobá na hydroxid hlinitý, než na hydroxid horečnatý.

11.4.2.29 Rozhodnite o správnosti tvrdenia: zlúčeniny berýlnaté hydrolyzujú, podobne ako zlúčeniny horečnaté a podstatne menej než zlúčeniny hlinité.

11.4.2.30 Rozhodnite o správnosti tvrdenia: zlúčeniny tálité sú redoxne stále, podobne ako zlúčeniny hlinité.

11.4.2.31 Rozhodnite o správnosti tvrdenia: zlúčeniny hlinné sú redoxne stále, podobne ako zlúčeniny tálné.

11.4.2.32 Rozhodnite o správnosti tvrdenia: zlúčeniny olovnaté sú redoxne stále, podobne ako zlúčeniny germanaté.

11.4.2.33 Rozhodnite o správnosti tvrdenia: zlúčeniny germaničité sú silné oxidovadlá, podobne ako zlúčeniny olovičité.

12 Vodík

12.4 Úlohy

12.4.1 Pre nasledujúce častice uveďte ich názvy, nakreslite a pomenujte ich tvar: H_2O , H_3O^+ , $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}]$ a $[\text{CoH}(\text{PF}_3)_4]$.

12.4.2 Napíšte elektrónovú konfiguráciu častíc H_2 , H_2^+ a H_2^- . Vypočítajte väzbový poriadok.

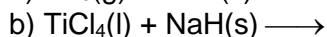
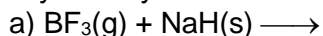
12.4.3 Charakterizujte možné typy väzieb atómov vodíka v zlúčeninách. Uveďte príklady.

12.4.4 Porovnajme ionizačnú energiu aniónu H^- s ionizačnou energiou atómu H.

12.4.5 Uveďte klasifikáciu hydridov (demonštrujte na príkladoch).

12.4.6 Napíšte v stavovom a časticovom tvare rovnicu reakcie iónových hydridov s vodou a klasifikujte ju.

12.4.7 Hydrid sodný je účinným redukovadlom. Rovnicami chemického deja dokumentujte redukčné vlastnosti hydridového aniónu H^- . Doplňte látky, koeficienty a stavy látok do rovníc reakcií



12.4.8 Vysvetlite, prečo ma sulfán H_2S podstatne nižšiu teplotu varu ($t_v = -60\text{ }^\circ\text{C}$) ako voda ($t_v = 100\text{ }^\circ\text{C}$) napriek tomu, že jeho molová hmotnosť je temer dvakrát väčšia.

12.4.9 Napíšte rovnicu laboratórnej prípravy vodíka, ak jeden z reaktantov je:

a) draslík K

d) hliník Al

b) hydrid vápenatý CaH_2

e) hydroxid draselný KOH

c) kyselina chlorovodíková HCl

f) voda H_2O

d)

12.4.10 Napíšte dve reakcie priemyselnej výroby vodíka.

12.4.11 Vodík je typickým redukovačom, ale môže pôsobiť aj ako oxidovač. Uvedte dva príklady a v rovniciach vyznačte oxidačné čísla prvkov.

13 Prvky 17. skupiny

13.5 Úlohy

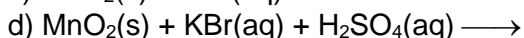
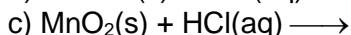
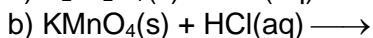
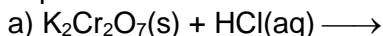
13.5.1 Pre nasledujúce častice uvedte ich názvy, nakreslite elektrónový a štruktúrny vzorec a pomenujte ich tvar: H_2F^+ , OF_2 , ClO_2 , Cl_2O_7 , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , ClF_3 , ClF_5 , BrF_2^+ , I_2O_5 , IO_5^{3-} , IO_6^{5-} , I_3^+ , I_3^- , IF_4 , IF_6^+ , IF_7 .

13.5.2 Napíšte elektrónovú konfiguráciu molekúl F_2 , Cl_2 , Br_2 a I_2 . Vypočítajte väzbový poriadok a vysvetlite rozdielne sfarbenie halogénov.

13.5.3 Na základe možnosti tvoriť vodíkové väzby, vysvetlite príčiny rozdielov látkových vlastností HF a HCl .

13.5.4 Uvedte najväčšie a najmenšie oxidačné čísla halogénov v zlúčeninách. Na príkladoch zlúčenín ukážte aj hodnoty oxidačných čísel, ktoré sa nachádzajú medzi najväčšou a najmenšou hodnotou.

13.5.5 Doplnite rovnice reakcií laboratórnej prípravy chlóru a brómu:



13.5.6 Klasifikujte halogenidy. Pre každú skupinu uvedte po tri príklady.

13.5.7 Uvedte, ktoré halogenovodíky možno pripraviť z halogenidov pôsobením silných kyselín a napíšte rovnice reakcií.

13.5.8 Uvedte priemerný postup výroby chlorovodíka a kyseliny chlorovodíkovej.

13.5.9 Vysvetlite rozdielnu silu oxokyselín halogénov.

13.5.10 Uvedte oxidačno-redukčné vlastnosti oxoaniónov ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- a ClO_4^- v kyslom a zásaditom prostredí.

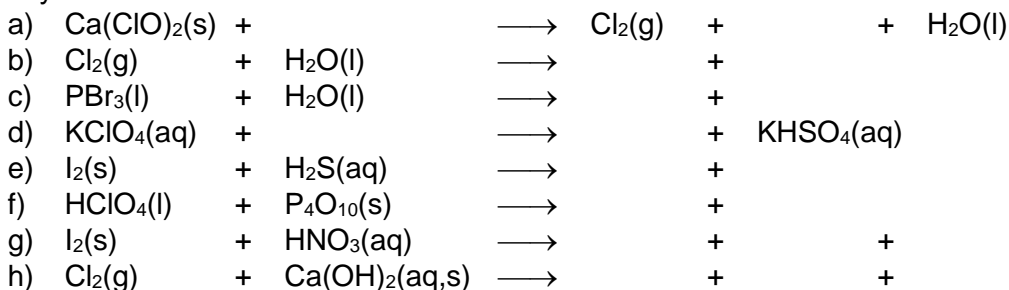
13.5.11 Vysvetlite, prečo zavádzanie chlóru do studeného a horúceho roztoku hydroxidu sodného vedie k vzniku rozdielnych produktov. Napíšte rovnice reakcií.

13.5.12 Vysvetlite, prečo chlórnan sodný možno pripraviť pri nízkej teplote, brómnan sodný len pri veľmi nízkej teplote a jódnan sodný sa prakticky nedá pripraviť reakciou



13.5.13 Vysvetlite, ako je možné využiť poznatky o vplyve teploty na rýchlosť disproporcionačných reakcií pri príprave chlorečnanu a chloristanu sodného elektrolýzou chloridu sodného za tepla a za studena.

13.5.14 Doplňte chýbajúce reaktanty, produkty a stechiometrické koeficienty v týchto reakciách



14 Prvky 16. skupiny

14.10 Úlohy

14.10.1 Pre nasledujúce častice uveďte ich názvy, nakreslite a pomenujte ich tvar: O₃, H₂O, H₃O⁺, H₂O₂, S₅⁻, SO₂, SO₃²⁻, SO₃(g), *cyclo*-(SO₃)₃(s), SO₄²⁻, S₂O₇²⁻, S₃O₁₀²⁻, SO₅²⁻, S₂O₈²⁻, S₂O₃²⁻, S₂O₄²⁻, S₂O₆²⁻, S₄O₆²⁻, S₆O₆²⁻, SF₄, SF₆, SCl₂O, SCl₂O₂, HSO₃Cl, H₆TeO₆.

14.10.2 Napíšte elektrónové konfigurácie atómu O a odvodených iónov O⁺, O⁻, O²⁻ a pre každú časticu uveďte počet nespárovaných elektrónov.

14.10.3 V porovnaní s ionizačnou energiou atómu O odhadnite ionizačnú energiu aniónu O²⁻.

14.10.4 Pomocou molekulových orbitálov opište väzby v časticách O₂⁺, O₂, O₂⁻ a O₂²⁻. Vypočítajte väzbový poriadok, odhadnite trend medziatómových vzdialeností $l(O-O)$ a uveďte magnetické vlastnosti častíc.

14.10.5 Napíšte dve rovnice laboratórnej prípravy kyslíka O₂.

14.10.6 Porovnajzte spôsobilosť atómov kyslíka a síry tvoriť vodíkové väzby. Vysvetlite príčiny rozdielu a ukážte na látkových vlastnostiach H₂O a H₂S.

14.10.7 Uvedte najväčšie a najmenšie oxidačné čísla prvkov atómov 16. skupiny. Na príkladoch zlúčenín ukážte aj hodnoty oxidačných čísel, ktoré sa nachádzajú medzi najväčšou a najmenšou hodnotou.

14.10.8 Dvomi rovnicami reakcií dokumentujte oxidačné vlastnosti molekulového kyslíka O₂.

14.10.9 Dichróman didraselný K₂Cr₂O₇ sa peroxidom vodíka v kyslom prostredí redukuje na chromitú soľ. Napíšte príslušnú rovnicu.

14.10.10 Hydroxid chromitý Cr(OH)₃ sa peroxidom vodíka v alkalickom prostredí oxiduje na chróman. Napíšte rovnicu reakcie.

14.10.11 Uvedte postup prípravy sulfánu zo sulfidu železnateho, selánu zo selenidu hlinitého a telánu z teluridu železnateho. Vyjadrite rovnicami reakcií.

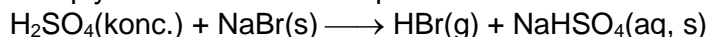
14.10.12 Napíšte rovnicu praženia sulfidu zinočnatého na vzduchu.

14.10.13 Porovnajte štruktúru oxidu seleničitého, telurického a poloničitého. Porovnajte acidobazické vlastnosti týchto oxidov a vyjadrite rovnicami reakcií.

14.10.14 Vodný roztok selenovodíka (selánu) sa nazýva kyselina selenovodíková. Napíšte rovnicu ionizácie tejto kyseliny a uvedte vzťah pre jej konštantu kyslosti. Vyhľadajte v chemických tabuľkách hodnotu K_a(H₂Se) a porovnajte ju s K_a(H₂S). Ktorá z kyselín je silnejšia?

14.10.15 Sulfid olovnatý je málo rozpustná látka. Napíšte rovnice jeho prípravy. Napíšte vzťah pre súčin rozpustnosti tejto látky a vyhľadajte jeho hodnotu a vypočítajte koncentráciu jeho nasýteného roztoku.

14.10.16 Oxidačné vlastnosti koncentrovanej kyseliny sírovej sú všeobecne známe a zdôvodňuje sa nimi nevhodnosť použitia koncentrovanej H₂SO₄ na prípravu plynného bromovodíka podľa rovnice



Napíšte rovnicu reakcie, ktorá prebieha v skutočnosti.

14.10.17 Oxid siričitý a siričitany vykazujú redukčné vlastnosti. Dokumentujte tieto vlastnosti siričitanu sodného na jeho reakcii s peroxidom vodíka.

14.10.18 Uvedte častice, ktoré sa nachádzajú vo vodnom roztoku oxidu siričitého a vo vodnom roztoku siričitanu sodného. Rovnicami vyjadrite rovnováhu medzi nimi.

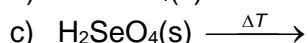
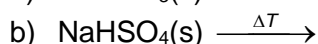
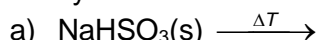
14.10.19 Oxid seleničitý má na rozdiel od oxidu siričitého predovšetkým oxidačné vlastnosti. Napíšte rovnicu reakcie SeO_2 so siričitanom sodným, keď vieme, že produktom redukcie SeO_2 je práškový selén Se.

14.10.20 Napíšte rovnicu prípravy oxidu siričitého zo siričitanu sodného.

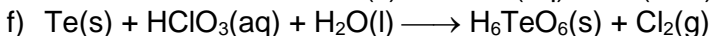
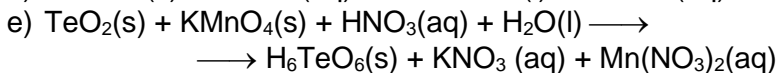
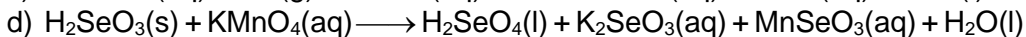
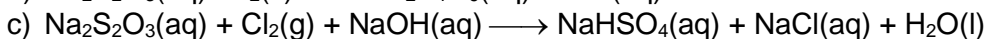
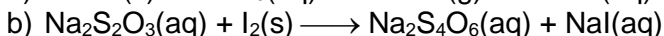
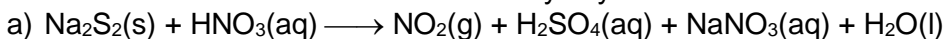
14.10.21 Napíšte chemické rovnice tvorby SO_3 , ólea ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$) a kyseliny sírovej pri výrobe H_2SO_4 . Posúďte termodynamické a kinetické aspekty výroby H_2SO_4 .

14.10.22 Porovnajzte protolytické vlastnosti kyseliny siričitej, seleničitej a teluričitej na jednej strane a kyselín sírovej, selénovej a telúrovej na strane druhej. Navrhните ich poradie podľa vami odhadnutej sily kyselín a potom porovnajzte podľa hodnôt ionizačných konštant.

14.10.23 Hydrogensiričitany, hydrogensířany a kyselina selénová podliehajú pri zahrievaní kondenzačným reakciám. Doplňte rovnice termických kondenzačných reakcií:



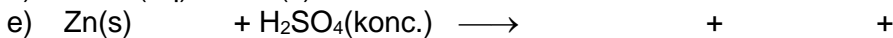
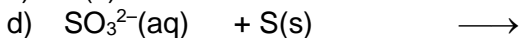
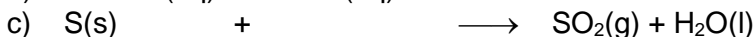
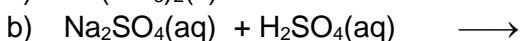
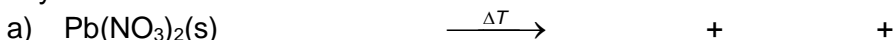
14.10.24 Určte stechiometrické koeficienty v týchto rovniciach:

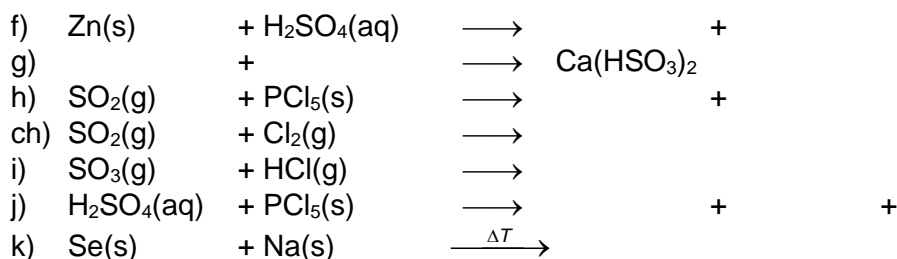


14.10.25 Napíšte rovnice reakcií 14.39 a 14.40 v časticovom tvare.

14.10.26 Reakciou tuhého KO_2 s plynným CO_2 vzniká dikyslík. Napíšte rovnicu tejto reakcie.

14.10.27 Doplňte chýbajúce reaktanty, produkty, ich stavy a koeficienty v týchto reakciách:





15 Prvky 15. skupiny

15.6 Úlohy

15.6.1 Pre nasledujúce častice uveďte ich názvy, nakreslite a pomenujte ich tvar: NH₃, NH₄⁺, NH₂⁻, N₂H₄, HN₃, N₂O, NO₂, N₂O₄, NO₃⁻, NO₂⁻, P₄, P₄O₆, P₄O₁₀, PCl₃, PCl₃O, H₂PO₂⁻, HPO₃²⁻, PO₄³⁻, P₂O₇⁴⁻, AsCl₃, AsF₅, As₄S₄.

15.6.2 Napíšte elektrónové konfigurácie atómov N a P v možných oxidačných číslach a pre každú časticu uveďte počet nespárovaných elektrónov.

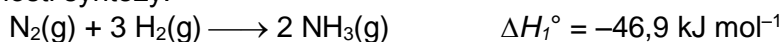
15.6.3 Pomocou molekulových orbitálov opište väzby v molekule didusíka N₂. Vypočítajte väzbový poriadok a odhadnite energiu väzby.

15.6.4 Uveďte najväčšie a najmenšie oxidačné čísla prvkov 15. skupiny. Na príkladoch zlúčenín ukážte aj hodnoty oxidačných čísel, ktoré sa nachádzajú medzi najväčšou a najmenšou hodnotou.

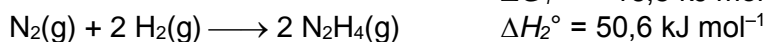
15.6.5 Na príkladoch ukážte, ako sa prejavuje účinok tzv. inertného elektrónového páru na stabilitu oxidačných čísel v zlúčeninách arzénu, antimónu a bizmutu. Dokumentujte reakciami týchto prvkov so silnými oxidujúcimi kyselinami.

15.6.6 Iónové nitridy a fosfidy sú reaktívne a ochotne reagujú s vodou. Podobne reagujú arzenidy, antimonidy a bizmutidy alkalických kovov a kovov alkalických zemín s kyselinami. Napíšte rovnice reakcií.

15.6.7 Posúďte vplyv teploty a tlaku na výťažok syntézy amoniaku a hydrazínu. Vypočítajte rovnovážne konštanty reakcií a urobte záver o termodynamickú výhodnosti syntézy.



$$\Delta G_1^\circ = -16,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G_2^\circ = 149,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

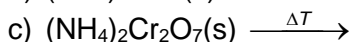
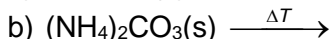
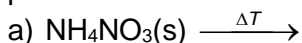
15.6.8 Uvedte poradie stálosti uvedených zlúčenín pri zohrievaní, keď poznáte ich tvorné entalpie

Zlúčenina	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃	BiH ₃
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-46,1	-9,6	66,4	145,1	277,8
poradie					

15.6.9 Porovnajete protolytické vlastnosti amoniaku, hydrazínu a fosfánu vo vodných roztokoch. Vyslovte predpoklady o hydrolyze kationov NH₄⁺, N₂H₅⁺, N₂H₆²⁺ a PH₄⁺. Ionizáciu a hydrolyzu vyjadrite rovnicami reakcií.

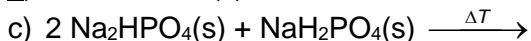
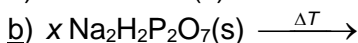
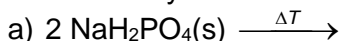
15.6.10 Vyjadrite súborom rovníc výrobu kyseliny dusičnej z dusíka a z amoniaku. Posúďte a porovnajete termodynamické a kinetické aspekty.

15.6.11 Uvedte produkty termického rozkladu (premeny) amónnych solí. Klasifikujte reakcie a pokúste sa objasniť príčiny vzniku rôznych dusíkatých produktov.

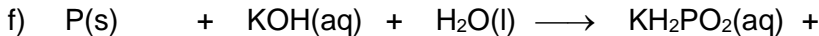
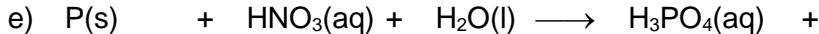
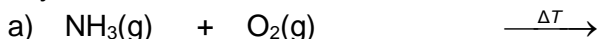


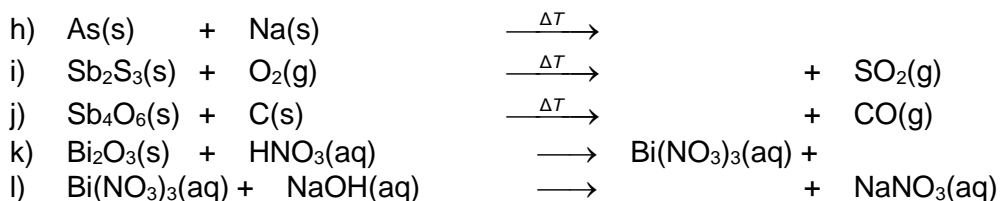
15.6.12 Vyjadrite rovnicami reakcií výrobu kyseliny fosforečnej (termickým postupom) a výroby superfosfátu. V oboch prípadoch je východiskovou surovinou apatit. Pre zjednodušenie rovníc vychádzajte z fosforečnanu vápenatého.

15.6.13 Kyselina fosforečná a hydrogenfosforečnany podliehajú pri zohrievaní kondenzačným reakciám. Doplňte rovnice termických kondenzačných reakcií:



15.6.14 Doplňte chýbajúce reaktanty, produkty a stechiometrické koeficienty v týchto reakciách:





16 Prvky 14. skupiny

16.9 Úlohy

16.9.1 Pre nasledujúce častice uveďte ich názvy, nakreslite a pomenujte ich tvar: CH₄, C₂H₄, C₂H₂, C₂H₆, SiH₄, CCl₄, SiF₄, CO₂, CO₃²⁻, SiO₄⁴⁻, Si₂O₇⁶⁻, Si₃O₉⁶⁻, HCN, NCS⁻, SnCl₂, P₄O₆, P₄O₁₀, PCl₃, PCl₃O, H₂PO₂⁻, HPO₃²⁻, AsCl₃, AsF₅, As₄S₄.

16.9.2 Napíšte elektrónové konfigurácie atómov prvkov 14. skupiny v možných oxidačných číslach a pre každú časticu uveďte počet nespárovaných elektrónov.

16.9.3 Pomocou molekulových orbitálov opíšte väzby v časticiach C₂, C₂²⁻ a CN⁻. Vypočítajte väzbový poriadok a odhadnite energiu väzby.

16.9.4 Uveďte najväčšie a najmenšie oxidačné čísla prvkov 14. skupiny. Na príkladoch zlúčenín ukážte aj hodnoty oxidačných čísel, ktoré sa nachádzajú medzi najväčšou a najmenšou hodnotou.

16.9.5 Na príkladoch ukážte, ako sa prejavuje účinok tzv. inertného elektrónového páru na stabilitu oxidačných stavov v zlúčeninách germánia, cínu a olova. Dokumentujte reakciami týchto prvkov so silnými oxidujúcimi kyselinami. Vyjadrite znamienkami nerovnosti zmeny stálosti oxidačných stavov v katiónoch Ge^{II}, Sn^{II}, Pb^{II}, Ge^{IV}, Sn^{IV} a Pb^{IV}.

16.9.6 Vyjadrite rovnicami reakcií hydrolyzu SiF₄, GeF₄ a SiCl₄ vo vodnom roztoku. Vysvetlite rozdiely v produktoch hydrolyzy.

16.9.7 Vysvetlite, prečo CCl₄ v porovnaní s SiCl₄ pozorovateľne nehydrolyzuje v laboratórnych podmienkach i napriek priaznivým termodynamickým predpokladom.

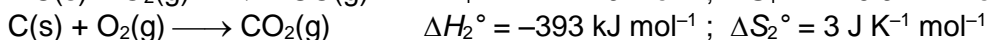
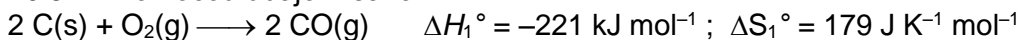
16.9.8 Porovnajte produkty hydrolyzy GeCl₄ a GeCl₂. Napíšte rovnice reakcií.

16.9.9 Napíšte rovnice reakcií, ktoré vyjadrujú

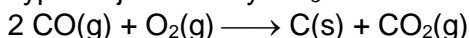
- a) priemyselnú výrobu oxidu uhličitého tepelným rozkladom vápenca pri 1000 °C za atmosférického tlaku,
 b) laboratórnu prípravu oxidu uhličitého.

16.9.10 Napíšte častice, ktoré sa nachádzajú vo vodnom roztoku oxidu uhličitého a vodnom roztoku uhličitanu sodného.

16.9.11 Pomocou údajov reakcií



vypočítajte hodnoty ΔG_3° reakcie



pre teploty $T_1 = 800 \text{ K}$ a 1200 K za predpokladu, že entrópia a entalpia sa s teplotou nemenia a nedochádza k zmene skupenského stavu reaktantov ani produktov. Urobte záver o vplyve teploty na vznik CO a CO₂.

16.9.12 Oxid kremičitý je chemicky málo reaktívna látka. Vyjadrite chemickými rovnicami reakcie SiO₂ s kyselinou, hydroxidom a soľou, s ktorými reaguje za bežných laboratórnych podmienok, pri vyšších teplotách alebo tavením.

16.9.13 Oxid olovičitý je silné oxidovadlo. Oxiduje zlúčeniny Mn²⁺ v kyslom a Cr³⁺ v zásaditom prostredí. Vyjadrite rovnicami reakcií.

16.9.14 Napíšte rovnice reakcií

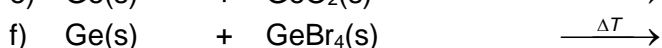
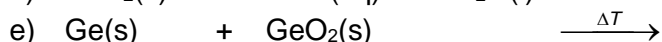
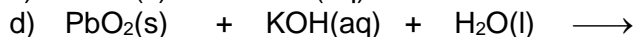
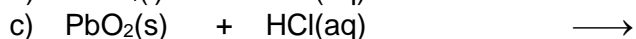
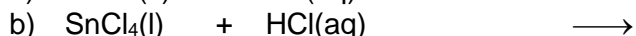
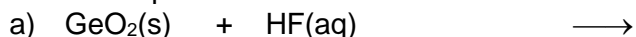
- a) priemyselnej výroby kyanovodíka,
 b) laboratórnej prípravy kyanovodíka,
 c) zneškodňovania kyanovodíka ako jedovatej látky.

16.9.15 Posúďte koordinačnú schopnosť a vyznačte donorové atómy možných aniónových ligandov CO₃²⁻, CN⁻, NCO⁻ a NCS⁻.

16.9.16 Napíšte chemické zloženie minerálov: vápenec, magnezit, dolomit, kremeň, kassiterit a galenit.

16.9.17 Vychádzajúc z elektrónovej konfigurácie aniónu CN⁻ (analóg CO) zistite, či molekula dikyánu (CN)₂ bude mať štruktúru CNNC alebo NCCN.

16.9.18 Doplňte rovnice reakcií



- g) $\text{SnCl}_4(\text{l}) + \text{HF}(\text{l}) \longrightarrow$
 h) $\text{PbF}_2(\text{s}) + \text{F}_2(\text{g}) \longrightarrow$
 i) $\text{Pb}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{aq}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) \longrightarrow$

17 Prvky 13. skupiny

17.4 Úlohy

17.4.1 Pre nasledujúce častice uveďte ich názvy, nakreslite a pomenujte ich tvar: BF_3 , $[\text{BF}_4]^-$, H_3BO_3 , $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$, AlCl_3 , Al_2Br_6 , $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{AlH}_4]^-$, $[\text{Al}(\text{CH}_3)_4]^-$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{GaBr}_4]^-$, $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$, $[\text{TlCl}_4]^-$, $[\text{TlCl}_6]^{3-}$.

17.4.2 Napíšte elektrónové konfigurácie atómov prvkov 13. skupiny v možných oxidačných číslach a pre každú časticu uveďte počet nespárovaných elektrónov.

17.4.3 Pomocou molekulových orbitálov opíšte väzby v molekule B_2 .

17.4.4 Uveďte najväčšie a najmenšie oxidačné čísla prvkov 13. skupiny. Na príkladoch zlúčenín ukážte aj hodnoty oxidačných čísel, ktoré sa nachádzajú medzi najväčšou a najmenšou hodnotou.

17.4.5 Na príkladoch ukážte, ako sa prejavuje účinok tzv. inertného elektrónového páru na stabilitu oxidačných čísel v zlúčeninách hliníka, gália india a tália. Dokumentujte reakciami týchto prvkov so silnými oxidujúcimi kyselinami. Vyjadrite znamienkami nerovnosti zmeny stálosti oxidačných čísel v katiónoch Al^I , Ga^I , In^I , Tl^I , Al^{III} , Ga^{III} , In^{III} a Tl^{III} ,

17.4.6 Hliník, gálium, indium a tálium sú neušľachtilé kovy. Hliník a gálium tvoria tetrahydroxokomplexy. Doplňte rovnice reakcií hliníka a gália s katiónmi H_3O^+ a aniónmi OH^- vo vodných roztokoch

- a) $\text{M}(\text{s}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow$
 b) $\text{M}(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow$

17.4.7 Doplňte rovnice reakcií, ktoré vyjadrujú prípravu Al_2O_3 pri chemickom spracovaní bauxitu, ktorý z hlinitých zlúčenín obsahuje $\text{Al}(\text{OH})_3$ a $\text{AlO}(\text{OH})$

- a) $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow$
 b) $\text{AlO}(\text{OH})(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow$
 c) $\quad + \quad \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) +$
 d) $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow$
 e) $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta T} \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) +$

17.4.8 Napíšte rovnice prípravy elementárneho bóru, vrátane experimentálnych podmienok, z BBr_3 , B_2H_6 , B_2O_3 a BI_3 .

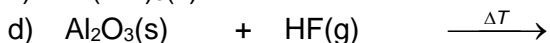
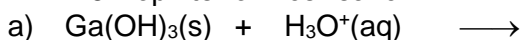
17.4.9 Napíšte rovnicu reakcie diboránu B_2H_6 s kyslíkom.

17.4.10 Vyjadrite rovnicou ionizáciu H_3BO_3 vo vodnom roztoku. Vysvetlite, prečo ionizuje ako Lewisova kyselina.

17.4.11 Vyjadrite rovnicami reakcií hydrolyzy BF_3 a BX_3 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ a I vo vodnom roztoku. Vysvetlite rozdiely v produktoch hydrolyzy.

17.4.12 Napíšte rovnice hydrolyzy hexaakvahlinitého kationu do 1. a 2. stupňa.

17.4.13 Doplňte rovnice reakcií



18 Prvky 18. skupiny

18.3 Úlohy

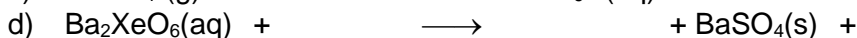
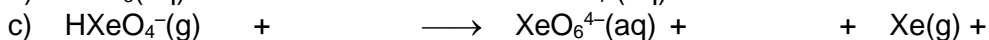
18.3.1 Aký tvar majú molekuly XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 , XeOF_4 , XeO_2F_2 , XeO_3 a XeO_4 ?

18.3.2 Napíšte elektrónové konfigurácie hypotetických molekúl He_2 a Ne_2 a vypočítajte väzbový poriadok. Vysvetlite, prečo vzácne plyny netvoria dvoj- a viacatómové molekuly.

18.3.3 Objasnite veľmi nízke teploty varu a topenia vzácnych plynov.

18.3.4 Zdôvodnite prítomnosť hélia a radónu v horninách.

18.3.5 Do neúplných zápisov chemických reakcií doplňte chýbajúce reaktanty a produkty, ich stav a koeficienty.



19 Koordinačné zlúčeniny

19.5 Úlohy

19.5.1 Koľko 5- alebo 6-členných chelátových kruhov môžu po koordinácii donorových atómov na centrálny atóm tvoriť organické ligandy: etyléndiamín (en), trimetyléndiamín (pn), dietyléntriámín (dien), aminoacetátový anión (gly⁻), etyléndiamíntetraacetátový(4-) anión (edta⁴⁻), bipyridín (bpy), fenantrolín (phen) a porfínový(2-) anión?

19.5.2 Zoradte organické ligandy dien, edta⁴⁻, pn, NH₃ a en podľa vzrastajúcej schopnosti tvoriť stabilné komplexy.

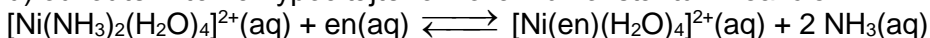
19.5.3 Na základe celkových konštánt stability β_n porovnajete stabilitu komplexov s jednodonorovým ligandom NH₃ (L) a chelátovým ligandom etyléndiamínom (LL) :

a) [Ni(NH₃)₂(H₂O)₄]²⁺, [Ni(en)(H₂O)₄]²⁺, ak $\beta_{L2} = 1,0 \cdot 10^5$ a $\beta_{LL} = 3,3 \cdot 10^7$

b) [Ni(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺, [Ni(en)₂(H₂O)₂]²⁺, ak $\beta_{L4} = 7,4 \cdot 10^7$ a $\beta_{LL2} = 7,2 \cdot 10^{13}$

c) [Ni(NH₃)₆]²⁺, [Ni(en)₃]²⁺, ak $\beta_{L6} = 4,1 \cdot 10^8$ a $\beta_{LL3} = 1,9 \cdot 10^{18}$

d) odvodte vzťah a vypočítajte rovnovážnu konštantu *K* reakcie



19.5.4 Pre častice [Be(H₂O)₄]²⁺, [Y(NCS)₆]³⁻, [ZrF₇]³⁻, [Nb(CN)₈]⁵⁻, [FeCl₄]⁻, [Ca(edta)]²⁻, [PtBr₂(NH₃)₂], [Ag(NH₃)₂]⁺, [Pt(PPh₃)₃], [AuCl₄]⁻, [Fe(CO)₅], [CoCl₄]²⁻, [Zn(NH₃)₄]²⁺, [Al(OH)₄]⁻, [Ni(CN)₄]²⁻, [Co(NH₃)₆]³⁺, [Co(en)₃]³⁺

a) uveďte názvy,

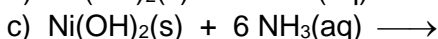
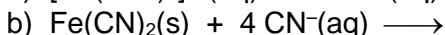
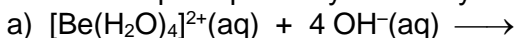
b) pomenujte tvar koordinačného polyédra.

19.5.5 Častice SiF₄, NH₃, Pt^{IV}, Ni⁰, bpy, AlCl₃, Cu²⁺, CN⁻, Ce^{IV}, H⁻, phen, CO₃²⁻, CO, Br⁻, BF₃, N₂H₄, N₂, CH₃COO⁻, Au^{III}, PF₅, SO₄²⁻, H₂O, O₂²⁻, AsCl₃ zaradte do dvoch skupín

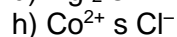
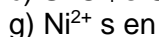
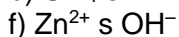
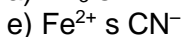
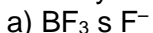
a) Lewisove kyseliny, centrálné atómy,

b) Lewisove zásady, ligandy.

19.5.6 Doplňte produkty chemických reakcií:



19.5.7 Napíšte rovnicu komplexotvornej reakcie vo vodnom roztoku v nadbytku liganda



19.5.8 Pre uvedené častice $[\text{VCl}_4]^-$, $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$, $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$, $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ca}(\text{edta})]^{2-}$ napíšte:

- a) oxidačné číslo centrálneho atómu, b) chromofór,
c) koordinačné číslo centrálneho atómu, d) tvar koordinačného polyédra.

19.5.9 Pomenujte a nakreslite molekulové štruktúrne vzorce pre:
 $[(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})]$ a $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$.

19.5.10 Pomenujte a nakreslite molekulové štruktúrne vzorce pre:
 $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$, resp. $[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$.

19.5.11 Pre štvorcové a oktaédrické komplexy chloro-karbonyl-bis(trifenylfosfán)iridný $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ a tetraammin-dibromoruténatý $[\text{RuBr}_2(\text{NH}_3)_4]$ nakreslite *cis*- a *trans*-izomér.

19.5.12 Pre oktaédrické komplexné anióny dichloro-tetrakyanochromitanové $[\text{CrCl}_2(\text{CN})_4]^{3-}$ a oktaédrické komplexné kationy dichloro-bis(etyléndiamín)-kobaltité $[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]^+$ nakreslite *trans*- a *cis*-izomér.

19.5.13 Pre oktaédrické komplexy triakva-trichlorochromité $[\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ a tris(aminoacetáto-*N,O*)kobaltité nakreslite *fac*- a *mer*-izomér.

19.5.14 Pre oktaédrické komplexné kationy červený pentaammin-nitrokobaltitý $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ a žltý pentaammin-nitritokobaltitý $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$
a) nakreslite väzbové izoméry, b) uveďte chromofóry komplexov,
c) na základe farby komplexov porovnajte hodnoty Δ_o pre komplexy ako aj postavenie NO_2^- a ONO^- v spektrochemickom rade ligandov.

19.5.15 Pre častice $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ napíšte:

- a) elektrónovú konfiguráciu hladín t_{2g} a e_g centrálneho atómu,
b) počet nespárených elektrónov,
c) vypočítajte spinovú hodnotu magnetického momentu (pozri kap. 5).

Riešenia úloh

19.5.1 *en* – 1 päťčlenný; *pn* – 1 šesťčlenný, *dien* – 2 päťčlenné; *gly*⁻ – 1 päťčlenný, *edta*⁴⁻ – 5 päťčlenných; *bpy* – 1 päťčlenný; *phen* – 1 päťčlenný a porfínový(2-) anión – 4 šesťčlenné.

19.5.2 *NH*₃, *pn*, *en*, *dien*, *edta*⁴⁻

19.5.3 a) $[\text{Ni}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} > [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$;

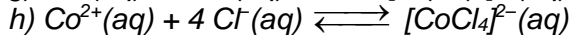
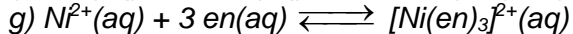
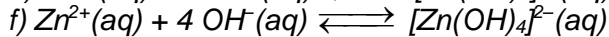
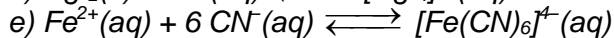
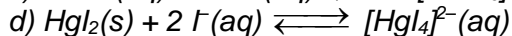
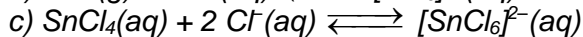
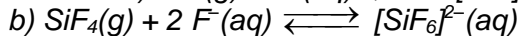
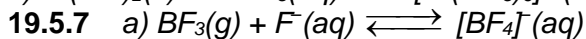
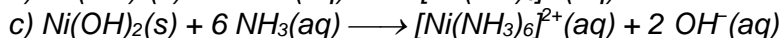
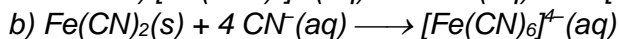
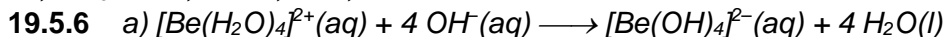
b) $[Ni(en)_2(H_2O)_2]^{2+} > [Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$; c) $[Ni(en)_3]^{2+} > [Ni(NH_3)_6]^{2+}$

$$d) K = \frac{[MLL][L]^2}{[ML_2][LL]} = \frac{\beta_{LL}}{\beta_L} = 4,6 \cdot 10^9$$

19.5.4 kation tetraakvaberylnatý – tetraéder, anión hexakis(tiokyanáto)-ytritanový – oktaéder, anión heptafluorozirkoničitanový – pentagonálna bipyrámda, anión oktakyaniobitanový – dodekaéder, anión tetrachloro-železitanový – tetraéder, anión etyléndiamíntetraacetátovápenatanový(2-) – oktaéder, diammin-dibromoplatnatý komplex – štvorec, kation diammin-strieborný – lineárny tvar, tris(trifenyľfosfán) platiny – trigonálny, anión tetrachlorozlatitanový – štvorec, pentakarbonyľzelezo – trigonálna bipyrámda, anión tetrachlorokobaltnatanový – tetraéder, kation tetraamminzinočnatý – tetraéder, anión tetrahydroxohlinitanový – tetraéder, anión tetrakyanonikelnatanový – štvorec, kation hexaamminkobaltitý – oktaéder, kation tris(etyléndiamín)kobaltitý – oktaéder.

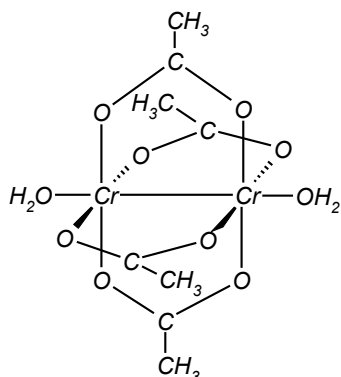
19.5.5 a) Lewisove kyseliny, centráľne atómy: SiF_4 , Pt^{IV} , Ni^0 , $AlCl_3$, Cu^{2+} , Ce^{IV} , BF_3 , Au^{III} , PF_5 , $AsCl_3$

b) Lewisove zásady, ligandy: NH_3 , bpy , CN^- , H^- , $phen$, CO_3^{2-} , CO , Br^- , N_2H_4 , N_2 , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , H_2O , O_2^{2-}

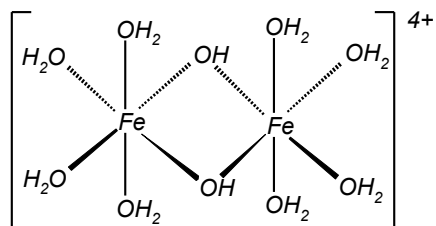


19.5.8 $[VCl_4]^-$ (III, VCl_4 , 4, tetraéder); $[CoCl_2(en)_2]^+$ (III, $CoCl_2N_4$, 6, oktaéder); $[Co(bpy)_3]^{3+}$ (III, CoN_6 , 6, oktaéder); $[AuCl_3OH]^-$ (III, $AuCl_3O$, 4, štvorec); $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (II, FeC_6 , 6, oktaéder); $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ (III, $CrCl_2O_4$, 6, oktaéder); $[Cu(CN)_3]^{2-}$ (I, CuC_3 , 3, trigonálny); $[Rh(NH_3)_3(NO_2)_3]$ (III, RhN_6 , 6, oktaéder); $[Mo(CO)_6]$ (0, MoC_6 , 6, oktaéder); $[Pb(OH)_3]^-$ (II, PbO_3 , 3, trigonálna pyramída); $[MnCl_4]^{2-}$ (II, $MnCl_4$, 4, tetraéder); $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ (II, PdO_4 , 4, štvorec); $[Ag(NH_3)_2]^+$ (I, AgN_2 , 2, lineárny); $[Ca(edta)]^{2-}$ (II, CaN_2O_4 , 6, oktaéder)

19.5.9

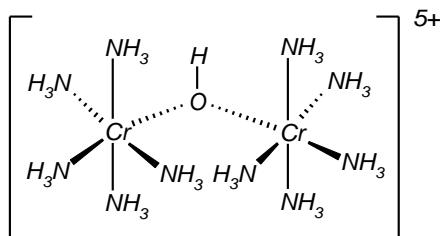


tetra- μ -acetáto-diakvadichromatý komplex

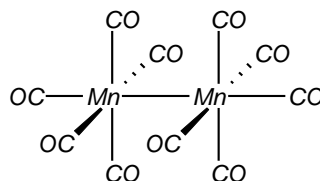


di- μ -hydroxido-oktaakvadiželezitý(4+) kation komplex

19.5.10

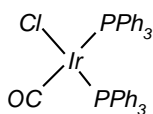


μ -hydroxido-dekaamindichromitý(5+) kation

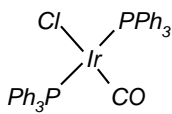


dekarbonyldimangán

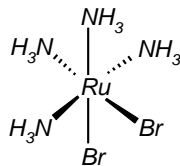
19.5.11



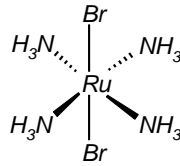
cis-[IrCl(CO)(PPh₃)₂]



trans-[IrCl(CO)(PPh₃)₂]

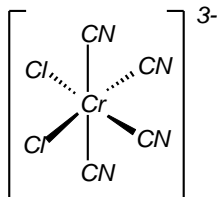


cis-[RuBr₂(NH₃)₄]

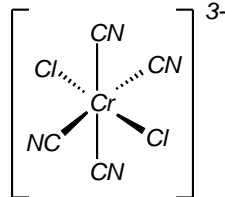


trans-[RuBr₂(NH₃)₄]

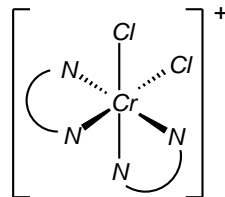
19.5.12



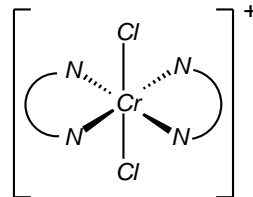
cis-[CrCl₂(CN)₄]³⁻



trans-[CrCl₂(CN)₄]³⁻

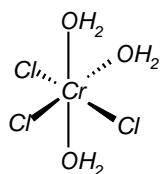


cis-[CoCl₂(en)₂]⁺

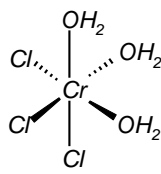


trans-[CoCl₂(en)₂]⁺

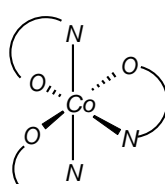
19.5.13



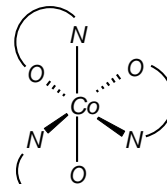
mer-[CrCl₃(H₂O)₃]



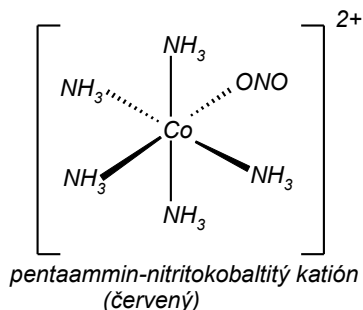
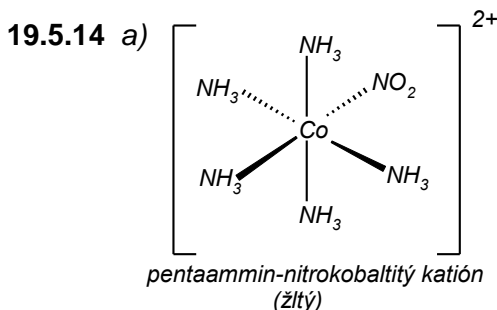
fac-[CrCl₃(H₂O)₃]



mer-[Co(gly)₃]



fac-[Co(gly)₃]



b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}$ (CoN_6), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+}$ (CoN_5O)

c) Ak komplex obsahujúci NO_2^- je žltý, musí absorbovať v „energetickejšej“ fialovo-modrej časti VIS ($\lambda \approx 430 \text{ nm}$) a naopak červený komplex obsahujúci ONO^- musí absorbovať „v menej energetickej“ modro-zelenej časti VIS ($\lambda \approx 500 \text{ nm}$). Hodnota $\Delta_o([\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{2+}) > \Delta_o([\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{2+})$. V spektrochemickom rade (ligandy sú zoradené podľa vzrastu hodnôt Δ_o) leží NO_2^- za ONO^- .

19.5.15 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($t_{2g}^6 e_g^3$, 1, 1,73); $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($t_{2g}^6 e_g^0$, 0, 0); $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($t_{2g}^3 e_g^1$, 4, 4,90); $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($t_{2g}^5 e_g^0$, 1, 1,73); $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($t_{2g}^3 e_g^2$, 5, 5,92); $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ($t_{2g}^6 e_g^2$, 2, 2,83); $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($t_{2g}^4 e_g^2$, 4, 4,90); $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($t_{2g}^6 e_g^1$, 1, 1,73); $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($t_{2g}^6 e_g^0$, 0, 0); $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($t_{2g}^6 e_g^2$, 2, 2,83); $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ($t_{2g}^5 e_g^0$, 1, 1,73); $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($t_{2g}^5 e_g^2$, 3, 3,87); $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($t_{2g}^3 e_g^1$, 4, 4,90); $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($t_{2g}^2 e_g^0$, 2, 2,83); $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($t_{2g}^6 e_g^0$, 0, 0)

20 Prvky 1. a 2. skupiny

20.4 Úlohy

20.4.1 Chemickými reakciami vyjadrite amfotérne vlastnosti $\text{Be}(\text{OH})_2$.

20.4.2 Uvedte a zdôvodnite zloženie fyziologického roztoku.

20.4.3 Napíšte rovnicu chemickej reakcie, prebiehajúcej v žalúdku po požití jedlej sódy NaHCO_3 (zo žalúdočných kyselín uvažujte len HCl).

20.4.4 Chemickou rovnicou vyjadrite pasiváciu berýlia.

20.4.5 Doplňte rovnice reakcií, vyjadrujúce redukčné vlastnosti alkalických kovov ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

- $\text{M}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow$
- $\text{M}(\text{s}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) \longrightarrow$
- $\text{Li}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) \longrightarrow$
- $\text{Na}(\text{s}) + \text{S}(\text{s}) \longrightarrow$
- $\text{Na}(\text{l}) + \text{KCl}(\text{s}) \xrightarrow{\Delta T} \longrightarrow$
- $\text{K}(\text{l}) + \text{SiF}_4(\text{g}) \xrightarrow{\Delta T} \longrightarrow$

20.4.6 Doplňte rovnice reakcií hydroxidov alkalických kovov (M = Na, K, Rb, Cs).

- a) $\text{MOH}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow$
b) $\text{MOH}(\text{aq}) + \text{SO}_2(\text{g}) \longrightarrow$
c) $\text{MOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \longrightarrow$
d) $\text{NaOH}(\text{aq}) + \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq}) \longrightarrow$

20.4.7 Napíšte chemické rovnice odstraňovania prechodnej tvrdosti vody.

20.4.8 Doplňte chemické rovnice vyjadrujúce silné redukčné vlastnosti horčíka.

- a) $\text{Mg}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta T}$
b) $\text{Mg}(\text{s}) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{s}) \xrightarrow{\Delta T}$
c) $\text{Mg}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta T}$
d) $\text{Mg}(\text{l}) + \text{TiCl}_4(\text{g}) \xrightarrow{\Delta T}$

20.4.9 Doplňte reaktanty a podmienky do reakčných schém.

- a) $\text{Na} \longrightarrow \text{Na}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$
b) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{S} \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$
c) $\text{K} \longrightarrow \text{KO}_2 \longrightarrow \text{KOH} \longrightarrow \text{K}_2\text{CO}_3$
d) $\text{KO}_2 \longrightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{KNO}_3$
e) $\text{MgCl}_2 \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{MgSO}_4$
f) $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaF}_2 \longrightarrow \text{CaSO}_4 \longrightarrow \text{CaS}$
g) $\text{Ca} \longrightarrow \text{CaH}_2 \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaCl}_2$
h) $\text{Sr}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{SrO} \longrightarrow \text{SrSO}_4$
i) $\text{SrCO}_3 \longrightarrow \text{SrCl}_2 \longrightarrow \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
j) $\text{BaSO}_4 \longrightarrow \text{BaS} \longrightarrow \text{BaCl}_2 \longrightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
k) $\text{BaCO}_3 \longrightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{BaSO}_4$

21 Kovové d-prvky a ich zlúčeniny

21.4 Úlohy

21.4.1 Pre častice $[\text{ScF}_6]^{3-}$, $[\text{TiCl}_4\text{O}]^{2-}$, IrF_6 , VCl_3O , $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, RuO_4 , $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$, MnO_4^{3-} , $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$, HgCl_2 , $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{CuCl}_4]^{3-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$

- a) uveďte názvy, b) pomenujte tvar koordinačného polyédra.

21.4.2 Uveďte typické oxidačné čísla prvkov

- a) Sc a La b) Ti a Zr c) V a Ta d) Cr a Mo e) Mn a Re
f) Fe a Os g) Co a Rh h) Ni a Pt i) Cu a Au j) Zn a Hg

21.4.3 Pre každý prvok napíšte maximálne oxidačné číslo, ktoré môže mať v zlúčeninách: V, Ru, Zn, Fe, Os, Mn, Pd, Zr, Re, W.

21.4.4 Napíšte elektrónovú konfiguráciu valenčnej vrstvy La^{III} , Ti^{III} , Zr^{IV} , V^{III} , Cr^{III} , Mn^{IV} , Fe^{II} , Ru^{III} , Os^{VI} , Co^{III} , Rh^I , Ni^{II} , Pt^{II} , Cu^{II} , Au^{III} , Zn^{II} .

21.4.5 Zaraďte do skupín podľa štandardného elektródového potenciálu prvky Y, Mn, Pt, Cu, Ag, Rh, Ni, Os, Pd, Ru, Fe, Hg, Ti, Au, Sc, Zn, Cd

a) ušľachtilé kovy: b) neušľachtilé kovy:

21.4.6 Napíšte

a) rovnicu ionizácie kyseliny tetrachlorozlatitej vo vode,

b) rovnicu ionizácie kyseliny hexachloroplatickej vo vode do 1. stupňa.

21.4.7 Oxidy a hydroxidy v skupinách zoradte podľa vzrastajúcej zásaditosti a uveďte, ktoré z nich majú amfotérne vlastnosti

a) VO, VO₂, V₂O₅ a V₂O₃ b) MnO₂·nH₂O, MnO a Mn₂O₇ c) CdO, ZnO a HgO

d) Sc(OH)₃, CrO₃, TiO₂·nH₂O, Mn₂O₇, V₂O₅·nH₂O

21.4.8 Hydroxid skanditý je amfotérny. Vyjadrite túto jeho vlastnosť rovnicami reakcií s

a) kyselinou

b) zásadou

21.4.9 Vysvetlite omnoho vyššiu teplotu topenia TiF₄ (t = 284 °C) v porovnaní s halogenidmi TiCl₄ (t = -24 °C), TiBr₄ (t = 38 °C) a TiI₄ (t = 155 °C).

21.4.10 Napíšte postup prípravy *cis*- a *trans*-izomérov ammin-dichloro-nitroplatnatanového aniónu $[PtCl_2(NO_2)(NH_3)]^-$ z tetrachloroplatnatanového aniónu $[PtCl_4]^{2-}$ pomocou *trans*-efektu.

21.4.11 Anióny Cr₂O₇²⁻, CrO₄²⁻, WO₄²⁻ a MoO₄²⁻

a) zoradte podľa stúpajúcich oxidačných vlastností,

b) vyznačte podmienky ich existencie (kyslé alebo zásadité prostredie),

c) uveďte ich sfarbenie.

21.4.12 Zo zlúčenín – K₂Cr₂O₇, KMnO₄, MnO₂·xH₂O, CuSO₄·5H₂O, CuO a CuCl uveďte, ktoré sú

a) málorozpustné vo vode

b) dobre rozpustné vo vode

21.4.13 Napíšte

a) rovnicu disproporcionácie Cu⁺ vo vode,

b) po dva príklady vo vode málo rozpustných zlúčenín Cu^I a Ag^I,

c) po jednom príklade vo vode dobre rozpustných zlúčenín Cu^I a Ag^I.

21.4.14 Napíšte

a) rovnicu disproporcionácie Hg₂²⁺ vo vode,

- b) po jednom príklade vo vode málo rozpustných zlúčenín (Hg_2)^{II} a Hg^{II} ,
c) po dva príklady vo vode dobre rozpustných zlúčenín (Hg_2)^{II} a Hg^{II} .

21.4.15 Napíšte rovnice hydrolyzy

- a) chloridu titaničitého b) chloridu zirkoničitého c) chloridu chromylu

21.4.16 Napíšte rovnice prípravy málorozpustných produktov

- a) chloridu strieborného b) chrómanu strieborného z $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
c) oxidu strieborného d) hydratovaného oxidu železitého
e) hydroxidu meďnatého f) hydratovaného oxidu titaničitého
g) kyanidu železnateého h) sulfidu meďnatého

21.4.17 Napíšte rovnice prípravy málorozpustných produktov

- a) CuCN z dusičnanu meďnatého b) $\text{Hg}(\text{CN})_2$ z dusičnanu ortuťného
c) HgS z dusičnanu ortuťného d) HgO z dusičnanu ortuťného
e) Ag_2S z dusičnanu strieborného f) CdS z dusičnanu kademnatého
g) Ag_2O z dusičnanu strieborného h) $\text{HgCl}(\text{NH}_2)$ z chloridu ortuťnatého

21.4.18 Napíšte rovnice prípravy izopolyaniónov kondenzačnou reakciou

- a) dichrómanového(2-) aniónu b) tetrachrómanového(2-) aniónu
c) divanadičného(4-) aniónu d) heptamolybdénanového(6-) aniónu

21.4.19 Napíšte rovnice prípravy kovov termickým rozkladom alebo metalotermickými reakciami

- a) Ni z tetrakarbonylu niklu b) Ti z chloridu titaničitého
c) Cu z oxidu meďnatého d) Cu zo síranu meďnatého
e) Hg zo sulfidu ortuťnatého f) Fe z oxidu železitého
g) Zr z jodidu zirkoničitého h) Cr z oxidu chromitého
i) Mo z oxidu molybdénového j) Ta z oxidu tantaličného
k) Au z dikyanozlatnanu sodného l) Co z oxidu kobaltnatého

21.4.20 Napíšte rovnice prípravy oxidov termickým rozkladom zlúčenín alebo reakciou v koncentrovanom roztoku kyseliny sírovej

- a) Cr_2O_3 z dichrómanu amónneho b) Mn_2O_7 z manganistanu draselného
c) V_2O_5 z vanadičnanu amónneho d) CrO_3 z dichrómanu draselného
e) MnO_2 z hydroxidu manganateého f) ZnO zo sulfidu zinočnatého
g) La_2O_3 z hydroxidu lantanitého h) MoO_3 zo sulfidu molybdeničitého
i) Fe_2O_3 zo síranu železitého j) VO_2 z oxidu vanadičného

21.4.21 Napíšte rovnice prípravy zlúčenín rozpúšťaním kovov v kyselinách

- a) dusičnanu strieborného z Ag b) kyseliny tetrachlorozlatitej z Au
c) dusičnanu ortuťného z Hg d) kyseliny hexachloroplatičitej z Pt
e) dusičnanu ortuťnatého z Hg f) síranu železnateého z Fe

21.4.22 Napíšte rovnice prípravy solí alkalickým oxidačným tavením

- a) mangananu draselného z MnO_2 b) železanu draselného z Fe_2O_3
 c) molybdénanu sodného z Mo d) ruténanu draselného z Ru

21.4.23 Doplňte rovnice komplexotvorných reakcií v prebytku liganda

- a) $\text{AgCl(s)} + \text{NH}_3(\text{aq}) \longrightarrow$
 b) $\text{NiCl}_2(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \longrightarrow$
 c) $\text{Cu(s)} + \text{NaCN(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow$
 d) $\text{TaF}_5(\text{s}) + \text{NaF(aq)} \longrightarrow$
 e) $\text{Au(s)} + \text{NaCN(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow$
 f) $\text{ScF}_3(\text{s}) + \text{NaF(aq)} \longrightarrow$
 g) $\text{AgBr(s)} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq}) \longrightarrow$
 h) $\text{PtCl}_2(\text{aq}) + \text{HCl(aq)} \longrightarrow$
 i) $\text{Ni(s)} + \text{CO(g)} \longrightarrow$
 j) $\text{CuCN(s)} + \text{NaCN(aq)} \longrightarrow$
 k) $\text{Pt(s)} + \text{HCl(aq)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow$
 l) $\text{CuCl(s)} + \text{NaCl(aq)} \longrightarrow$

21.4.24 Napíšte rovnice reakcií

- a) FeO_4^{2-} s vodou
 b) explozívneho rozkladu RuO_4
 c) explozívneho rozkladu Mn_2O_7

21.4.25 Napíšte rovnicu redoxnej reakcie, v ktorej

- a) ceričitý kation oxiduje železnatý kation vo vodnom roztoku,
 b) fluorid xenoničitý oxiduje platínu,
 c) oxid manganičitý oxiduje kyselinu sírovú (koncentrovaný roztok),
 d) hexakyanokobaltnatán tetrardraselný redukuje vodu,
 e) sulfán redukuje železité soli vo vodnom roztoku,
 f) vzdušný kyslík oxiduje hexaakvatitanitý kation.

21.4.26 Napíšte rovnicu reakcie striebra so sulfánom v prítomnosti O_2 (černanie strieborných predmetov).

21.4.27 Ľudské telo obsahuje asi 4 g železa, z ktorých 70 % je vo forme hemoglobínu. Charakterizujte

- a) akú funkciu má hemoglobín,
 b) základné črty štruktúry hémovej časti hemoglobínu (centrálny atóm, koordinačné číslo, donorové atómy, typ ligandov).

Riešenia úloh

21.4.1 anión hexafluoroskanditanový – oktaéder), anión tetrachloro-oxotitaničitánový – štvorcová pyramída, fluorid irídiový – oktaéder, trichlorid-oxid vanadičný – tetraéder, kation pentaakva-oxovanadičitý – oktaéder, anión

dichrómanový(2-) – dva tetraédre spojené cez vrchol atómom kyslíka, oxid ruteničelý – tetraéder, kation tris(bipyridín)chromitý(3+) – oktaéder, anión manganičnanový(3-) – tetraéder, anión hexakyanomanganitanový(3-) – oktaéder, chlorid ortuťnatý – lineárny, chlorid hexaamminrutenitý – oktaéder, chloro-tris(trifenyfosfán)rúdny komplex – štvorec, diammin-dichloroplatnatý komplex – štvorec, anión tetrachloromeďnanový(3-) – tetraéder, anión tetrajodoortuťnatanový(2-) – tetraéder.

21.4.2 a) Sc, La – III; b) Ti, Zr – IV; c) V – IV, V a Ta – V; d) Cr – III, V a Mo – VI; e) Mn – II, IV a VII a Re – VII; f) Fe – II, III a Os – VIII; g) Co – II, III a Rh – III; h) Ni – II a Pt – II, IV; i) Cu – I, II a Au – III; j) Zn, Hg – II.

21.4.3 V^V , Ru^{VIII} , Zn^{II} , Fe^VI , Os^{VIII} , Mn^{VII} , Pd^{IV} , Zr^{IV} , Re^{VII} , W^{VI}

21.4.4 La^{III} : [Xe], Ti^{III} : [Ar]3d¹, Zr^{IV} : [Kr], V^{III} : [Ar]3d², Cr^{III} : [Ar]3d³, Mn^{IV} : [Ar]3d³, Fe^{II} : [Ar]3d⁶, Ru^{III} : [Kr]4d⁵, Os^{VI} : [Xe]4f¹⁴5d², Co^{III} : [Ar]3d⁶, Rh^{I} : [Kr]4d⁸, Ni^{II} : [Ar]3d⁸, Pt^{II} : [Xe]4f¹⁴5d⁸, Cu^{II} : [Ar]3d⁹, Au^{III} : [Xe]4f¹⁴5d⁸, Zn^{II} : [Ar]

21.4.5 a) ušľachtilý kov: Pt, Cu, Ag, Rh, Os, Pd, Ru, Hg, Au;

b) neušľachtilý kov: Y, Mn, Ni, Fe, Ti, Sc, Zn, Cd

21.4.6 a) $H[AuCl_4](aq) + H_2O(l) \longrightarrow [AuCl_4]^{-}(aq) + H_3O^{+}(aq)$

b) $H_2[PtCl_6](aq) + H_2O(l) \longrightarrow H[PtCl_6]^{-}(aq) + H_3O^{+}(aq)$ (1. stupeň)

21.4.7 a) V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 , VO b) Mn_2O_7 , $MnO_2 \cdot nH_2O$, MnO

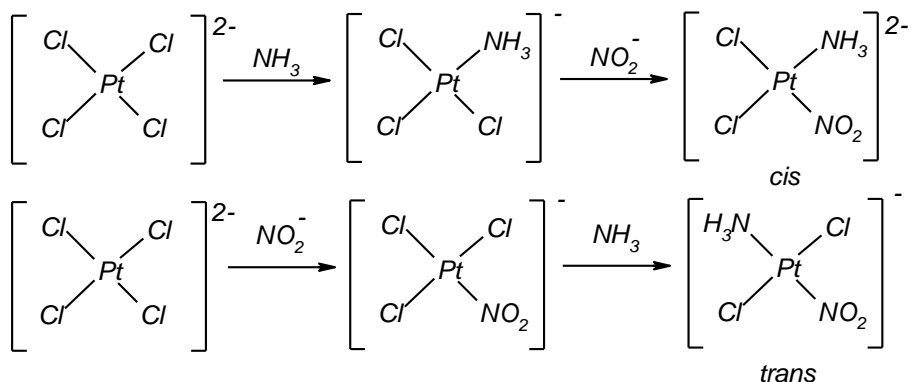
c) ZnO , CdO , HgO d) Mn_2O_7 , CrO_3 , $V_2O_5 \cdot nH_2O$, $TiO_2 \cdot nH_2O$, $Sc(OH)_3$
amfotérne: VO_2 , $MnO_2 \cdot nH_2O$, ZnO , $Sc(OH)_3$

21.4.8 a) $Sc(OH)_3(s) + 3 H_3O^{+}(aq) \longrightarrow [Sc(H_2O)_6]^{3+}(aq)$

b) $Sc(OH)_3(s) + 3 OH^{-}(aq) \longrightarrow [Sc(OH)_6]^{3-}(aq)$

21.4.9 Tuhé halogenidy TiX_4 (X = Cl, Br a I) majú tetraédrickú molekulovú štruktúru s málo polárnymi väzbami medzi Ti–X. Preto majú halogenidy TiX_4 nízke teploty topenia a varu. Jedine TiF_4 má v tuhom stave polymérnu štruktúru, ktorá sa skladá z oktaédrov TiF_6 pospájaných navzájom fluoridovými mostíkmi, čím sa vysvetľuje omnoho vyššia teplota TiF_4

21.4.10



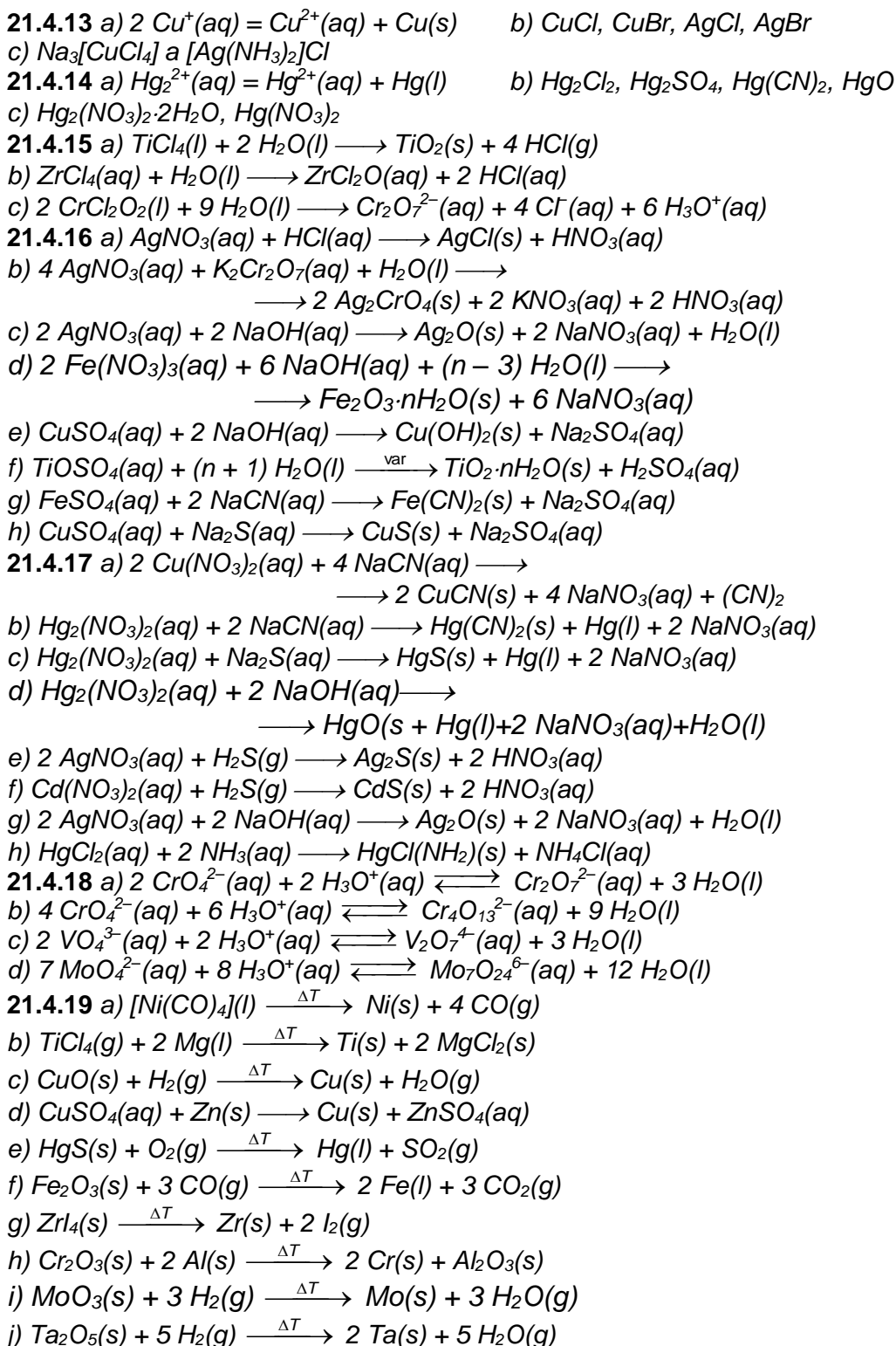
21.4.11 a) $WO_4^{2-} \approx MoO_4^{2-} < CrO_4^{2-} < Cr_2O_7^{2-}$

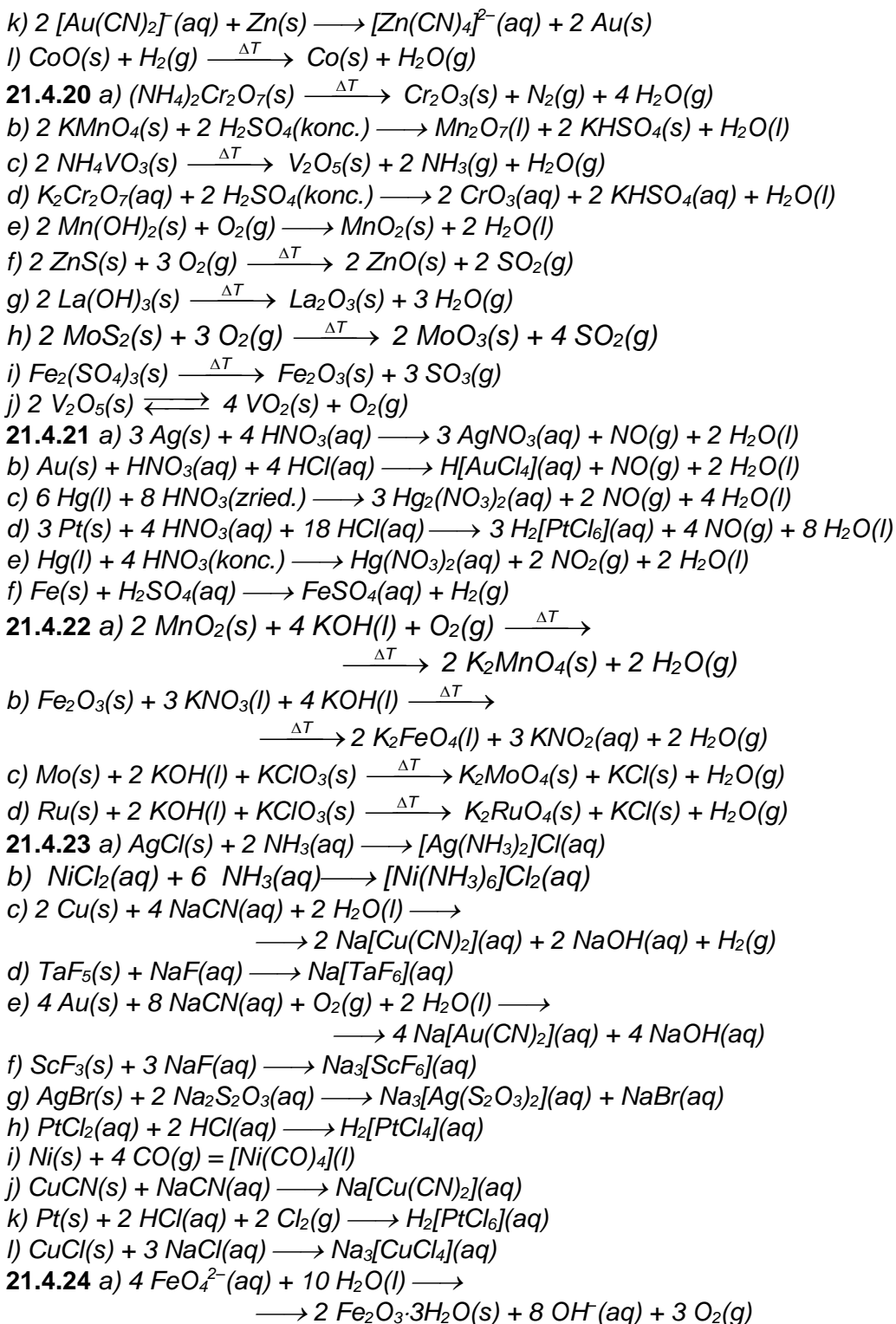
b) WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , CrO_4^{2-} (zásadité), $Cr_2O_7^{2-}$ (kyslé)

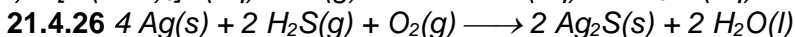
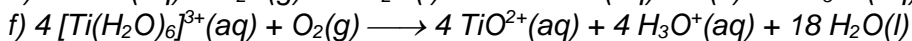
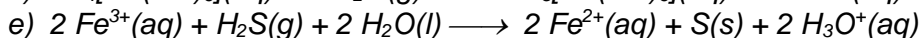
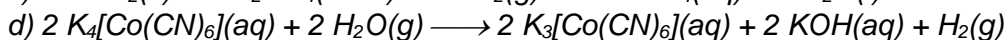
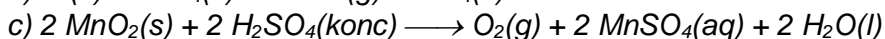
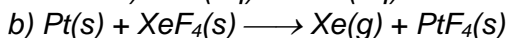
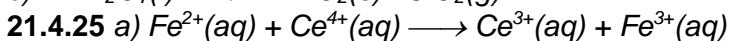
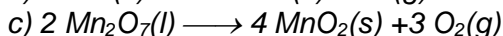
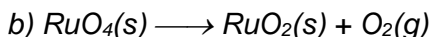
c) WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} (bezfarebné), CrO_4^{2-} (žlté), $Cr_2O_7^{2-}$ (oranžové)

21.4.12 a) $MnO_2 \cdot xH_2O$, CuO , $CuCl$

b) $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$







21.4.27 a) hemoglobín v ľudskom tele plní funkciu prenášača O_2

b) Atómy Fe^{II} v komplexoch, ktoré neobsahujú O_2 , majú $N_k = 5$. Okrem štyroch donorových atómov dusíka z porfyrínového kruhu je v axiálnej polohe koordinovaný atóm dusíka z imidazolového kruhu histidínového zvyšku bielkovinovej časti molekuly.

22 Lantanoidy a aktinoidy

22.5 Úlohy

22.5.1 Uvedte a zdôvodnite počet lantanoidov a aktinoidov.

22.5.2 Na základe elektrónovej konfigurácie zdôvodnite stabilitu iónov lantanoidov Ce^{IV} , Eu^{II} , Tb^{IV} , Yb^{II} , Gd^{III} a Lu^{III} a aktinoidov Th^{IV} a U^{VI} .

22.5.3 Napíšte rovnice výroby céru, samária a yterbia elektrolýzou roztavenej zmesi ich chloridov.

22.5.3 Napíšte rovnice prípravy kovového tória, uránu a plutónia.

22.5.4 Napíšte rovnicu prípravy oxidu uraničitého UO_2 , ktorý sa používa ako jadrové palivo, z uránovej rudy smolinca U_3O_8 .

22.4.5 Doplňte reakčné schémy.

