

Komentáre a súvislosti Úvodu do anorganickej chémie

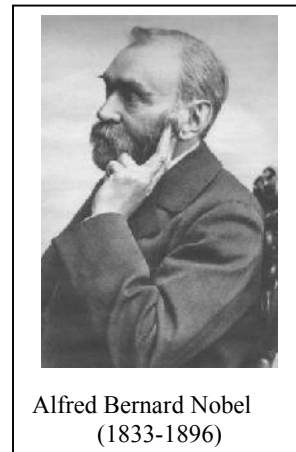
Prof. Ing. Roman Boča, DrSc.

0. Ciele komentárov

Cieľom predložených „Komentárov“ je poskytnúť študentom 1. ročníka doplnkový učebný zdroj, ktorým sa má hlavne preklenúť rôzny stupeň (niekedy veľmi nízky) poznatkov z chémie, ktoré si študenti osvojili (alebo aj neosvojili) na strednej škole.

Látka je miestami preberaná v inom časovom dávkovaní, ako sú štandardné prednášky. To má mať ten účinok, že „Komentáre“ nie sú náhradou prednášok, ale ich doplnkom. Kde je to možné, výklad začína indukčnou metódou. Potom nasleduje definícia pojmu a deduktívne pokračovanie v podobe dôsledkov, príkladov a súvislostí.

Ako príklad demonštrujúci pojem alebo problém je zvolená predovšetkým voda. Je to preto, lebo s touto látkou prichádzame najčastejšie do styku a mnohokrát si myslíme, že ju dostatočne poznáme.



Alfred Bernard Nobel
(1833-1896)

Do textu sú zaradené aj „pokusy“, ktoré možno uskutočniť aj doma za pomoci jednoduchých pomôcok. Slúžia k posilneniu experimentálneho základu chémie.

Obsah

- 1 Voda a prírodné zákony
- 2 Voda ako chemická látka
- 3 Voda a chemická štruktúra
- 4 Voda a skupenské stavy
- 5 Voda a bilancie energie
- 6 Voda a samovoľnosť dejov
- 7 Voda a roztoky elektrolytov
- 8 Voda a acidobázické reakcie
- 9 Voda a redoxné reakcie

1 Voda a prírodné zákony

Pojmy: veličina, extenzitná veličina, intenzitná veličina, sústava, izolovaná sústava, zákon zachovania hmotnosti, hmotnosť, látka, objem, hustota, rýchlosť, rýchlosť svetla, pokojová hmotnosť, energia, pokojová energia, kinetická energia, potenciálna energia, fyzikálne pole, zákon zachovania energie, vnútorná energia, tranzitná energia, stavové veličiny, teplota, tlak, procesové veličiny, práca, teplo, exotermický dej, endotermický dej.

S vodou prichádzame do styku každodenne. Poznáme ju ako číru, bezfarebnú kvapalinu, bez chuti a zápachu. Pre odlišenie od iných kvapalín podobného vzhľadu zavádzame pojmy ako hustota, viskozita, index lomu, molová hmotnosť a i. Isté množstvo vody môžeme odvážiť a charakterizovať hmotnosťou (z rozdielu hmotnosti naplnenej a prázdnej nádoby, napr. kadičky) alebo objemom (naplnením odmerného valca). Pre exaktné vyjadrovanie potrebujeme zaviesť pojem veličina.

Veličina vyjadruje kvalitatívne aj kvantitatívne vlastnosti objektu, čo zapíšeme

$$\text{veličina} = (\text{hodnota}) \times (\text{meracia jednotka})$$

Komentár. 1. V SI sústave (System International) sú jednotky veličín buď základné (kg, m, s, A, K, mol, cd), alebo z nich odvodené v tvare násobkov, súčinov, alebo podielov základných veličín. Napr. $J = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$ a $\text{kJ} = 10^3 \text{ J}$. Medzi povolené jednotky patrí napr. eV – elektrónvolt: $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, $(1 \text{ eV})N_A = 96\,485 \text{ J mol}^{-1}$.

2. Pre náš prípad vody vážením napr. dostávame

$$\text{hmotnosť } (m) = 0,21 \text{ kg} = 210 \text{ g}$$

kde meracou jednotkou je buď kg (kilogram) alebo g (gram). Ekvivalentným zápisom je $m[\text{kg}] = 0,21$ alebo $m/\text{kg} = 0,21$. Podobne meraním objemu dostávame

$$\text{objem } (V) = 210 \text{ cm}^3 = 0,210 \text{ dm}^3$$

Hoci známe veličiny sú veľmi rozmanité, jednako ich možno zásadne klasifikovať na dva druhy podľa toho, či sú, alebo nie sú úmerné množstvu látky v sledovanej sústave. Je evidentné, že ak na váhu stojí jedna osoba a na váhu pristúpi ďalšia, ich hmotnosti sa sčítajú a váha ukáže ich súčet. Naproti tomu, telesná teplota prvej a druhej osoby nie je sčítateľná veličina a nie je úmerná hmotnosti, ktorá je meradlom množstva látky.

Extenzitná veličina (e) je úmerná množstvu látky v sústave, a teda platí

$$e = e_1 + e_2$$

Medzi extenzitné veličiny patria hmotnosť (m), objem (V), látkové množstvo (n), počet častíc (N), vnútorná energia (U), entalpia (H), entropia (S), Gibbsova energia (G), teplo (q), práca (w), náboj (q), dipólový moment ($\vec{\mu}$), magnetický moment (\vec{m}), hybnosť (\vec{p}), moment hybnosti (\vec{l}), sila (\vec{F}) a i. Vektorové veličiny (označené šípkou) sa sčítavajú skladaním vektorov.

Komentár. Keď zlejeme dva podiely čistej vody, hmotnosť aj objem sa zväčšia aditívne

$$m = m_1 + m_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

a konštatujeme, že tieto veličiny sú extenzitné.

Intenzitná veličina (i) nezávisí od množstva látky v sústave, a teda nie je aditívna. Zápis $i_1 + i_2$ nemá zmysel. Medzi intenzitné veličiny patrí teplota (T), tlak (p), koncentrácia (c), hustota (ρ), viskozita (η), elektrický potenciál (V), intenzita elektrického poľa (\vec{E}), magnetická indukcia (\vec{B}) a i. Viaceré intenzitné veličiny sú zavedené ako podiel dvoch extenzitných veličín, napr.

$$\text{hustota, } \rho = m/V [\text{kg m}^{-3}, \text{g cm}^{-3}]$$

koncentrácia, $c = n/V$ [mol dm⁻³]

Špecifická veličina (označovaná malým písmenom) je podielom extenzitnej veličiny a hmotnosti, napr. špecifický objem $v = V/m$, alebo špecifická entalpia $h = H/m$.

Komentár. 1. Práve intenzitné veličiny nám slúžia na charakterizáciu vlastností látky a jej odlišenie od iných látok. Napr. pre vodu sú to: hustota $\rho = 0,99713$ g cm⁻³, dynamická viskozita $\eta = 1,005$ kPas, povrchové napätie $\gamma = 0,073$ Nm⁻¹, tlak nasýtenej pary $p = 4,24$ kPa, index lomu $n = 1,33299$, relatívna permitivita $\epsilon_r = 78,5$, molová magnetická susceptibilita $\chi_{\text{mol}} = -1,65 \cdot 10^{-10}$ m³ mol⁻¹, všetko pri teplote 25 °C, molová hmotnosť $M = 18,016$ g mol⁻¹, štandardná molová tvorná entalpia $\Delta_f H^\circ = -285,8$ kJ mol⁻¹, štandardná molová entropia $S_m^\circ = 69,9$ J K⁻¹ mol⁻¹, teplota topenia $T_f = 273,15$ K, teplota varu $T_b = 373,15$ K, špecifické teplo $c_p = 4,186$ kJ kg⁻¹K⁻¹ a i.

2. Niektoré intenzitné veličiny sú hnacou silou procesov a dejov, napr. tlak, povrchové napätie, rozdiel koncentrácie, rozdiel elektrického potenciálu, rozdiel intenzity magnetického poľa, a preto ich hodnotíme termínom „zovšeobecnená sila“.

3. Ak dva podiely vody pred zliatím mali teplotu T_1 a T_2 , teplota po zliatí nie je ich súčtom, ani rozdielom, ani priemerom. Ak $T_1 = T_2$, potom aj teplota výslednej zmesi je zhodná $T_3 = T_1 = T_2$.

Pre exaktné vyjadrovanie potrebujeme vymedziť oblasť, v ktorej naše sledovanie prebieha, ako aj špecifikovať účinok vonkajších vplyvov na sledovanú oblasť.

Sústava je časť priestoru vymedzená od okolia skutočným, alebo mysleným rozhraním. V sústave pozorujeme a hodnotíme deje – fyzikálne, chemické a biologické procesy.

Komentár. Definícia sústavy je voľná, ale jej vymedzenie nesmieme opomenúť. Príkladom sústavy je kadička naplnená vodou.

Izolovaná sústava je odpojená od vonkajších vplyvov. Môžu v nej prebiehať deje a premeny, takže sa jej vlastnosti v čase môžu meniť.

Komentár. Modelom izolovanej sústavy môže byť napr. živý tvor uzavretý v sklenenej nádobe. Tvor žije do štádia, kým sa neminie zásoba kyslíka. Potom uhynie a jeho organizmus sa rozloží. V sústave prebehli deje bez vonkajších vplyvov. Ak odvážeme nádobu pred „pokusom“ a po ňom, jej hmotnosť bude rovnaká.

Pojem hmotnosť máme všetci intuitívne osvojený. Slúži nám na vyjadrenie množstva látky. Jednako exaktná definícia vyžaduje zavedenie nových kategórií.

Hmotnosť, m [kg], je miera zotrvačných a gravitačných vlastností hmoty.

Komentár. Gravitačné vlastnosti hmoty sa prejavujú vzájomným priťahovaním sa hmotných objektov (hmotnejšie teleso je priťahované k Zemi väčšou silou). Zotrvačné vlastnosti sa prejavujú pri zmene pohybového stavu – urýchlení objektu (hmotnejší objekt prejavuje väčšiu zotrvačnosť v danom pohybovom stave). Meraním zotrvačných alebo gravitačných vlastností vieme každému hmotnému objektu priradiť zodpovedajúcu hmotnosť. Vážením zisťujeme hmotnosť objektu na základe sily, ktorou je teleso priťahované k Zemi. Hmotnosť mikroskopických objektov (molekúl, atómov, elektrónov) je veľmi malá vzhľadom k viditeľným objektom. Napr. hmotnosť protónu je $m_p = 1,673 \times 10^{-27}$ kg a elektrónu $m_e = 9,109 \times 10^{-31}$ kg. Hmotnosť molekuly vody je $m_{\text{H}_2\text{O}} = 2,99 \times 10^{-26}$ kg.



Michail Lomonosov
(1711-1765)

Zákon zachovania hmotnosti stanoví, že hmotnosť izolovanej sústavy zostáva konštantná

$$m = \sum_i m_i = \text{const}$$

čo je ekvivalentné tvrdeniu, že zmena hmotnosti izolovanej sústavy je nulová

$$\Delta m = 0$$

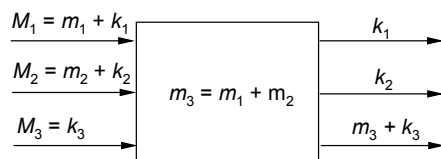
(Pod symbolom ΔX budeme v ďalšom rozumieť rozdiel veličiny na konci a začiatku hodnotenia, teda $\Delta X = X_2 - X_1$.)

Komentár. 1. Zákon zachovania hmotnosti je univerzálny prírodný zákon, ktorý platí pre všetky fyzikálne, chemické, biologické a iné deje. Na jeho základe sú postavené *hmotnostné bilancie*, ktoré využívame pri čistých látkach, zmesiach (zmiešavanie, riedenie, rozdeľovanie, kryštalizácia, destilácia) aj pri chemických reakciách (hmotnosť reaktantov sa rovná hmotnosti produktov).

2. Zákon formulovali M. Lomonosov (1748) a A. Lavoisier (1789).

Pokus: Overenie zákona zachovania hmotnosti.

Odvážme postupne tri prázdne kadičky (ich hmotnosť označíme k_1, k_2, k_3) a potom dve kadičky naplnené vodou (M_1, M_2). Hmotnosť vody v kadičkách je rozdielom $m_1 = M_1 - k_1$ a $m_2 = M_2 - k_2$. Potom vodu z dvoch kadičiek prelejeme do tretej prázdnej a odvážeme (M_3). Ak sme pracovali bez strát, hmotnosť vody spĺňa vzťah $m_3 = M_3 - k_3 = m_1 + m_2$. Tieto poznatky môžeme zapísať schémou na obr. 1.1, kde šípkou dnu vyznačujeme do sústavy vložené podiely a šípkou von zo sústavy vyňaté podiely. Na základe merania (váženia) konštatujeme, že platí zákon zachovania hmotnosti.



Obr. 1.1. Ilustrácia hmotnostnej bilancie.

Látka je jedna z dvoch základných foriem hmoty, ktorá sa vyznačuje priestorovo-diskrétnymi (nespojivými) vlastnosťami. K látkam patria fyzikálne telesá (skúma ich fyzika), chemické látky (skúma ich chémia), i živé organizmy (skúma ich biológia). Látka má časticovú štruktúru, ktorá je hierarchická (viď neskôr).

Látky s ktorými bežne prichádzame do styku kvalitatívne hodnotíme ako „ľahké“ (polystyrénová pena, korok) a látky „ťažké“ (železo a iné bežné kovy, kameň). Niektoré sú „ľahšie“ ako voda, vodou sú nadnášané a plávajú na hladine. Iné sú „ťažšie“ ako voda, ponárajú sa. Sú aj také látky, ktoré sa vo vode vznášajú, nevyplávajú na hladinu, ani sa neponoria na dno. O plyných látkach taktiež máme vedomosti: oxid uhličitý je „ťažší“ ako vzduch (hromadí sa v pivnici, kde sa možno zadusiť), zatiaľ čo vodík a hélium sú „ľahšie“ (slúžia na vznášanie balónov a vzducholodi). Uvedené hodnotenie kvantitatívne vyjadruje veličina – hustota.

Objem, V [m^3], je extenzívna veličina vyjadrujúca veľkosť priestoru zaberaného hmotou.

Hustota látky, $\rho(L)$ [kg m^{-3}], je intenzívna veličina definovaná podielom hmotnosti a objemu látky

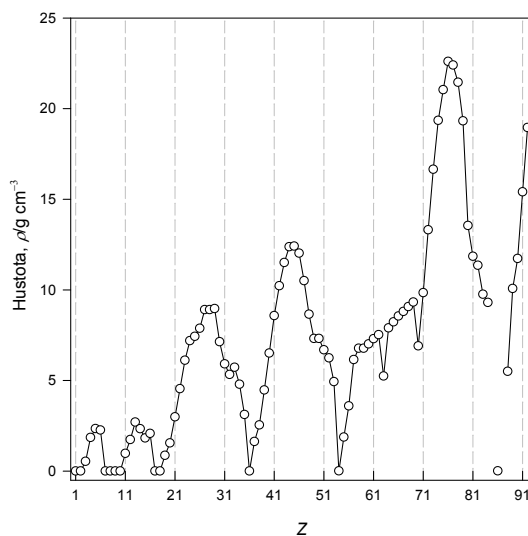
$$\rho(L) = m(L)/V(L)$$

Komentár. 1. Hustota látky patrí k dôležitým charakteristikám chemickej látky. Stanovuje sa experimentálne a pre čisté látky je zaznamenaná v chemických tabuľkách. Zvyčajne s teplotou klesá, pretože pri zvyšovaní teploty sa zväčšuje objem. Pri niektorých látkach, napr. pri vode, je závislosť hustoty od teploty zložitejšia.

2. Hustota plynov je veľmi nízka (napr. dusík má hustotu $\rho = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$). Pri kvapalinách je hustota strednej veľkosti – porovnateľná s hustotou vody (napr. čistý etanol má hustotu $\rho = 0,7893 \text{ g cm}^{-3}$ a čistá kyselina sírová má $\rho = 1,8305 \text{ g cm}^{-3}$). Pri tuhých látkach, najmä kovoch 3. prechodného radu, je hustota veľmi veľká (zlato má $\rho = 19,32 \text{ g cm}^{-3}$). Hustota jednoduchých látok stúpa s číslom periódy, v ktorej je zaradený prvok (grafit – 2,26; kremík – 2,33; germánium – 5,32; cín – 7,31; olovo – 11,35 g cm^{-3}).

3. Hustota prejavuje periodicitu – je periodickou funkciou protónového čísla prvku, z ktorého pozostáva jednoduchá látka (tieto pojmy budú ozrejmené neskôr) – obr. 1.2. Maximá hustoty sa zjavujú okolo stredu každej periódy.

4. Hustota sypkých materiálov (napr. piesok, kryštálový cukor) závisí od veľkosti tuhých častíc, pretože sa nejedná o čistú látku, ale o zmes (so vzduchom).



Obr. 1.2. Hustota jednoduchých látok v závislosti od protónového čísla Z.

Príklad: Meraním sa zistili nasledovné hodnoty hustoty vody (pri atmosférickom tlaku $p = 101325 \text{ Pa}$)

$\theta / ^\circ\text{C}$	0	1	2	3	4	5	6
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	0,99982	0,99989	0,99994	0,99998	1,00000	1,00000	0,99999
$\theta / ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50	80	100
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	0,99977	0,99829	0,99571	0,99225	0,98802	0,97160	0,95805

Zostavte z týchto hodnôt grafickú závislosť, identifikujte minimum a maximum. Príčinou tejto anomálie sú interakcie (vzájomné pôsobenie) medzi molekulami vody.

Pokus: Stanovenie hustoty kryštalickej látky.

Malý kryštálik bežnej látky (chlorid sodný, modrá skalica) môžeme veľmi presne odvážiť na analytických váhach. Stanoviť jeho objem však s takou presnosťou nedokážeme. Hustota kryštálka sa bude zhodovať s hustotou kvapaliny, v ktorej sa kryštálik vznáša (neponára, ani nevynára). K takémuto stanoveniu použijeme dve vzájomne miešateľné kvapaliny s dost' rozdielnou hustotou. Jedna z nich má hustotu menšiu ako kryštálik (ten sa v nej ponára), kým druhá väčšiu (kryštálik pláva na hladine). Pri určitom pomere hmotností (alebo objemov)

kvapalín sa v ich zmesi bude kryštálik vznášať. Jeho hustota sa rovná hustote zmesi podľa vzťahu $\rho_3 = (\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2) / V_3$.

Rýchlosť, \vec{v} [m s^{-1}], je vektorová veličina vyjadrujúca zmenu polohy objektu za časovú jednotku, $\vec{v} = d\vec{r} / dt$.

Komentár. Rýchlosť pohybu makroskopických objektov je spravidla malá. Napr. stredná rýchlosť pri chôdzi je 5 km za hodinu, teda $v = 5000/3600 \text{ m s}^{-1} = 1,39 \text{ m s}^{-1}$. Rýchlosť pohybu mikroskopických objektov môže byť podstatne vyššia. Napr. elektrón na K-vrstve atómu ortuti sa pohybuje rýchlosťou približne 150000 km s^{-1} . Limitná rýchlosť je *rýchlosť svetla* – $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$. Túto rýchlosť môžu mať iba kvantá elektromagnetického žiarenia (*fotóny*), ktorých pokojová hmotnosť je nulová (ináč by ich hmotnosť rástla nad všetky medze).

Pokus: Odmeranie rýchlosti svetla v mikrovlnnej rúre.

V mikrovlnnej rúre sa generuje elektromagnetické žiarenie o konštantnej frekvencii, napr. $\nu = 2450 \text{ MHz} = 2,45 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Vytvorené stojaté vlny ohrievajú najmä vodu. Čistý kancelársky papier skrátíme na štvorec (aby sa mohol v rúre otáčať), z jednej strany ho namočíme po celej ploche a uložíme do rúry. Po 15 až 30 sekundách ohrevu papier vyberieme a zaznačíme si kruh, vo vnútri ktorého je papier mokrý (vlhký) a za ktorým je suchý (tvrdý). Pokus zopakujeme viackrát, aj s tým istým papierom. Priemer kruhu na ktorom papier uschol definuje vlnovú dĺžku λ stojatej elektromagnetickej vlny. Dosadením do vzorca pre rýchlosť elektromagnetického žiarenia $c = \lambda \cdot \nu = 12,5 \text{ cm} \times (2,45 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}) = 3,06 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ konštatujeme, že náš odhad nie je ďaleko od presnej hodnoty. (Pokus môžeme „vylepšiť“ uložením dvoch chlebov vedľa seba a odmeraním vzdialenosti ich sčernenia po dostatočne dlhej karbonizácii.)

Pokojová hmotnosť, m_0 , je hmotnosť meraná sústave, vzhľadom na ktorú sa objekt nepohybuje.

Pri pohybe narastá hmotnosť z hodnoty m_0 na $m = m_0 / \sqrt{1 - (v/c)^2}$.

Komentár. V bežnom svete je nárast hmotnosti s rýchlosťou nepoznateľný, avšak v mikrosvete s ním treba počítať. Napr. pri rýchlosti $v = 0,5 c$ je $m = 1,23 m_0$. (Tvrdenie overte.)

Rýchlosť nie je veličina, ktorá by podliehala zákonu zachovania. S rýchlosťou súvisí hybnosť \vec{p} [kg m s^{-1}] – vektorová veličina definovaná súčinom hmotnosti a rýchlosti, $\vec{p} = m \cdot \vec{v}$. Táto veličina podlieha zákonu zachovania.

Popri látkových zdrojoch (rudy, soli a iné nerasty) náš život ovplyvňujú energetické zdroje, v ktorých je uložená využiteľná energia (uhlie, ropa, plyn). Energiu vnímame ako „médiu“ slúžiacu nám na „pohon“ (pohon automobilu, svietenie žiarovky, fungovanie počítača alebo mobilu). Túto hodnotnú „formu“ energie vnímame ako prácu. Popri tom poznáme „formu“ energie slúžiacu nám na ohrev – teplo. Zo skúsenosti vieme, že energia sa nedá „vyrobiť“ z ničoho, že sa dá iba prenášať. To je vlastne obsahom tvrdenia 1. zákona termodynamiky, že nemožno zostrojiť „perpetuum mobile“. Ďalšia skúsenosť viedla k formulovaniu 2. zákona termodynamiky, že teplo nemožno úplne premeniť na prácu (nemožno zostrojiť „perpetuum mobile 2. druhu“).

Energia, E [$\text{J} = \text{kg m}^2 \text{ s}^{-2}$, *joule*], je miera pohybu hmoty. Hmota sa vyznačuje neustálymi premenami a zmenami v priestore a čase. Priestor (x, y, z) charakterizuje polohu hmotného objektu a čas (t) jeho vývoj. Energiu klasifikujeme na dva druhy: kinetickú a potenciálnu.

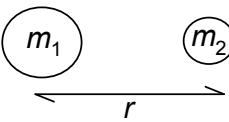
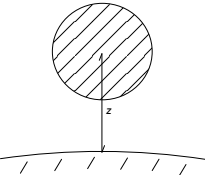
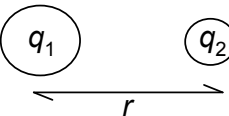
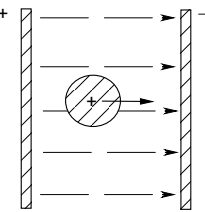
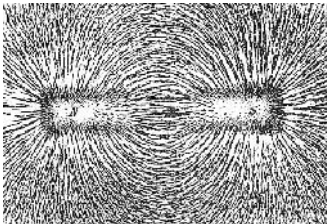
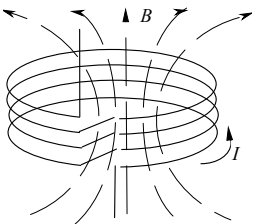
Kinetická energia, E_k (tiež T), vyjadruje premiestňovanie objektu v priestore (napr. posúvaním, rotáciou, vibráciou, periodickou zmenou amplitúdy a pod.). Podľa Newtonovho vzťahu je kinetická energia $E_k = (1/2)mv^2 = p^2/2m$, kde hybnosť $p = mv$.

Komentár. Dva objekty s rovnakou rýchlosťou budú mať inú kinetickú energiu, ak je ich hmotnosť rozdielna. Napr. vlak pohybujúci sa rýchlosťou $v = 10 \text{ m s}^{-1}$ má podstatne vyššiu kinetickú energiu ako cyklista pohybujúci sa rovnakou rýchlosťou.

Potenciálna energia, E_p (tiež V), vyjadruje polohovú energiu v silovom poli.

Komentár. 1. Dažďová kvapka vytvorená v oblaku má potenciálnu energiu vzhľadom k povrchu Zeme, ktorá je úmerná výške. Pri jej páde k Zemi sa potenciálna energia mení na kinetickú (táto sa čiastočne znižuje trením so vzduchom počas pádu). Čiastočka ľadovca môže nadobudnúť značnú kinetickú energiu. Voda tečie zhora-nadol vďaka rozdielu v potenciálnej energii.

2. Keď vyhodíme predmet (napr. loptičku) do výšky, jej kinetická energia sa postupne znižuje, pričom narastá jej potenciálna energia. Pri maximálnej výške je kinetická energia nulová a potenciálna maximálna. Pri páde nadol narastá kinetická energia na úkor potenciálnej energie. Pri dopade je kinetická energia rovnaká, aká bola pri vrhnutí nahor (straty odporom so vzduchom zanedbávame) a potenciálna energia bude nulová.

Gravitačné pole		
	<p>sila priťahovania dvoch hmotných objektov $F = G \cdot m_1 \cdot m_2 / r^2$ G = gravitačná konštanta</p>	<p>potenciálna energia v gravitačnom poli Zeme $E_p = m \cdot g \cdot z$ g = gravitačné zrýchlenie</p>
Elektrické pole nabitých častíc		
	<p>sila pôsobiaca medzi dvoma nábojmi $F = q_1 \cdot q_2 / (4\pi\epsilon r^2)$ ϵ = permitivita prostredia</p>	<p>elektrické pole medzi doskami kondenzátora</p>
Magnetické pole		
	<p>magnetické siločiarly zviditeľnené železnými pilinami</p>	<p>magnetické pole generované solenoidom</p>

Obr. 1.3. K objasneniu fyzikálnych polí.

3. Nabitá častica v elektrickom poli sa dáva do pohybu, ktorého rýchlosť (a tým aj energia) narastá s rozdielom potenciálov elektrického poľa. Nabité častice (elektróny, protóny iónové zväzky) sa urýchľujú na vysoké energie v mohutných zariadeniach nazvaných ako *cyklotrón* resp. *synchrotrón*. Tieto následne slúžia na fyzikálny výskum, premeny atómových jadier a elementárnych častíc na iné častice.

Fyzikálne pole je jedna z dvoch základných foriem hmoty, ktorá sa vyznačuje priestorovo-spojitémi vlastnosťami. Pole prenáša energiu na diaľku. Pole si predstavujeme ako sústavu siločiar do ktorých môžeme vnoriť iný hmotný objekt (pole s ním môže interagovať). Silové polia poznáme gravitačné pole, elektrické pole a magnetické pole (obr. 1.3). *Elektromagnetické žiarenie* sa vyznačuje periodickou osciláciou amplitúdy vektora elektrického a magnetického poľa kolmých na trajektóriu postupujúcej elektromagnetickej vlny.

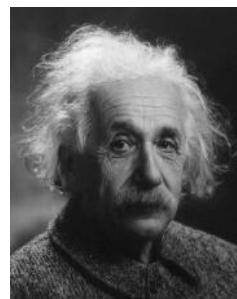
Pokojuv energia, E_0 , voľnej častice je definovaná ako jej celková energia meraná v sústave, vzhľadom na ktorú sa častica nepohybuje. Energia E , pokojová energia E_0 a hybnosť $\vec{p} = m\vec{v}$ navzájom súvisia relativistickými vzťahmi (A. Einstein)

$$E^2 = E_0^2 + p^2 c^2$$

$$E = E_0 / \sqrt{1 - (v/c)^2}$$

kde \vec{v} je rýchlosť pohybu častice vzhľadom na odčítaciu súradnicovú sústavu.

Komentár. Podobne ako pri hmotnosti, nárast energie vzhľadom k pokojovej energii je pri malých rýchlostiach zanedbateľný. Pri rýchlostiach porovnateľných s rýchlosťou svetla je tento efekt veľmi výrazný.



Albert Einstein
(1879-1955)
Nobelova cena: 1921

Zákon zachovania energie vyjadruje, že celková energia izolovanej sústavy zostáva pri všetkých dejoch, ktoré v sústave prebiehajú, konštantná. Zapisujeme ho

$$\sum_i E_i = \text{const}$$

Inými slovami, celková zmena energie ΔE je nulová

$$\Delta E = \text{const} - \sum_i E_i = 0$$

Komentár. 1. Je to univerzálny fyzikálny zákon, t.j. nie je známy žiadny dej, ktorý by bol v rozpore s týmto zákonom. Zákon formuloval prvý krát R. Mayer (1842). Zákon znamená, že celkový obsah pohybu hmoty sa zachováva, hoci jednotlivé druhy pohybu sa môžu navzájom premieňať. Zákon je základom *energetických bilancií* v ktorých sa hodnotia premeny a prenos jednotlivých druhov energie.

2. Kvantová mechanika, ako disciplína opisujúca zákonitosti mikrosвета, dovoľuje narušenie zákona zachovania energie na malý časový okamžik. Kvantitatívne to vyjadruje Heisenbergova nerovnosť $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$ v ktorej vystupuje *redukovaná Planckova konštanta* $\hbar = 1,055 \cdot 10^{-34}$ Js (číta sa „há-trans“). Výraz ΔX tu má význam štatistickej strednej kvadratickej odchýlky

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

ktorá charakterizuje rozptyl (nepresnosť) merania vzhľadom na strednú hodnotu \bar{X} . Vzťah hovorí, že pri užšom časovom intervale



Werner Karl Heisenberg
(1901-1976)
Nobelova cena: 1932

je presnosť stanovenia energie menšia (stredná kvadratická odchýlka je väčšia) a naopak. Vďaka malej hodnote konštanty \hbar , poznateľná hodnota ΔE vyžaduje extrémne krátky časový okamžik.

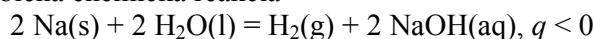
3. Keďže hmotnosť a energia súvisia podľa *Einsteinovho vzťahu* $E = mc^2$, potom platnosť zákona zachovania energie implikuje platnosť zákona zachovania hmotnosti a naopak. Vďaka faktoru c^2 je energetický ekvivalent hmotnosti veľmi veľký. Napr. pre $m = 1 \text{ g}$ je $E = (10^{-3} \text{ kg})(3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1})^2 = 9 \cdot 10^{13} \text{ J} = 90 \text{ TJ}$.

4. Pri chemických reakciách sa uvoľňuje alebo spotrebúva energia, ktorá sa vymieňa s okolím vo forme tepla a rádovo je $10^5 - 10^6 \text{ J}$ (na 1 mol látky). Táto energia má svoj hmotnostný ekvivalent, ktorý je však zanedbateľne malý. Preto pri bilancii hmotností s ním nepočítame. Napr. pri spálení 2 g divodíka (približne 1 mol) sa uvoľní energia $\Delta E = 280 \text{ kJ}$, čo zodpovedá zmene hmotnosti $\Delta m = 3 \cdot 10^{-9} \text{ g}$. Naproti tomu, pri jadrových reakciách je energetický efekt veľký, rádovo MeV (na 1 mol látky). Pre zmenu energie 1 MeV na 1 mol častíc, $\Delta E = 10^6(9,6 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1})$ je zmena hmotnosti približne $\Delta m = \Delta E/10^{14} \text{ kg mol}^{-1} = 1 \text{ g mol}^{-1}$.

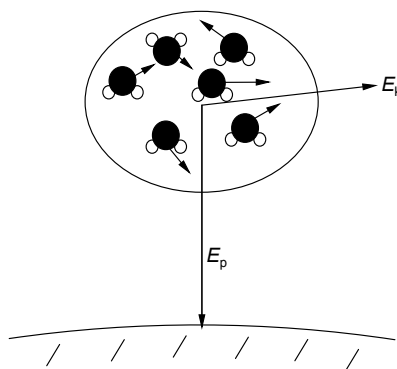
5. K univerzálnym fyzikálnym zákonom ďalej patria *zákon zachovania hybnosti, zákon zachovania momentu hybnosti a zákon zachovania elektrického náboja*.

Pokus: Spresnenie bilancie hmotnosti.

V nesvietivom plameni vytiahneme skúmavku do zúženia v hornej časti. Pomocou kvapátka s kapilárnym hrotom naplníme spodnú časť čiastočne vodou v ktorej je kvapka indikátora (napr. fenolftaleinu). Do hornej (suchej) časti uložíme kúsok sodíka tak, aby neprepadol do vody a pevne zazátkujeme. Skúmavku uložíme do kadičky tak, aby stála a odvážime. Potom skúmavku obrátíme, a zaznamenávame pozorovania. Keď voda príde do styku so sodíkom, prebieha chemická reakcia



Indikátor mení farbu roztoku na červenú a hmatom registrujeme vývoj tepla. Ak celá sústava leží na váhach, jej zaznamenaná hmotnosť zostáva konštantná. Uvoľnené teplo $q = \Delta E$ nemá vplyv na hmotnostnú bilanciu. Toto teplo sa dá odmerať tak, že kadička bude naplnená známym množstvom vody o hmotnosti m_w . Uvoľnené teplo ohreje vodu v kadičke, čo zaznamenáme teplomerom. Zo známej špecifickej tepelnej kapacity vody (tiež špecifické teplo vody) $c_p = 4184 \text{ JK}^{-1}\text{kg}^{-1}$ odhadneme množstvo uvoľneného tepla na základe vzťahu $q = m_w \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1)$.



Obr. 1.4. Znázornenie vonkajšej potenciálnej a kinetickej energie sústavy pozostávajúcej z molekúl vody. Malé šípky vyjadrujú translačný pohyb molekúl v sústave započítaný do vnútornej energie.

Celkovú energiu E sústavy rozdeľujeme na vonkajšiu (E_v) a vnútornú (U), teda

$$E = E_v + U$$

Vonkajšia energia, E_v , je súčtom kinetickej a potenciálnej energie sústavy ako celku

$$E_v = E_k + E_p$$

Jej hodnota sa uvádza vzhľadom na súradnicový systém ležiaci mimo sústavy (obr. 1.4).

Vnútoraná energia, U , je extenzitná veličina vyjadrená súčtom kinetickej energie a potenciálnej energie vzájomného pôsobenia všetkých častíc (molekúl, atómov, iónov), z ktorých sústava pozostáva

$$U = \sum_i (E_k)_i + \sum_i \sum_{j < i} (E_p)_{ij}$$

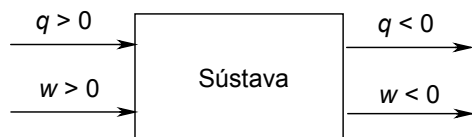
Komentár. 1. Do vnútornej energie sa započítava translačná energia voľných častíc v sústave (kinetická energia tepelného pohybu), rotačná energia každej voľnej častice, vibračná energia kmitov atómov a atómových skupín v molekule, energia pohybu elektrónov v elektrónovom obale atómov a molekúl, energia pohybu nukleónov v atómovom jadre a i. Nepatrí k nej potenciálna energia sústavy ako celku. Hodnota vnútornej energie sa udáva vzhľadom na súradnicový systém, ktorého začiatok je v ťažisku sústavy. Vnútoraná energia makroskopických systémov závisí aj od vonkajších stavových veličín, ktorými sú teplota, tlak a objem.

2. Absolútnu hodnotu vnútornej energie sústavy nevieme stanoviť. Možno však zisťovať jej zmeny na základe výmeny energie medzi sústavou a okolím.

Tranzitná energia, ΔE , je tá časť energie, ktorú sústava vymenila s okolím

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \Delta E$$

Tranzitná energia môže mať dva rozdielne príspevky: výmena energie sa koná formou práce, alebo tepla (obr. 1.5).



Obr. 1.5. Konvencia znamienok vymeneného tepla (q) a práce (w).

Z termodynamického hľadiska triedime veličiny na stavové a procesové.

Stavové veličiny sú veličiny, ktorých hodnota je určená iba stavom, v ktorom sa sústava nachádza a nezávisia od spôsobu, akým sa sústava do tohto stavu dostala. K najbežnejším stavovým veličinám patria nasledovné.

- Teplota, T [K – kelvin], je miera strednej energie častíc rovnovážnej sústavy.
- Tlak, p [Pa = N m⁻² – pascal], je veličina definovaná ako sila pôsobiaca na jednotku plochy, $p = dF / dS$.
- Objem, V [m³].

Iné stavové veličiny sú napr. vnútoraná energia U , entalpia H , Gibbsova energia G , Helmholtzova energia A a entropia S .

Teplota sa meria teplomerom. Poznáme však viaceré stupnice teploty: Celsiovu, Kelvínovu a Fahrenheitovu (používa sa v Severnej Amerike). Pre kvantitatívne hodnotenie fyzikálnych a chemických dejov sa používa *Kelvinova stupnica* (tiež termodynamická stupnica). Jej číselná os je len kladná, a nulový bod sa nedá fyzikálne dosiahnuť. V tejto stupnici má voda vo forme ľadu teplotu topenia $T_f = 273,15$ K (f – fusion) a kvapalná voda vriete pri teplote varu $T_b = 373,15$ K (b – boiling). Vzťah medzi termodynamickou (T) a Celsiovou (θ) stupnicou teploty je daný lineárnym posunom voči teplote tuhnutia vody (topenia ľadu)

$$\theta [^\circ\text{C}] = T [\text{K}] - 273,15$$

Procesové veličiny sú také, ktorých hodnoty závisia od priebehu deja, ktorým sa sústava dostala do daného stavu. Príkladom je teplo q a práca w .

Komentár. Napr. pri horení uhlia na vzduchu sa prevažná časť uvoľnenej energie odvedie do okolia vo forme tepla, kým pri horení uhlia v parnom stroji sa značná časť uvoľnenej energie využije na prácu. (Pri určitých podmienkach môže mať procesová veličina vlastnosti stavovej veličiny, čo uvidíme neskôr.)

Práca, w [J – joule], je druh tranzitnej energie vo forme usmerneného pohybu.

Komentár. 1. Hodnotu práce považujeme za kladnú, keď jej zodpovedajúcu energiu sústava od okolia prijíma ($w > 0$). V opačnom prípade ju považujeme za zápornú ($w < 0$).

2. Práca je zo spoločenského hľadiska hodnotnejší druh tranzitnej energie, pretože nám slúži napr. na pohon strojov.

3. Prácu poznáme vo viacerých formách, v ktorých vystupuje integrálna intenzitná veličina (zovšeobecnená sila) v súčine s diferenciálnou extenzitnou veličinou (zovšeobecnená súradnica):

Objemová práca	$dw = -p \cdot dV$	tlak p pri zmenšujúcom sa objeme V
Povrchová práca	$dw = \vec{\gamma} \cdot d\vec{S}$	povrchové napätie $\vec{\gamma}$ na ploche \vec{S}
Mechanická práca	$dw = \vec{F} \cdot d\vec{r}$	sila \vec{F} pôsobiaca po dráhe \vec{r}
Elektrická práca	$dw = \phi \cdot dq$	elektrický potenciál ϕ pri náboji q
Magnetická práca	$dw = \vec{B} \cdot d\vec{M}$	magnetická indukcia \vec{B} pri magnetizácii \vec{M}

4. V prípade, že sústave je odaná objemová práca (napr. pri stlačení plynu v pieste), znamená to zmenu jej objemu z hodnoty V_1 na $V_2 < V_1$ účinkom konštantného tlaku p , takže platí $w = -p(V_2 - V_1)$, alebo v diferenciálnom tvare $dw = -p dV$.

Teplo, q [J – joule], je druh tranzitnej energie vo forme neusmerneného pohybu. Je to procesová veličina, ktorá sa rovná energii vymenenej medzi sústavou a okolím v dôsledku toho, že teplota sústavy sa nerovná teplote okolia.

Komentár. 1. Výmena energie vo forme tepla prebieha vtedy, keď sústava nie je od okolia tepelne izolovaná a jej teplota sa nerovná teplote okolia. Energia vo forme tepla prechádza samovoľne z miesta s vyššou teplotou na miesto, kde je teplota nižšia.

2. Číselnú hodnotu tepla považujeme za kladnú, keď zodpovedajúcu energiu sústava prijala vo forme tepla od okolia ($q > 0$ pre *endotermický dej*). V opačnom prípade je teplo záporné ($q < 0$ pre *exotermický dej*). *Adiabatickým dejom* nazývame taký dej pri ktorom nedochádza k výmene tepla s okolím ($q = 0$).

3. Teplo vzniká disipáciou energie, t.j. premenou energie usmerneného pohybu na energiu neusporiadaného, štatisticky náhodného pohybu častíc. Disipácia energie je jednou z príčin nevratnosti dejov a je spravidla sprevádzaná rastom entropie (pozri ďalej).

4. Teplo je spoločensky menej hodnotný druh tranzitnej energie než práca a dá sa na prácu premeniť len čiastočne, napr. pomocou tepelného stroja. Vývoj tepla pozorujeme pri prechode elektrického prúdu vodičom, pri mechanickom trení látok, pri rôznych chemických reakciách a pod.

5. Nikdy by sme nemali hovoriť, že teplo a práca sú "formy energie", pretože tieto veličiny majú zmysel iba v spojení s prenosom energie medzi sústavami. Nemôžeme preto hovoriť o "teple sústavy", alebo o "práci sústavy", hoci hovoríme o "energii sústavy".



James Prescott Joule
(1818-1889)

2 Voda ako chemická látka

Pojmy: atóm, protónové číslo, prvok, chemická látka, jednoduchá látka, zlúčenina, empirické zákony chémie, čistá látka, látkové množstvo, počet častíc, Avogadrova konštanta, nukleónové číslo, nuklid, izotopy, molová hmotnosť, relatívna atómová hmotnosť, štandardná atómová váha, molová veličina, molový objem.

Pri skupenskej premene, napr. vyparovaní, sa voda chemicky nemení. Vieme, že voda chemicky reaguje (chemicky sa mení) rozmanitým spôsobom. Napríklad:

1. pôsobením jednosmerného elektrického prúdu sa kvapalná voda rozkladá na plyny – vodík a kyslík (*elektrolýza*),
 2. pri vysokej teplote sa vodná para tiež rozkladá na vodík a kyslík,
 3. reakciou vody so sodíkom sa vyvíja vodík,
 4. reakciou vodnej pary so žeravým uhlím vzniká zmes plynov (vodík, oxid uhličitý, oxid uhoľnatý), ktorá sa technicky označuje ako „vodný plyn“,
 5. reakciou vodnej pary s práškovým železom vzniká vodík a oxid železnato-železitý (Fe_3O_4),
 6. reakciou vody so železanom draselným (K_2FeO_4) sa vyvíja kyslík,
 7. reakciou vody s hexakyanokobaltnanom draselným ($\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$) sa vyvíja vodík, atď.
- Poznávame, že konštituenty plynného vodíka a kyslíka sú taktiež obsiahnuté vo vode. Týmito konštituentami sú atómy vodíka a kyslíka.

Nespočetnými pokusmi sa dokázalo, že v prírode existuje obmedzený počet konštituentov chemických látok, ktorými sú atómy. Atómová teória sa zakladá na experimentálnom základe vykonaním veľkého počtu pokusov. K jej ustáleniu došlo v empirickom období vývoja chémie keď sa uplatnilo kvantitatívne skúmanie chemických premien.

Atóm je navonok elektroneutrálna mikročastica, ktorá pozostáva z jediného atómového jadra a elektrónového obalu. V atómovom jadre je sústredená prevažná časť hmotnosti atómu a pozostáva z určitého počtu protónov (kladne nabitých elementárnych častíc, p) a neutrónov (elektroneutralných elementárnych častíc, n). V elektrónovom obale atómu je rovnaký počet elektrónov (záporne nabitých elementárnych častíc, e^-), ako protónov v jeho jadre. Počet protónov obsiahnutých v jadre definuje *atómové číslo Z* (syn. *protónové číslo*).

Chemický prvok je abstrakcia v podobe súboru atómov s rovnakým protónovým číslom.

Komentár. 1. Pri pojme prvok sa abstrahuje od počtu atómov, od konkrétneho zloženia atómových jadier, ako aj od chemickej štruktúry látky.

2. Každému chemickému prvku prislúcha medzinárodne dohodnutý symbol (jedno- alebo dvojnakový) odvodený od jeho názvu. Prvky zoraďujeme do periodického systému podľa rastu *Z*.

3. Obsahom periodického zákona je tvrdenie, že vlastnosti prvkov sú periodickou funkciou ich atómového čísla. Grafickým vyjadrením periodického zákona je periodická tabuľka. Z mnohých foriem periodickej tabuľky sa dnes najčastejšie používa dlhá forma.

Chemická látka (syn. chemické individuum) je druh látky určitého atómového zloženia, charakteristickej štruktúry, charakteristických fyzikálnych a chemických vlastností. Triedime ich na jednoduché látky a zlúčeniny:

- Jednoduchá látka je chemické individuum zložené z atómov jediného prvku.
- Zlúčenina je zložená látka pozostávajúca z navzájom viazaných atómov viacerých prvkov.

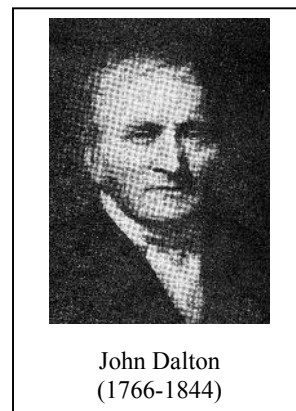
Komentár. 1. Chemické látky poznáme podľa ich charakteristických fyzikálnych a chemických vlastností. Medzi ne zaraďujeme napr. tieto: voda, síra, grafit, oxid uhličitý, kyselina sírová a glukóza.

2. Voda – H_2O je chemická látka bez ohľadu na skupenský stav: v podobe ľadu, kvapalnej vody alebo vodnej pary. Kuchynskú soľ (*halit*) poznáme ako tuhú kryštalickú látku, ktorá sa dá zohrievaním roztopiť a pri dostatočne vysokej teplote previesť do plynného stavu. Vo všetkých skupenských stavoch má *halit* zloženie $NaCl$.

3. Jedným z prvkov je uhlík, pričom ešte nešpecifikujeme štruktúrne usporiadanie jeho atómov. Grafit a diamant sú jednoduché látky zložené iba z atómov uhlíka, pričom sa odlišujú práve v štruktúrnom usporiadaní atómov. Oxid uhličitý CO_2 a oxid uhoľnatý CO sú zlúčeniny pozostávajúce z atómov uhlíka a kyslíka.

Na základe váženia, prípadne merania objemu plynov sa sformulovali nasledovné empirické zákony chémie.

- Zákon stálych zlučovacích pomerov* (J.L. Proust, 1799, J. Dalton, 1803): zloženie chemickej zlúčeniny je vždy rovnaké a nezávisí od spôsobu jej prípravy (platí pre tzv. *daltonidy* ale neplatí pre *bertolidy* – látky premenlivého zloženia v tuhom stave);
- Zákon násobných zlučovacích pomerov* (J. Dalton, 1803): pri tvorbe viacerých zlúčenín dvoch (viacerých) prvkov sú hmotnosti jedného prvku pripadajúce na jednu a tú istú hmotnosť iného prvku v pomere malých celých čísiel.
- Zákon stálych objemových pomerov* (J.L. Gay-Lussac, 1808): vzájomný pomer objemov plynných reaktantov i produktov chemickej reakcie (pri rovnakých stavových podmienkach) je pomerom malých celých čísiel.
- Avogadrov zákon* (A. Avogadro, 1811): rovnaké objemy ľubovoľných plynov obsahujú pri rovnakej teplote a rovnakom tlaku rovnaký počet molekúl.
- Zákon ekvivalentov*: prvky sa zlučujú v takom pomere svojich hmotností, ktoré sú úmerné príslušným ekvivalentom. (Chemický ekvivalent, E_q , je hmotnostná časť prvku alebo zlúčeniny, ktorá sa môže zlúčiť s 1,0079 jednotkami hmotnosti vodíka, alebo ich v zlúčenine nahradiť.)



Komentár. 1. V plynnom stave vodík reaguje s kyslíkom za vzniku vody. Aj pri nadbytku jedného z reaktantov vzniká voda konštantného zloženia. Nevznikajú tak napr. látky zloženia H_3O , HO_2 , H_2O_{10} a pod. Vodu možno pripraviť aj inými reakciami, napr. neutralizáciou oxóniových H_3O^+ a hydroxidových OH^- iónov, kondenzáciou oxokyselín (napr. H_2SO_4), esterifikáciou (reakciou organickej kyseliny s alkoholom), uvoľnením z niektorých kryštalických látok (tzv. kryštalová voda), spálením metánu CH_4 a pod. Vo všetkých týchto prípadoch vzniká H_2O , v ktorej je pomer atómov $H:O = 2:1$. Potvrďuje sa tak zákon stálych zlučovacích pomerov.

2. Existuje však aj iná binárna zlúčenina kyslíka s vodíkom – peroxid vodíka H_2O_2 , v ktorom je pomerné zastúpenie atómov $H:O = 2:2$. Týmto sa potvrdzuje zákon násobných zlučovacích pomerov.

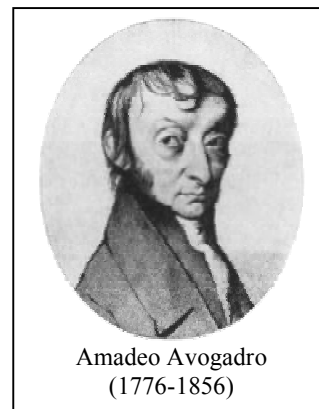
3. Pri reakcii plynného vodíka H_2 s plynným kyslíkom O_2 sa potvrdzuje zákon stálych objemových pomerov, nakoľko reaktanty (napr. pri izbovej teplote a atmosférickom tlaku) len v pomere objemov $V(H_2):V(O_2) = 2:1$ zreagujú kvantitatívne bez zvyšku.

4. Pri elektrolyze vody sa vyvíja divodík a dikyslík. Objemy týchto plynov pri rovnakej teplote a tlaku spĺňajú vzťah $V(H_2)/n(H_2) = V(O_2)/n(O_2) = \text{const.}$, čo je obsahom Avogadrovho zákona. (Konštantný faktor vyplýva zo stavovej rovnice ideálneho plynu, $\text{const} = RT/p$.)

5. Pri reakcii vápnika s vodou sa vyvíja divoxid. Vápnik formálne nahradzuje dva vodíky: $\text{Ca} \leftrightarrow 2\text{H}$. Platí $m(\text{Ca})/m(\text{H}) = E_q(\text{Ca})/E_q(\text{H}) = n(\text{Ca})/2 \cdot n(\text{H})$. Ekvivalent vápnika sa určí z hodnoty molovej hmotnosti takto: $E_q(\text{Ca}) = E_q(\text{H}) \cdot M(\text{Ca})/2 \cdot M(\text{H}) = (1,0079 \text{ g}) \cdot (40,0780 \text{ g mol}^{-1}) / (2 \cdot 1,0079 \text{ g mol}^{-1}) = 20,039 \text{ g}$. Skrátene, je to hodnota molovej hmotnosti vydelená valentnosťou vápnika a vyjadrená v jednotkách g.

Pokus: Overenie Avogadrovho zákona.

Pripravíme si vaničku napustenú do polovice vodovodnou vodou, dva stojany s lapákmi a dva menšie odmerné valce (10 cm³), ktoré naplníme vodou po okraj. Každý valec upcháme prstom, otočíme, ponoríme do vaničky a upevníme na stojan tak, aby v nich zostala voda. Do valcov zospodu vložíme medený, na konci odizolovaný drôtik a pripojíme na zdroj jednosmerného prúdu (batériu). Pre zvýšenie vodivosti vody pridáme vhodnú soľ, napr. K₂SO₄. Voda sa elektrolyzou rozkladá na plynný vodík a kyslík, ktoré postupne vyplňajú odmerné valce a vytlačujú s nich vodu. Zaznamenávame, že objem plynu vyvíjaného na drôtku pripojenom ku kladnému pólu zdroja (anóda) je iný ako na opačnom póle (katóda). Na anóde sa vybíjajú anióny OH⁻ a menia sa na O₂, zatiaľ čo na katóde sa vybíjajú kationy H₃O⁺ za vývoja H₂, ktorého objem je dvojnásobný. Valec naplnený vodíkom vytiahneme z vody a podchytíme palcom. Priložíme ho k otvorenému plameňu kahana a uvoľnením palca umožníme zapálenie vodíka za „šteknutia“ (je to reťazová reakcia výbuchu).



Amadeo Avogadro
(1776-1856)

Reakcia horenia vodíka sa využíva napr. pri dosiahnutí vysokých teplôt (napr. na tavenie kremenného skla, na pohon raketoplánu), pretože sa pri nej uvoľňuje značné teplo. Využitie tohto tepla je však len obmedzené a len v malom rozsahu sa dá premeniť na prácu. Na „inteligentnú“ premenu chemickej energie uloženej v plynnom vodíku na prácu slúžia v súčasnosti *palivové články*.

Čistá látka je tvorená jedinou chemickou látkou (zlučeninou alebo jednoduchou látkou). Jej zloženie a vlastnosti sa ďalším čistením už nemenia. Napr. čistá látka je CO, CO₂ a pod. Čistá látka pozostáva z jedincov (entít) jediného druhu. Jedincom sa rozumie:

- atóm, ak ide o látku s atómovou stavbou (napr. Ar, Cu, diamant),
- molekula, ak ide o látku s molekulovou štruktúrou (napr. P₄, H₂SO₄),
- súbor častíc vyjadrený funkčným vzorcom (napr. KCl, NaNO₃, Ca₃(PO₄)₂, ZnSO₄·7H₂O).

Vzhľadom na veľmi malú hmotnosť atómov a molekúl (rádovo 10⁻²⁷ kg) pozorovateľné (napr. vážiteľné) množstvo látky obsahuje veľký počet častíc. Chemické deje prebiehajú medzi časticami, pričom hmotnosť zúčastnených častíc nie je podstatnou veličinou, ale počet častíc. Preto pre chémiu je omnoho praktickejšie vyjadrovať množstvo látky nie pomocou hmotnosti, ale veličiny, ktorá je úmerná počtu častíc.

Látkové množstvo, $n(L)$ [mol], je veličina, ktorá je úmerná počtu jedincov tvoriacich chemickú látku.

- 1 mol je látkové množstvo sústavy, ktorá obsahuje práve toľko jedincov, koľko je atómov v 12 g (presne) uhlíka ¹²C.
- Konštanta vyjadrujúca počet jedincov v 1 mol látky sa nazýva Avogadrova konštanta $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

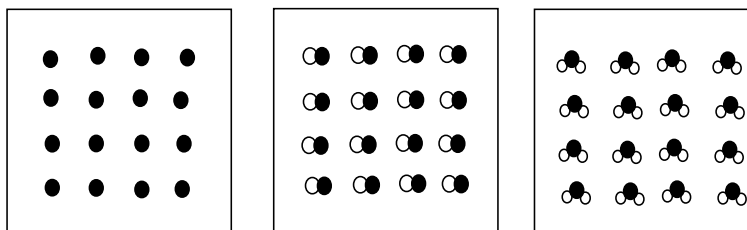
Komentár. 1. Rovnaké látkové množstvo látok rôzneho zloženia obsahuje vždy ten istý počet častíc, bez ohľadu na hmotnosť jedincov a ich štruktúrne usporiadanie (obr. 2.1).

2. Pri zavedení jednotky mol sme nešpecifikovali, či atómy uhlíka konštitujú jeho látkovú formu diamant, alebo grafit. Explicitne sa uviedlo, že ide o uhlík ^{12}C , čím sa myslí jeden z jeho izotopov (pozri nižšie).

3. Počet častíc, $N(L)$, v látke je vyjadrený vzťahom

$$N(L) = N_A n(L)$$

4. Avogadrova konštanta sa stanovuje experimentálne, a preto je určená iba na obmedzený počet čísl.



Obr.2.1. Rovnaké látkové množstvo látok rôzneho zloženia.

Bolo by mylné sa domnievať, že všetky atómy uhlíka majú rovnakú hmotnosť. Ako už bolo spomenuté, atóm pozostáva z elektrónového obalu, a z atómového jadra tvoreného protónmi a neutrónmi. Počet protónov definuje atómové číslo Z . Pre úplnú charakterizáciu atómu potrebujeme špecifikovať buď počet neutrónov v jadre, alebo celkový počet protónov a neutrónov v jadre.

Nukleónové číslo A jadra vyjadruje úhrnný počet protónov a neutrónov v jadre.

Nuklid je súbor atómov, ktoré majú rovnaké protónové a rovnaké nukleónové číslo. Tieto čísla sa uvádzajú ako indexy pri symbole prvku v tvare ${}^A_Z\text{X}$.

Komentár. Napr., ${}^{235}_{92}\text{U}$ vyjadruje bližšie neurčený počet atómov uránu, ktorých jadro obsahuje 92 protónov a $235 - 92 = 143$ neutrónov. Symbol ^{12}C označuje súbor atómov uhlíka, ktorých jadro obsahuje 6 protónov a 6 neutrónov. ^{13}C je iný nuklid, ktorý obsahuje 6 protónov a 7 neutrónov v jadre. Hmotnosť atómu ^{13}C je vzhľadom k ^{12}C väčšia práve o hmotnosť jedného neutrónu (ak zanedbáme hmotnostný ekvivalent energie tvorby jadra).

Izotopy prvku sú nuklidy s rovnakým protónovým číslom Z , ale odlišným nukleónovým číslom A . Líšia sa iba počtom neutrónov v jadre.

Komentár. Napr., ^1H – prócium (jediný protón), ^2H – deutérium (jeden protón a jeden neutrón), ^3H – trítium (jeden protón a dva neutróny) sú tri známe izotopy vodíka. Fyzikálne vlastnosti izotopov sú si veľmi podobné a chemické vlastnosti sú prakticky totožné. Znamená to, že chemické vlastnosti prvkov nie sú ovplyvňované neutrónmi v atómovom jadre, ale iba elektrickým nábojom jadra. (Za práce v chémii rádioaktívnych látok a objav izotopov dostal Nobelovu cenu F. Soddy.)

2. Väčšina prírodných prvkov je zmesou niekoľkých izotopov, ktorých pomerné zastúpenie môže mierne kolísať podľa látok z rôznych prírodných zdrojov.



Frederick Soddy
(1877-1956)
Nobelova cena: 1921

Chemici prvky „extrahovali“ z prírodných zdrojov. Za dôkaz existencie nového prvku sa istý čas považovala potreba predložiť z neho zloženú jednoduchú látku. Takto napr. M. Curie-Sklodowska extrahovala z 1 tony uránovej rudy (smolinca) 1 g čistého rádia. Atómy prvkov sa tiež považovali za nedeliteľné a navzájom nepremenniteľné entity. Inými slovami to vyjadrovalo negatívnu skúsenosť alchymistov, že nie je možné premeniť ortuť na zlato. Táto hypotéza obstoí aj v dnešnom poňatí ak spresníme, že ortuť sa nedá premeniť na zlato chemickými postupmi (reorganizáciou elektrónového obalu). Keď si uvedomíme, že protónové číslo zlata je 79 a ortuti 80, potom premenou jedného protónu v atóme ortuti na neutrón by sa pripravil nuklid zlata. Takáto premena je naskutku možná vyvolanými jadrovými reakciami (ich nákladnosť je však veľmi vysoká). Premeny (transmutácie) prvkov sú buď spontánne (rádioaktivita), alebo vyvolané (v jadrových reaktoroch, napr. výroba plutónia, a urýchľovačoch častíc). Za syntézu nových rádioaktívnych prvkov získali Nobelovu cenu manželia Jean Frédéric a Irène Joliot-Curie.

Prvky a ich izotopy v pozemských prírodných zdrojoch sa utvárali v procese vývoja vesmíru a slnecnej sústavy. Preto nie je prekvapivé, že na rôznych miestach zemskej kôry a v atmosfére zastúpenie jednotlivých izotopov toho istého prvku nie je konštantné. To má za následok, že určité látkové množstvo izolovanej jednoduchej látky bude mať mierne premenlivú hmotnosť, podľa aktuálneho zastúpenia jednotlivých izotopov. Táto kolísavosť je vo väčšine prípadov nepodstatná, a preto sa môžeme opierať o istú strednú hodnotu hmotnosti vztiahnutej na jednotku látkového množstva.

Ak označíme hmotnosť jednej častice m_L , potom hmotnosť látky $m(L)$ možno zapísať v tvare

$$m(L) = m_L N(L)$$

čo po dosadení za počet častíc $N(L) = N_A n(L)$ dáva

$$m(L) = [m_L N_A] n(L) = M(L) n(L)$$

Komentár. Pod hmotnosťou jednej častice rozumieme:

- hmotnosť jedného druhu nuklidu (teda každý jeden atóm je identický čo do zloženia jadra),
- priemernú hmotnosť atómov prvku, ktorá zohľadňuje izotopové zloženie a pomerné zastúpenie izotopov (v prírodnom alebo umelom zdroji),
- priemernú hmotnosť molekúl alebo iných chemických jedincov získanú sčítaním priemerných hmotností atómov prvkov.

Molová hmotnosť, $M(L)$ [g mol^{-1}], je intenzitná veličina vyjadrujúca hmotnosť jedného molu látky L a je zavedená vzťahom

$$M(L) = m_L N_A = m(L)/n(L)$$

Molová hmotnosť $M(L)$ vyjadrená jednotkou g mol^{-1} sa číselne rovná:

1. relatívnej atómovej hmotnosti $A_r(X) = \frac{m_x}{1/12 m(^{12}\text{C})}$ prvku X (pretrváva aj pomenovanie „atómová váha“),



Maria Curie-Sklodowska
(1867-1934),
Nobelova cena: 1903
(fyzika), 1911 (chémia)



Irène Joliot-Curie
(1897-1956)
Nobelova cena: 1935

2. relatívnej molekulovej hmotnosti $M_r(L) = \frac{m_L}{1/12 m(^{12}\text{C})}$ látky L, ak táto látka je zlúčeninou s molekulovou stavbou (pretrváva aj pomenovanie „molekulová váha“),

3. relatívnej vzorcovej hmotnosti $M_r(\{L\}) = \frac{m_{\{L\}}}{1/12 m(^{12}\text{C})}$ látky vyjadrenej stechiometrickým vzorcom $\{L\} = \{A_a B_b \dots\}$ (pretrváva aj pomenovanie „vzorcová váha“).

Príslušné hodnoty sa spočítajú z relatívnych atómových hmotností prvkov zastúpených v zlúčenine a nachádzajú sa v chemických tabuľkách. Napr. pre molovú hmotnosť vody píšeme $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot A_r(\text{H}) + 1 \cdot A_r(\text{O}) = 18,016 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$.

Komentár. 1. Relatívna atómová hmotnosť, A_r , je známa pod synonymami *atómová váha* a *stredná atómová hmotnosť*. Zopakujme, že relatívna atómová hmotnosť je stredná hodnota *atómových hmotností* všetkých izotopov daného prvku vážená ich izotopovým výskytom z daného zdroja.

2. *Štandardná atómová váha* je definitorická veličina komisie IUPAC. Jej hodnoty sú uvádzané v periodickej tabuľke alebo v chemických tabuľkách. Je to veličina, s ktorou chemik aktuálne pracuje (obr. 2.2).

2. Atómová hmotnosť, m_a [u], je pokojová hmotnosť atómu (konkrétneho izotopu) vyjadrená v jednotkách atómovej hmotnostnej jednotky („unified atomic mass units“) označených ako „u“, $1 \text{ u} = 1,660 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

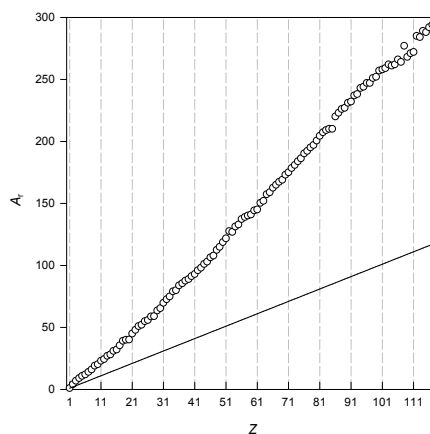
3. Výnimočným je prípad lítia, ktorého relatívna atómová hmotnosť môže kolísať v rozmedzí 6,939 až 6,996 podľa miesta pôvodu, hoci jeho štandardnú atómovú váhu definuje IUPAC ako 6,941(2).

4. Hmotnosti atómov sa dnes experimentálne stanovujú a porovnávajú *hmotnostnou spektrometriou*. V minulosti získal Nobelovu cenu T. H. Richards „za jeho určenie atómových váh veľkého počtu prvkov“.

5. Pri umelo pripravených prvkoch izotopové zastúpenie závisí od spôsobu prípravy a nie od prirodzeného výskytu. Na mieste štandardnej atómovej váhy sa v hranatej zátvorke uvádza nukleónové číslo jeho najstálejšieho izotopu.



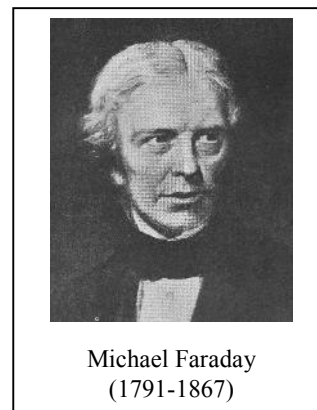
Theodore W. Richards
(1868-1928)
Nobelova cena: 1914



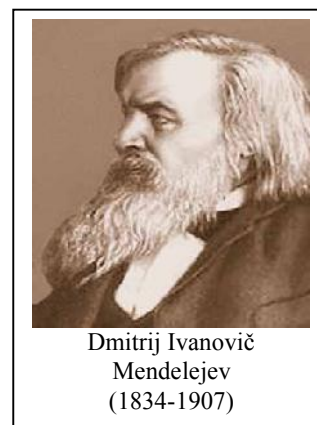
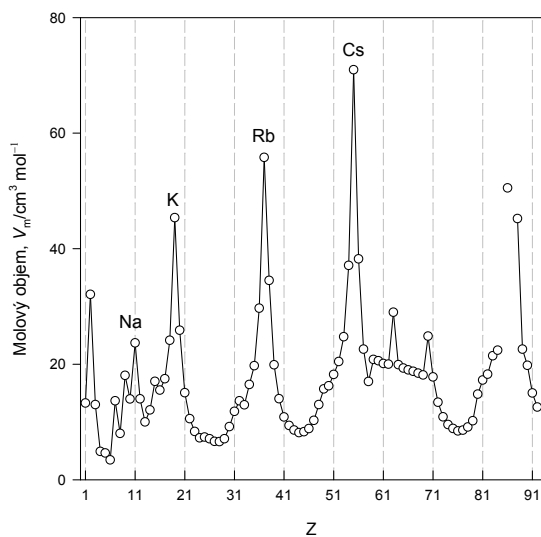
Obr. 2.2. Štandardná atómová váha v závislosti od protónového čísla Z.
(Plná čiara vyjadruje príspevok od protónov.)

Príklad. Ak napr. vzorka chlóru obsahuje 75,4 % izotopu ^{35}Cl a 24,6 % izotopu ^{37}Cl , potom priemerná relatívna atómová hmotnosť približne je $A_r = 35 \times 0,754 + 37 \times 0,246 = 35,49$. Táto hodnota je blízka k experimentálne stanovenej relatívnej atómovej hmotnosti $A_r(\text{Cl}) = 35,453$. (Pri našom odhade sme nezapočítali rozdiel medzi hmotnosťou protónu a neutrónu, ako aj hmotnostný ekvivalent energie uvoľnenej pri tvorbe jadra.)

Pokus: Stanovenie relatívnej atómovej hmotnosti kovových prvkov. V aparátúre na elektrolyzu pripravíme roztok CuSO_4 . Do obvodu zapojíme ampérmeter, aby sme mohli odmerať veľkosť pretekajúceho elektrického prúdu I [A]. Katódu vo forme tenkej zavesenej medenej platničky najprv vyleštíme a odvážime. Po zapojení odvodu zaznamenáme čas pokovovania t [s] a po vylúčení dostatočného množstva medi katódu odvážime, Δm [g]. Podľa spojeného Faradayovho zákona platí, že hmotnosť látky vylúcenej elektrolyzou je priamo úmerná náboju prešlého elektrolytom, t.j. $\Delta m = A \cdot q$, kde $q = I \cdot t$ je náboj a $A = M/zF$ je elektrochemický ekvivalent určený molovou hmotnosťou M , nábojovým číslom vylúčeného iónu ($z = 2$) a Faradayovou konštantou $F = N_A \cdot e = 96500 \text{ As mol}^{-1}$. Potom molová hmotnosť sa vypočíta $M = \Delta m \cdot z \cdot F / I \cdot t$. Výsledok má byť blízky k hodnote $M = 63,5 \text{ g mol}^{-1}$.



Molová veličina (označovaná v tvare X_m) je vyjadrená podielom extenzitnej veličiny a látkového množstva. Vzťahuje sa na jednotkové látkové množstvo, napr. molový objem $V_m = V/n$, molová entalpia $H_m = H/n$ alebo molová hmotnosť $M = m/n$.



Obr. 2.3. Molový objem jednoduchých látok v závislosti od protónového čísla.

Molový objem látky, $V_m(\text{L})$ [$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$], je intenzitná veličina vyjadrujúca objem 1 mol látky

$$V_m(\text{L}) = V(\text{L})/n(\text{L})$$

Komentár. 1. Molový objem nie je potrebné tabelovať, pretože sa dá jednoducho vyjadriť prostredníctvom molovej hmotnosti a hustoty nasledovne

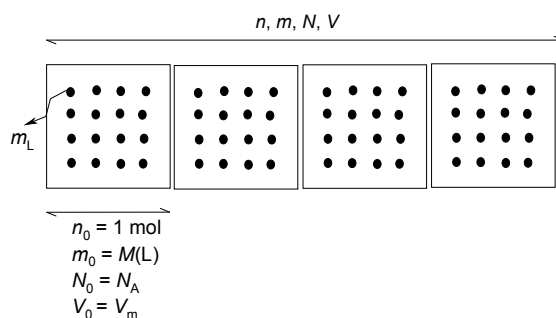
$$V_m = V/n = (m/\rho)/(m/M) = M/\rho$$

- Pre CaCO_3 ($\rho = 2,8 \text{ g cm}^{-3}$, $M = 100,089 \text{ g mol}^{-1}$) dostaneme $V_m = 35,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. To znamená, že 1 mol kriedy tvaru hranola o základni 1 cm^2 zaberá dĺžku približne 36 cm, teda asi tri a pol kriedy.
 - Pre kvapalnú vodu pri teplote $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\rho = 0,9971 \text{ g cm}^{-3}$, $M = 18,016 \text{ g mol}^{-1}$) dostaneme $V_m = 18,068 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Znamená to, že 1 mol vody zaberá objem necelých 20 ml.
2. Molový objem prejavuje periodicitu – opakovanie miním a maxím v závislosti od protónového čísla Z prvku, a ktorého je utvorená jednoduchá látka (obr. 2.3). Molový objem jednoduchých látok sledoval L. Meyer (1870) ako závislosť od relatívnych atómových hmotností. Tieto a ďalšie poznatky inšpirovali D. I. Mendelejeva (1869) k formulácii periodického zákona.

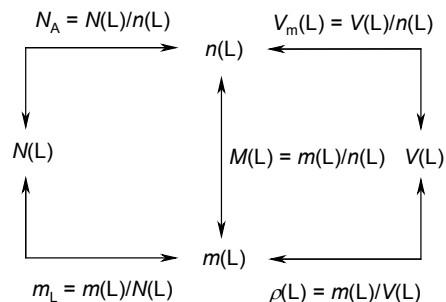
Súhrnom konštatujeme, že množstvo čistej látky L vyjadrujú tieto veličiny:

- hmotnosť $m(L)$,
- látkové množstvo $n(L)$,
- počet častíc $N(L)$,
- objem $V(L)$.

Uvedené súvislosti ilustruje obr. 2.4. Podľa neho počet častíc N_A , každá o hmotnosti m_L , dáva práve látkové množstvo $n_0 = 1 \text{ mol}$. Jeho hmotnosť sa rovná molovej hmotnosti $m_0 = M(L)$. Celá sústava o hmotnosti $m(L)$ je $n(L)$ -násobkom jednotkového látkového množstva.



Obr. 2.4. Vzťahy medzi hmotnosťou, látkovým množstvom a počtom častíc čistej látky.



Obr. 2.5. Prepočty veličín vyjadrujúcich množstvo čistej látky.

Pri vzájomných prepočtoch veličín vyjadrujúcich množstvo čistej látky sa možno oprieť o mnemotechnickú pomôcku uvedenú na obr. 2.5. Na vyjadrenie extenzitných veličín sa používajú intenzitné veličiny $M(L)$ a $\rho(L)$, ktoré sú uvádzané v chemických tabuľkách.

3 Voda a chemická štruktúra

Pojmy: zloženie atómu, izotop, izobar, elektrický náboj, zákon zachovania elektrického náboja, ión, kation, anión, ionizačná energia, elektrónová afinita, elektronegativita, Paulingova elektronegativita, Mullikenova elektronegativita, efektívny náboj, oxidačné číslo, chemický vzorec, stechiometrický vzorec, molekulový vzorec, funkčný vzorec, štruktúrny vzorec, elektrónovo-štruktúrny vzorec, mezoména štruktúra, Niggliho vzorec, izoméria, enantiomér, tautoméria, konformér, nerigidne molekuly, polymorfia, alotropia, monotrofná premena, enantiomorfná premena, izomorfia, zmesový kryštál, izotypia.

Keď sa v chémii ustálil pojem atóm, v zmysle jedinečnej a chemicky nepremeniteľnej entity, fyzikálnym výskumom sa postupne zistila jeho štruktúra. Pritom sa používali jednoduché detekčné techniky, najmä fotografická platňa a hmlová komora.

- *J.J. Thompson zistil (1897), že atóm môže byť zdrojom častíc, ktoré sa v elektrickom poli priťahujú k pólu, ktorý bol defínitoricky zavedený ako kladný pól. Týmto spôsobom bol objavený elektrón. Jeho náboj stanovil R. A. Millikan (1909).*
- *W.C. Röntgen zaznamenal (1895), že rozžeravená špirála (katóda) emituje elektróny, ktoré po urýchlení a dopade na antikatódu (anódu) spôsobujú vysielanie prenikavého žiarenia. Ním objavené X-lúče boli neskôr premenované na röntgenové žiarenie.*
- *H. Becquerel pozoroval (1896), že niektoré látky (urán obsiahnutý v mineráli smolinec) sú zdrojom žiarenia, ktoré bolo pomenované ako rádioaktívne žiarenie. Rádioaktívne žiarenie sa v elektrickom poli rozdelilo na prúd kladných častíc (α -častice), záporných častíc (β -častice) a prúd elektroneutrálneho žiarenia (γ -žiarenie). Neskôr boli α -častice identifikované ako jadrá atómu hélia ${}^4\text{He}$ a β -častice ako prúd elektrónov.*
- *E. Rutherford so spolupracovníkmi zistil (1909), že tenká zlatá fólia vystavená prúdu kladne nabitých α -častíc väčšinu z nich prepúšťa bez zmeny dráhy, istú malú časť (1:8000) však odráža späť. Rozborom experimentov usúdil, že v atóme existuje sústredenie kladného náboja vo veľmi malom objeme, a tak objavil atómové jadro. Neskôr identifikoval protón (1918).*
- *J. Chadwick (1932) objavil elektroneutrálnu časticu – neutrón, n .*



Wilhelm Conrad Röntgen
(1845-1923)
Nobelova cena: 1901



Ernest Rutherford
(1871-1937)
Nobelova cena: 1908

Pri atómových jadrách rozlišujeme tieto ľahko-spodobiteľné pojmy:

- Izobary sú rôzne nuklidy s rovnakým nukleónovým číslom A , ale odlišným protónovým číslom Z . Napr. ${}^{40}_{18}\text{Ar}$, ${}^{40}_{19}\text{Kr}$ a ${}^{40}_{20}\text{Ca}$.
- Izotopy prvku sú nuklidy s rovnakým protónovým číslom Z , ale odlišným nukleónovým číslom A . Líšia sa iba počtom neutrónov v jadre. Napr. ${}^{235}_{92}\text{U}$ a ${}^{238}_{92}\text{U}$.

S pojmom elektrický náboj sme už pracovali. Asi by nás však zaskočila úloha elektrický náboj primerane definovať. Je to nová pojmová kategória, ktorá nevyplýva z iných. Elektrická diformia – teda existencia kladného a záporného náboja, je univerzálnou vlastnosťou hmoty. Celý súbor elektrických a magnetických javov spočíva v existencii, pohybe a interakciách elektrických nábojov.

Elektrický náboj (q [As]) je nositeľ elektrických a magnetických vlastností častíc spojený s hmotným objektom. Je to extenzitná skalárna veličina nadobúdajúca zápornú, nulovú, alebo kladnú hodnotu. Elementárny náboj $e = 1,602 \times 10^{-19}$ As je kvantum elektrického náboja.

Zákon zachovania elektrického náboja vyjadruje, že súčet elektrických nábojov zostáva konštantný pri všetkých procesoch prebiehajúcich v izolovanej sústave. Jeho zápisom je

$$\sum_i q_i = \text{const}$$

alebo keď posudzujeme zmenu náboja po prebehnutí deja

$$\Delta q = 0$$

Komentár. 1. Zákon zachovania elektrického náboja je základom nábojových bilancií. Bilancovať možno:

- náboje častíc q_i , napr. v reakcii typu R(reaktanty) \rightarrow P(produkty),
 - oxidačné čísla N_o atómov alebo atómových skupín vyjadrujúce formálne rozdelenie valenčných elektrónov v častici.
2. Do istej doby sa predpokladalo, že elementárny náboj nie je deliteľný. Neskoršie výskumy potvrdzujú existenciu tzv. *kvarkov* s tretinovou hodnotou elementárneho náboja.
3. Elektrický náboj elektrónu je $q = -e$, protónu je $q = +e$ a neutrónu $q = 0$.

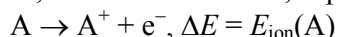
Elektrónový obal atómu má svoju špecifickú štruktúru určenú princípmi kvantovej mechaniky. Elektrónová štruktúra atómu podmieňuje jeho fyzikálne a chemické vlastnosti. Pridávaním elektrónov k holému atómovému jadru sa postupne uvoľňuje väzbová energia. Hovoríme, že elektróny sú viazané k atómovému jadru. Naopak, dodaním potrebného množstva energie možno elektróny postupne z atómu uvoľniť. Experimentálne sa potvrdilo, že elektróny, hoci sú navzájom nerozlišiteľné častice, nie sú pútané k jadru rovnakou energiou. Hovoríme, že obsadzujú diskkrétne energetické hladiny. Pri tvorbe iónov z elektroneutrálnych atómov definujeme pojem ionizačnej energie a elektrónovej afinity.

Ión je častica odvodená od atómu, v ktorej je nerovnaký počet elektrónov v obale a počet protónov v jadre.

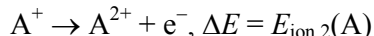
- Anión má väčší počet elektrónov a navonok nesie záporný náboj.
- Katión má väčší počet protónov a navonok nesie kladný náboj.

Na odtrhnutie elektrónu od atómu je potrebná energia niekoľko eV (napr. pre atóm vodíka 13,6 eV, pre najpevnejšie viazané 1s-elektróny atómu sodíka 1071,8 eV).

Ionizačná energia E_{ion} atómu je energia potrebná na odtrhnutie (dostatočné oddialenie) elektrónu od atómu. Rovnicu ionizácie atómu, teda tvorbu katiónu, zapíšeme v tvare



Pri odtrhnutí druhého elektrónu zavádzame 2. ionizačnú energiu



pričom sme zaviedli dolný index na označenie počtu odtrhnutých elektrónov.

Komentár. 1. E_{ion} (tiež I) má vždy kladnú hodnotu, pretože voľný atóm má menšiu energiu ako katión a voľný elektrón.

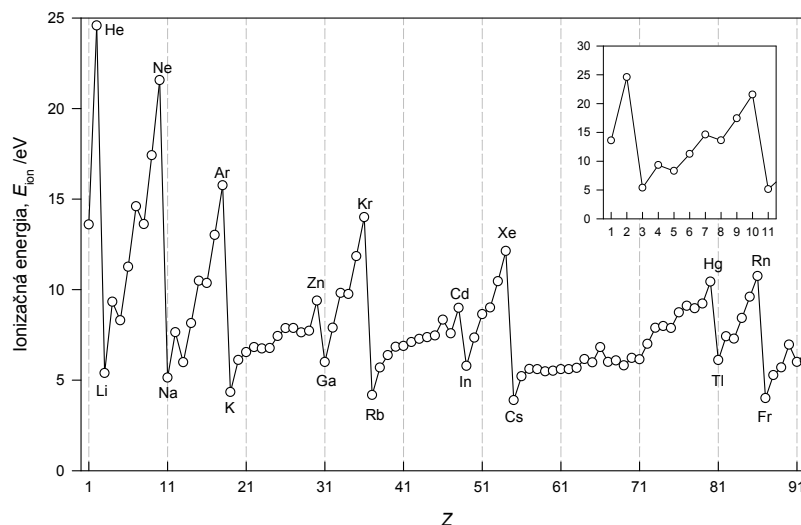
2. Ionizačné energie kovových prvkov sú malé, čo znamená, že ich valenčné elektróny sú slabo pútané k atómu. Pri nekovových prvkoch sú ionizačné energie veľké. Pre porovnanie: $E_{\text{ion}}(\text{Na}) = 5,1$ eV, $E_{\text{ion}}(\text{Cl}) = 13,0$ eV.



Karl M.G. Siegbahn
(1886-1978)
Nobelova cena: 1924,
„za objavy a výskum na
poli röntgenovej
spektroskopie“

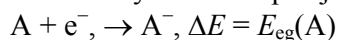
3. Ďalšie ionizačné energie sú vždy väčšie, lebo zvyšné elektróny sú k atómu pútané stále väčšou elektrostatickou silou.

4. Ionizačné energie prejavujú periodicitu – opakovanie miním a maxím v závislosti od protónového čísla prvku (obr. 3.1).

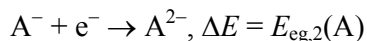


Obr. 3.1. Periodicita prvých ionizačných energií atómov.

Elektrónová afinita E_{eg} atómu je energia potrebná na dodanie ďalšieho elektrónu k atómu. Rovnicu tvorby aniónu zapisujeme v tvare



Pri dodaní ďalšieho elektrónu zavádzame 2. elektrónovú afinitu

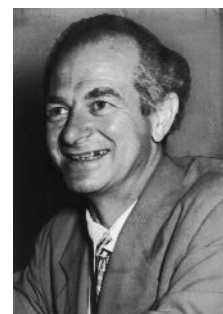


Komentár. 1. Hodnota E_{eg} (tiež A) je spravidla záporná a malá, čo znamená, že dodaný nadbytočný elektrón je pútaný v anióne len slabo. Najzápornejšie elektrónové afinity majú atómy halogénov, napr. $E_{eg}(\text{Cl}) = -3,6$ eV.

2. V staršej literatúre sa uvádza hodnota elektrónovej afinity s opačným znamienkom, t.j. má význam energie uvolnenej v procese prijatia elektrónu.

3. Podobne ako pri atóme, aj molekulový ión možno utvoriť reakciou ionizácie (tvorí sa molekulový kation) alebo reakciou elektrónovej afinity (tvorí sa molekulový anión) od elektroneutralnej molekuly. Potom tiež definujeme ionizačnú energiu a elektrónovú afinitu molekuly.

Schopnosť atómov pútať valenčné elektróny je rozličná. Túto skutočnosť kvantifikoval L. Pauling (1932) zavedením pojmu elektronegativita. Opieral sa pri tom o experimentálne hodnoty disociačných energií E_{A-B} (energií potrebných na roztrhnutie chemickej väzby) dvojatátomových molekúl. Ďalšiu škálu elektronegativity navrhol R.S. Mulliken (1934). Postupom času boli navrhnuté aj iné škály elektronegativity, napr. podľa Allreda-Rochowa, Bacanova, Gordyho, Sandersona a Zhanga, ktoré možno nájsť ako tabelované hodnoty v chemickej literatúre. V chémii sa zmena energie sústavy podľa látkového množstva nazýva chemický potenciál. Preto súdobá definícia elektronegativity znamená záporne vzatú hodnotu chemického potenciálu.



Linus Carl Pauling
(1901-1994)
Nobelova cena:
1954 (chémia), 1962 (mier)

Elektronegativita je abstraktný pojem vyjadrujúci odpor atómu voči zmene počtu elektrónov. Zapisuje sa ako záporne vzatá zmena energie atómu pri zmene počtu elektrónov, teda

$$\chi = -dE / dN$$

1. Podľa Paulinga je rozdiel elektronegativít dvoch prvkov A a B vyjadrený vzťahom

$$|\chi_p(A) - \chi_p(B)| = C[E_{A-B} - (E_{A-A}E_{B-B})^{1/2}]^{1/2}$$

kde $C = 0,102$ je konštanta úmernosti (v prípade, že disociačné energie sú v jednotkách kJ mol^{-1}). Základom Paulingovej škály elektronegativity je hodnota postulovaná pre atóm vodíka, $\chi_p(\text{H}) = 2,1$ (bezrozmerné číslo). Paulingove elektronegativity sa zvyknú uvádzať v periodickej tabuľke prvkov ako čísla pri symbole prvku.

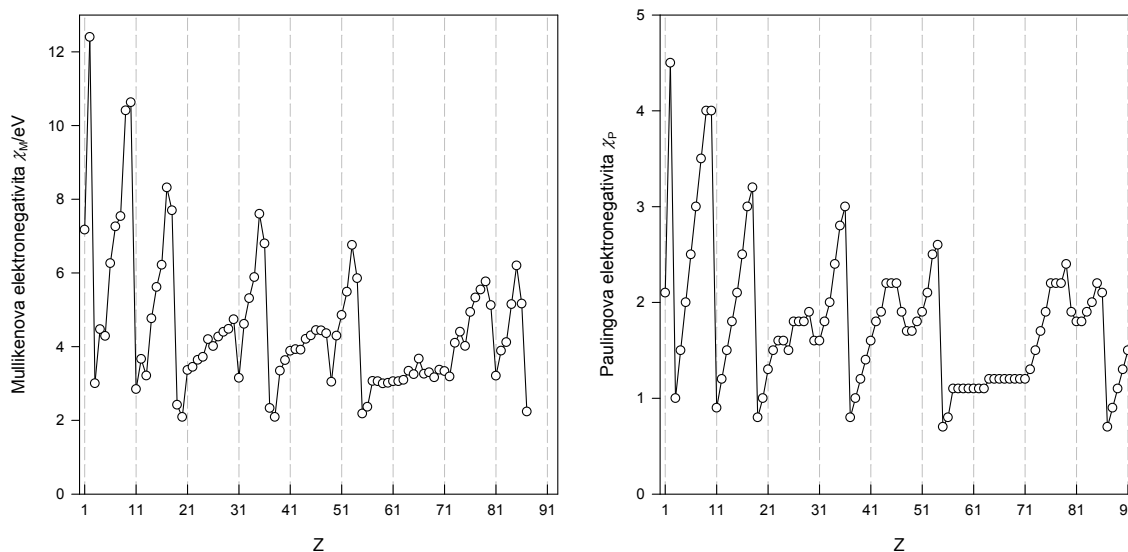
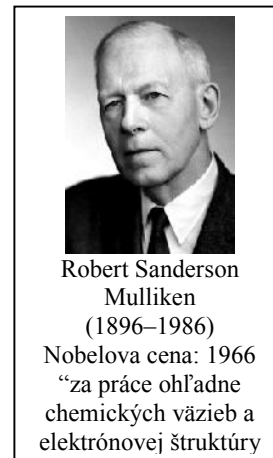
2. Podľa Mullikena je elektronegativita daná priemerom dodanej a uvoľnenej energie v procese tvorby iónov, teda

$$\chi_M = (E_{\text{ion}} - E_{\text{eg}}) / 2 \text{ [eV]}$$

Komentár. 1. Malá hodnota elektronegativity znamená, že atóm ochotne uvoľňuje svoje valenčné elektróny v prospech atómu s väčšou elektronegativitou. Najmenšiu hodnotu elektronegativity majú alkalické kovy a najväčšiu halogény. Pre porovnanie: $\chi_M(\text{Na}) = 1,30$ eV a $\chi_M(\text{Cl}) = 8,71$ eV.

2. Mullikenove a Paulingove elektronegativity sú v približnom vzťahu $\chi_M(A) = 3,15 \chi_p(A)$.

3. Elektronegativita prejavuje periodicitu – opakovanie miním a maxím v závislosti od protónového čísla prvku (obr. 3.2).



Obr. 3.2. Periodicita Mullikenových a Paulingových elektronegativít prvkov.

Hlavné znaky atómov v zlúčenom stave sú nasledovné.

1. Efektívny náboj vyjadruje skutočnosť, že atóm v zlúčenom stave má zmenšený alebo zväčšený záporný náboj elektrónového obalu podľa toho, či väzbovému partnerovi s vyššou elektronegativitou elektróny čiastočne poskytol, alebo od partnera s menšou elektronegativitou ich prijal. Vyjadruje sa v násobkoch elementárneho náboja (e), pričom hodnoty môžu byť záporne aj kladné. Bližšie neurčená hodnota sa vyjadří symbolom δ^- alebo δ^+ .

2. Oxidačné číslo vyjadruje výsledok myšlieného procesu pri ktorom zdieľané valenčné elektróny sú **úplne** priradené väzbovému partnerovi s väčšou elektronegativitou. Vyjadruje sa v násobkoch elementárneho náboja (e) a značí rímskou číslicou vpravo hore pri symbole prvku. Hodnoty sa pohybujú od $-IV$ do $VIII$.

Oxidačné čísla tvoria základ názvoslovnia anorganických látok. Priradujú sa podľa nasledovných pravidiel.

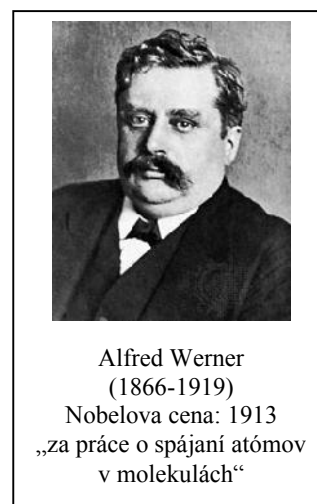
1. Atóm prvku v nezlučenom stave alebo v jednoduchých látkach má oxidačné číslo rovné nule (napr. Na^0 , N^0_2 , P^0_4 , C^0).
2. Atóm vodíka v zlúčeninách s nekovmi alebo polokovmi má oxidačné číslo $+I$ (napr. v PH_3 , HCl , GeH_4 , N_2H_4). V zlúčeninách s veľmi málo elektronegatívnymi atómami kovov je oxidačné číslo vodíka $-I$ (napr. v hydridoch LiH , CaH_2).
3. Atóm kyslíka má v zlúčeninách zvyčajne oxidačné číslo $-II$ (napr. v H_2O , SO_4^{2-}). Výnimkou je väzba s fluórom v $O^{II}F_2$ a prípad navzájom viazaných atómov kyslíka v peroxidoch $(O_2)^{-II}$, superoxidoch $(O_2)^{-I}$ a ozonidoch $(O_3)^{-I}$.
4. Oxidačné číslo jednoatómového iónu sa rovná jeho nábojovému číslu – náboju v jednotkách e (napr. K^+ má K^I , Ce^{4+} má Ce^{IV}).
5. V zlúčeninách neobsahujúcich vodík a kyslík sa oxidačné čísla priradujú podľa elektronegativity zúčastnených atómov: $B^{III}F^{-I}_3$, $K^I N^V O^{-II}_3$, $(N^{-III} H^I_4)_2 S^{VI} O^{-II}_4$, a pod.
6. Pri tvorbe koordinačnej zlúčeniny sa spravidla nemení oxidačné číslo ani centrálného atómu, ani ligandov, napr. $[Fe^{II}(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$.

Komentár. 1. V prípade organických molekúl by vyšli oxidačné čísla atómov prvkov necelistvé, a preto sa nepriradujú, napr. v C_3H_8 .

2. V prípade väzby atómov rovnakého druhu sa vyjadruje oxidačné číslo celej viacatómovej skupiny, napr. $H^I(N_3)^{-I}$ v azoimide, $Na^I_2(S_5)^{-II}$, v pentasulfide sodnom, $K^I_2(S_2)^{IV}(O^{-II})_3$ v tiosírane draselnom.

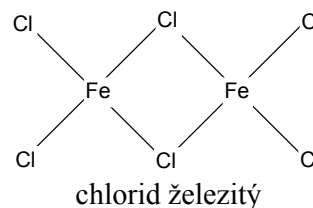
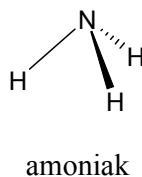
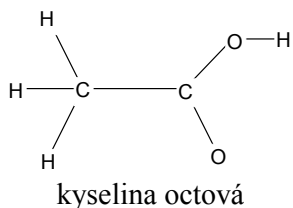
Chemický vzorec vyjadruje zloženie chemických látok (zastúpenie atómov v chemickej látke), prípadne i chemickú stavbu (štruktúru) látky. K chemickým vzorcom patria stechiometrický vzorec, molekulový vzorec, funkčný vzorec, štruktúrny vzorec, elektrónový štruktúrny vzorec, koordinačno-substančný vzorec a i.

- Stechiometrický vzorec (empirický vzorec) zlúčeniny vyjadruje pomer, v akom sú zastúpené atómy v zlúčenine. Získava sa ako výsledok kvantitatívnej chemickej analýzy. Stechiometrický vzorec je napr. HO , CH , CH_2 , P_2O_5 , $NaCl$, SiO_2 , CH_2O a pod.
- Molekulový vzorec vyjadruje skutočný pomer atómov v molekule. Používa sa na vyjadrenie zloženia látok s molekulovou štruktúrou, napr. H_2O_2 , C_6H_6 , C_2H_4 , P_4O_{10} , a pod. Viaceré zlúčeniny môžu mať rovnaký stechiometrický, no rôzny molekulový vzorec, napr. formaldehyd – CH_2O , kyselina octová – $C_2H_4O_2$ a glukóza – $C_6H_{12}O_6$.
- Funkčný vzorec vyjadruje zloženie častice z istého počtu funkčných skupín (charakteristického zoskupenia atómov) viazaných v určitom poradí. Funkčné skupiny sú napr. metyl – CH_3 , hydroxyl – OH , karboxyl – $COOH$, fenyl – C_6H_5 , amín – NH_2 a pod. Pomocou funkčného vzorca zapíšeme anilín ako $C_6H_5NH_2$, kyselinu octovú ako CH_3COOH , peroxidisíranový anión ako $SO_3O_2SO_3^{2-}$ a zelenú skalicu ako $[Fe(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$.



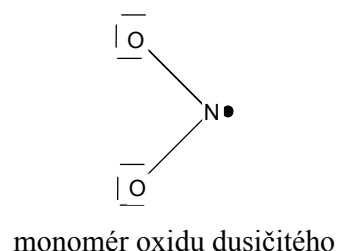
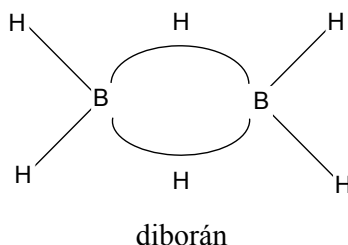
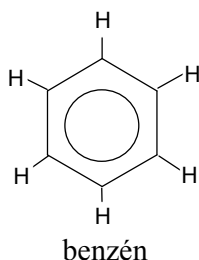
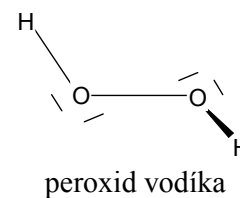
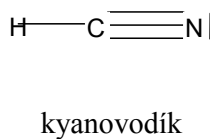
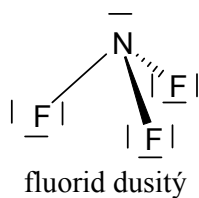
Pojem štruktúra chemickej látky vyjadruje priestorové usporiadanie atómov alebo funkčných skupín v chemickej látke. Štruktúrny vzorec vyjadruje chemickú stavbu molekuly z atómov

pričom spojnicami sa vyjadrujú priamo viazané atómy. Priestorové vzťahy sa zakresľujú do roviny papiera kónusmi (ku nám, alebo od nás). Napr.



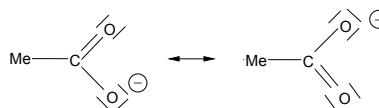
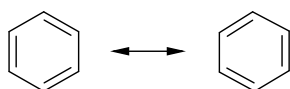
Elektrónový štruktúrny vzorec popri rozmiestnení atómov v priestore vyjadruje rozdelenie valenčných elektrónov na väzbové elektrónové páry, voľné elektrónové páry a prípadne nespárené elektróny.

- Väzbový elektrónový pár sa vyjadruje čiarkou medzi zúčastnenými atómami (dvoma- a troma- pri viacnásobnej väzbe),
- voľný elektrónový pár sa vyjadří čiarkou popri svojom atóme,
- nespárený elektrón bodkou,
- v prípade tvorby viaccentrových väzieb (keď elektrónový pár zdieľajú viac ako dva atómy) sa táto skutočnosť vyjadruje oblúkom,
- v prípade aromatických jadier kolieskom.



Komentár. 1. Elektrónový štruktúrny vzorec nepoužívame tam, kde nie je odôvodnenie prítomnosti lokalizovaných elektrónových párov, napr. v dikyslíku – O₂. Dokonalejšie vyjadrenie elektrónovej štruktúry molekúl dáva teória molekulových orbitálov.

2. Pri aromatických zlúčeninách je koncepcia lokalizovaných väzieb nevhodná. Napr. v molekule benzénu nevystačíme s jedným Kékuleho vzorcom (6σ- a 3π-väzby), ale treba uvažovať tzv. *rezonanciu* aspoň dvoch Kékuleho vzorcov (prípadne ďalších Dewarových štruktúr)



Analogický problém nastane napr. pri opise karboxylátov. Problém výberu najvhodnejšieho elektrónového štruktúrneho vzorca, ako aj umelo zavedený pojem rezonancie odpadnú, ak sa používa univerzálnejšia teória molekulových orbitálov. (Rezonancia nie je fyzikálne prebiehajúci dej, ale matematický opis nedokonale vyjadreného referenčného stavu.)

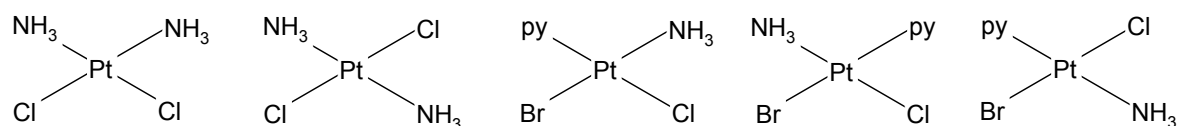
Koordinačno-substančný vzorec (Niggliho vzorec) pre tuhé látky vyjadruje obklopenie atómov (iónov) susednými partnermi v tvare zlomku. Napr. fluorid vápenatý sa zapisuje $\{\text{CaF}_{8/4}\}$, pretože každý kation Ca^{2+} je obklopený ôsmimi aniónmi F^- a každý ión F^- štyrmi iónmi Ca^{2+} . Výsledok zlomku v podobe racionálnych čísiel dáva stechiometrický vzorec, teda v uvedenom prípade CaF_2 .

Izoméria je jav existencie látky rovnakého zloženia ale rôznej štruktúry a tým iných vlastností.

Komentár. 1. Izoméry sú zlúčeniny s rovnakým chemickým zložením, ale rozdielnou geometrickou alebo elektrónovou štruktúrou. Napr. *n*-bután – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ a *i*-bután – $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ sú izomémi.

2. Izoméry možno izolovať ako chemické jedince.

3. Jednotlivé izoméry sa môžu výrazne odlišovať vo svojich fyzikálnych, chemických a biologických vlastnostiach. Napr. *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ je anti-kancerogénna látka (tzv. “*cisplatina*”) zatiaľ čo jeho *trans*-izomér je kancerogénne inaktívny a toxický (obr. 3.3).



Obr. 3.3. Geometrické izoméry “štvorcových” komplexov: *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, a tri izoméry $[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{BrClpy}]$.

Základné triedenie izomérie pri koordinačných zlúčeninách je:

- stereoizoméria, pri rovnakom počte atómov a rovnakých väzbách sa izoméry líšia vzájomnou pozíciou (orientáciou) väzieb a atómových skupín
 - geometrická izoméria (*cis/trans*, *mer/fac*),
 - optická izoméria (neprekrývajúce sa zrkadlové obrazy enantiomérov),
- štruktúrna izoméria, keď sa izoméry líšia chemickými väzbami
 - koordinačná izoméria (zamenené centrálné atómy, napr. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ a $[\text{Co}(\text{CN})_6][\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$),
 - ionizačná izoméria, hydrátová resp. solvátová izoméria (zámena liganda a nekoordinovanej častice, napr. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Br}]\text{NO}_2$ a $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2]\text{Br}$),
 - väzbová („linkage“) izoméria (väzba rôznym donorovým atómom, napr. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ s ligandom $-\text{ONO}$ a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ s ligandom $-\text{NO}_2$),
 - polymerizačná izoméria pri rovnakom stechiometrickom vzorci (napr. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ a $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$),
 - ligandová izoméria (ligand má viac izomérnych foriem, napr. $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, a $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$),
- osobitné, nové druhy izomérie (koligandová, mostíková, distorzná).

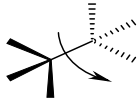
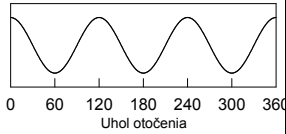
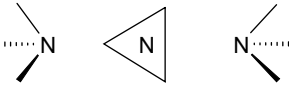
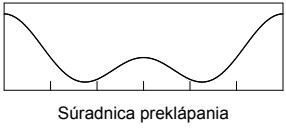
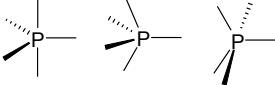

Tautoméria je jav existencie niektorých látok vo viacerých štruktúrnych formách – *tautoméroch*, ktoré sú zvyčajne vo vzájomnej rovnováhe. Tautoméry sa nedajú chemicky izolovať. Napr. pre kyselinu dusitú a hydroxylamín zapíšeme rovnováhy tautomérov nasledovne



Konforméry sú štruktúrne formy tej istej látky, ktoré sa odlišujú vzájomným otočením funkčných skupín. Napr. molekula etánu má tzv. zabrzdenú konformáciu (je stála) a zaclonenú (je metastabilná) podľa vzájomného natočenia metyl-skupín.

Nerigidne molekuly vykonávajú vnútorné pohyby, pri ktorých sa jedna štruktúrna forma premieňa na inú a naspäť bez asistencie vonkajších vplyvov. Najznámejším prípadom nerigidného správania sa je *inverzia* pyramídálnej štruktúry molekuly NH_3 : molekula koná periodické preklápanie svojej pyramídálnej štruktúry cez prechodný stav rovinného trojuholníka (tab. 3.1). Iným príkladom je prechod molekuly PF_5 od štruktúry trigonálnej bipyramídy k identickej geometrii cez prechodný stav tetragonálnej pyramídy (tzv. *Berryho pseudorotácia*).

Tabuľka 3.1. Niektoré nerigidne molekuly

Druh nerigidity	Príklad	Zmena geometrie	Zmena energie
Rotácia metyl-skupiny	Etán, CH_3CH_3	zaclonený konformér – zabrzdený konformér 	
Inverzia pyramídy	NH_3 , PH_3	pyramída – trojuholník – pyramída 	
Berryho pseudorotácia	PF_5 , $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	trigonálna bipyramída – tetragonálna pyramída – trigonálna bipyramída 	

Pri *tuhých látkach* rozlišujeme:

- Polymorfia je jav existencie látky toho istého zloženia v rôznych kryštalických formách (modifikáciách) v závislosti od vonkajších podmienok (teplota, tlak) – tab. 3.2.
- Alotropická modifikácia je rôzna štruktúrna forma jednoduchej látky. Je to jav polymorfie pri prvkoch (tab. 3.3).

Tabuľka 3.2. Polymorfne modifikácie niektorých zlúčenín

Zlúčenina	Polymorfná modifikácia
ZnS	<i>sfalerit</i> (kubický), <i>wurtzit</i> (hexagonálny)
FeS_2	<i>pyrit</i> (kubický), <i>markazit</i> (hexagonálny)
SiO_2	α, β - <i>kremeň</i> , α, β - <i>tridymit</i> , α, β - <i>kristobalit</i> (<i>crystobalit</i>)
Al_2O_3	α - Al_2O_3 (<i>korund</i>), γ - Al_2O_3
$\text{Al}(\text{OH})_3$	α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (<i>bayerit</i>), γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (<i>gibbsit</i> , tiež <i>hydrargilit</i>)
$\text{AlO}(\text{OH})$	α - $\text{AlO}(\text{OH})$ (<i>diaspór</i>), γ - $\text{AlO}(\text{OH})$ (<i>böhmit</i>)
BN	hexagonálny, kubický

Tabuľka 3.3. Niektoré alotropické modifikácie nekovov a polokovov

Prvok	Alotropické modifikácie	Zloženie	Štruktúra, základná bunka
B	tetragonálny α -B	$B_{50}=4B_{12} + 2B$	3D, T50(typ A_g), najčastejší
	rombický α -B	spájané B_{12} ikozaédre	3D, R12, metastabilný
	rombický β -B	spájané B_{12} ikozaédre	3D, R105, najstálejší
	amorfný B	B_n	amorfný
C	diamant	spájané tetraédre	3D, kubická (A4)
	grafit	šesťuholníkové vrstvy	2D, hexagonálna (A9)
	fullerén	molekuly C_{60}	0D
P	biely	<i>tetrahedro</i> - P_4	0D
	čierny	vrstvy	2D, (A17)
	červený (amorfný)	P_n	amorfný
As	žltý	<i>tetrahedro</i> - As_4	0D
	sivý	vrstvy	2D, ortorombická (A7)
Sb	žltý	<i>tetrahedro</i> - Sb_4	0D
	sivý	vrstvy	2D
O	dikyslík α - O_2	molekuly O_2	0D
	dikyslík β - O_2	molekuly O_2	0D
	ozón	<i>triangulo</i> - O_3	0D
S	α -S	<i>cyklo</i> - S_8	0D, ortorombická
	β -S	<i>cyklo</i> - S_8	0D, monoklinická
	plastická síra	<i>katena</i> - S_n	1D
	sírny kvet	S_n	amorfný
Se	červený α -Se	<i>cyklo</i> - Se_8	0D, monoklinická
	červený β -Se	<i>cyklo</i> - Se_8	0D, monoklinická
	červený γ -Se		
	sivý selén	<i>katena</i> - Se_n	1D, reťazce
	čierny selén	Se_n	amorfná forma
	amorfný červený selén	Se_n	amorfná forma

a) 1D – jednorozmerné reťazce, 2D – dvojrozmerné vrstvy, 3D – trojrozmerný skelet, 0D – molekuly.

Štruktúrne modifikácie tuhej látky sa líšia obsahom vnútornej energie. Preto ich možno navzájom transformovať zmenou stavových podmienok (zmenou teploty a tlaku). Vyjadrením existencie alebo koexistencie fáz tuhej látky sú fázové diagramy typu $p = f(T)$. Premena fáz tuhej látky môže byť vratná (*enantiomorfná*), alebo nevratná (*monotropná*) – tab. 3.4 a 3.5.

Tabuľka 3.4. Fázové premeny alotropov niektorých kovov s vyznačením štruktúrneho typu

Cr	α -Cr(A2) $\xleftarrow{2113\text{ K}}$ β -Cr(A1)
Mn	α -Mn(A12) $\xleftarrow{1015\text{ K}}$ β -Mn(A13) $\xleftarrow{1464\text{ K}}$ δ -Mn Metastabilná forma γ -Mn (A6) existuje pod teplotou 523 K
Fe	α -Fe(A2) $\xleftarrow{1173\text{ K}}$ γ -Fe(A1) $\xleftarrow{1673\text{ K}}$ δ -Fe(A2) Pri $T_C = 1041\text{ K}$ stráca železo feromagnetické vlastnosti a v intervale 768 až 906 °C sa označuje ako β -Fe, ktoré sa však od α -Fe štruktúrne neodlišuje
Co	α -Co(A1) $\xleftarrow{663\text{ K}}$ β -Co(A3) Kobalt má feromagnetické vlastnosti, ktoré stráca pri Curieovej teplote $T_C = 1379$
Sn	α -Sn(A4, sivý) $\xleftarrow{287\text{ K}}$ β -Sn(A5, biely) Sivý cín sa drobí a predmety z neho sa podchladením rozpadávajú – tzv. <i>cínový mor</i> .

Tabuľka 3.5.

Druh	Príklad
premena alotropov	<i>enantiomorfna</i> (vratná) premena S(ortorombická) \leftrightarrow S(monoklinická) α -Sn(sivý) \leftrightarrow β -Sn(biely)
	<i>monotropna</i> (nevratná) premena P(biely) \rightarrow P(červený, amorfný) β -C(grafit, hexagonálny) \rightarrow α -C(diamant, kubický)
premena polymorfov	SiO ₂ (kremeň) \leftrightarrow SiO ₂ (tridymit) \leftrightarrow SiO ₂ (cristobalit) HgI ₂ (červený, tetragonálny) \leftrightarrow HgI ₂ (žltý, ortorombický)

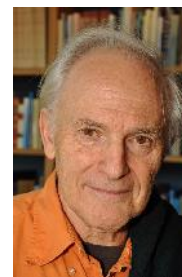
Izomorfia je schopnosť látok podobnej chemickej štruktúry vytvárať kryštály takmer zhodného tvaru, ktoré patria do rovnakej kryštalografickej sústavy.

Komentár. 1. Ako príklad izomorfných látok možno uviesť MgSO₄.7H₂O, ZnSO₄.7H₂O, FeSO₄.7H₂O a MnSO₄.7H₂O alebo MgCO₃, FeCO₃, MnCO₃ a ZnCO₃.

2. Charakteristickou vlastnosťou izomorfných látok je schopnosť vytvárať zmesové kryštály, v ktorých sa jednotlivé zložky zastupujú takmer v ľubovoľných pomeroch. Podmienkou pre tvorbu zmesových kryštálov je, aby rozdiel v polomeroch zastupujúcich sa iónov nebol väčší než 15 % polomeru menšieho z nich. Napr. izomorfné kamence KAl(SO₄)₂.12H₂O a KCr(SO₄)₂.12H₂O vytvárajú zmesové kryštály zloženia K(Al,Cr)(SO₄)₂.12H₂O, v ktorých môže byť pomer Al³⁺ : Cr³⁺ síce ľubovoľný, ale súčet Al³⁺ + Cr³⁺ vyhovuje vždy stechiometrickému vzorcu KM^{III}(SO₄)₂.12H₂O.

3. Izomorfia súvisí najmä s dostatočne blízkymi rozmermi základnej bunky a s podobnosťou v súdržných silách medzi stavebnými časticami. Napr. uhličitan horečnatý MgCO₃ tvorí zmesové kryštály s uhličitanom železnatým FeCO₃, netvorí ich však už s vápencom CaCO₃, a to pre príliš veľký rozdiel v polomeroch iónov Mg²⁺ a Ca²⁺ (52 %), aj keď chemická podobnosť uhličitanu horečnatého a vápenatého je väčšia.

4. Na druhej strane hoci vápenec je izoštruktúrny s dusičnanom sodným NaNO₃, netvorí s ním zmesové kryštály, pretože nejde o látky chemicky príbuzné. V takýchto prípadoch hovoríme o *izotypii*.



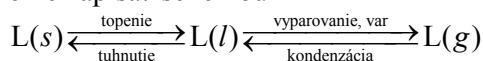
Harold Walter Kroto
(1939)

Nobelova cena: 1996
(spolu s R. Curl a R.
Smalley) „za objav
fullerénov“

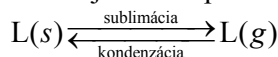
4 Voda a skupenské stavy

Pojmy: skupenské zmeny, plyn, ideálny plyn, stavová rovnica ideálneho plynu, plynová konštanta, reálny plyn, molový zlomok, parciálny tlak, parciálny objem, Daltonov zákon, Amagatov zákon, kvapalina, povrchové napätie, povrchová energia, viskozita, dynamický koeficient viskozity, tlak nasýtenej pary, roztok, zloženie roztokov, koncentrácia, hmotnostný zlomok, molalita, ideálny roztok, Raoultov zákon, aktivita rozpúšťadla, Henryho zákon, Henryho konštanta, ideálne zriedený roztok, aktivita rozpustenej látky, tuhá látka, anizotropia, kryštál, kryštalová štruktúra, koordinačné číslo, kryštalová mriežka, uzly kryštalovej mriežky, základná bunka, kryštalografická sústava, kubická plošne centrovaná mriežka, kubická priestorovo centrovaná mriežka, hexagonálna najtesnejšia mriežka, smektická fáza, nematická fáza, sklo, plazma.

Zohrievaním sa voda mení na vodnú paru (*vyparovanie*), čo registrujeme obláčikom pary nad kvapalinou. Pri istej teplote a tlaku vyparovanie prebieha v celom objeme kvapaliny (*var*). Var registrujeme masívnym únikom vodnej pary v podobe bublín. Pri ochladení vodnej pary pod kritickú teplotu sa para mení na kvapalnú vodu (*kondenzácia*). Ochladzovaním sa voda mení na ľad (tuhnutie, kryštalizácia) a zohrievaním sa ľad mení na kvapalnú vodu (*topenie*). Skupenské premeny medzi tuhou látkou (*s* – *solidus*), kvapalinou (*l* – *liquidus*) a plynom (*g* – *gaseus*) môžeme zapísať schémou



Niektoré tuhé látky môžu prechádzať z tuhého stavu priamo do plynného bez predchádzajúceho topenia (*sublimácia*).



Takými sú napr. ľad, chlorid amónny, jód a oxid fosforečný.

Komentár. Konštatujeme, že dej vyparovanie (var) \leftrightarrow kondenzácia je *vratný dej* (reverzibilný) pretože stav kvapaliny na konci cyklu je zhodný s počiatočným stavom. Dej tuhnutie \leftrightarrow topenie je takisto vratný dej. Naproti tomu, zapálením drevo zhorí na plyny a popol a konštatujeme, že horenie je *nevratný dej* (ireverzibilný), keďže jeho priebeh sa nedá obrátiť. Podobne, reakcia vody s kovovým sodíkom za vývoja vodíka je nevratný dej.

Plyn (*g*) sa vyznačuje voľnosťou pohybu častíc, ktoré ho tvoria.

Komentár. 1. Vzájomné pôsobenie medzi časticami plynu je slabé, a tak sa častice pohybujú celkom neusporiadane. Tým je podmienené, že plyny takmer bez odporu menia svoj tvar a sú veľmi ľahko stlačiteľné.

2. Plyny úplne vyplňajú objem nádoby, v ktorej sú uzavreté. Ich častice pri svojom pohybe narážajú na steny nádoby silou, ktorá sa prejavuje ako tlak plynu v uzavretej nádobe.

3. *Kinetická teória plynov* objasňuje makroskopicky pozorovateľné vlastnosti plynu na základe modelu rovnakých častíc správajúcich sa ako pružné gule. Tieto častice sú v ustavičnom neusporiadanom pohybe, ktorého kinetická energia je mierou teploty. Pri postupnom pohybe sa častice navzájom zrážajú a tým menia svoje rýchlosti (veľkosť aj smer), takže hovoríme o určitom rozdelení rýchlostí v_1, v_2, v_3, \dots . Stredná kvadratická rýchlosť je zavedená ako odmocnina zo strednej hodnoty štvorca rýchlosti častíc, teda $\bar{v} = \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{3RT/M_r}$. Napr. pre molekuly O_2 pri teplote $T = 273,15 \text{ K}$ ($\theta = 0 \text{ }^\circ\text{C}$) dostaneme $\bar{v} = 461 \text{ m s}^{-1}$ a pre molekuly H_2O pri $T = 373,15$ ($\theta = 100 \text{ }^\circ\text{C}$) je $\bar{v} = 719 \text{ m s}^{-1}$, čo je značná rýchlosť.

4 Stav plynu je určený tromi stavovými veličinami, ktoré sú vo vzájomnom vzťahu podľa stavovej rovnice $V = f(p, T)$.

Ideálny plyn je plyn v ktorom vzájomné pôsobenie molekúl a ich vlastný objem možno zanedbať. Stavová rovnica pre ideálny plyn má tvar

$$pV = nRT$$

kde n – látkové množstvo, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ je molová plynová konštanta.

Komentár. 1. Skutočné (reálne) plyny sa tomuto limitnému stavu približujú pri zvyšovaní teploty a znižovaní tlaku.

2. Výraz pV má rozmer energie [J] a pV/n je molová objemová energia [J mol^{-1}]. Preto R vyjadruje prírastok molovej objemovej energie na stupeň teploty.

3. Zo stavovej rovnice ideálneho plynu možno vyvodit' iné plynové zákony, ktoré boli empiricky zistené skôr. Sú to:

- Boyleov-Mariottov zákon, $pV = \text{const}$; [T, n], kde [T, n] je konštantná teplota a látkové množstvo, takže konštanta je $\text{const} = nRT$,
- Gay-Lussacov zákon, $V = T \text{ const}$; [p, n], takže konštanta je $\text{const} = nR/p$,
- Charlesov zákon, $p/T = \text{const}$; [V, n], kde konštanta je $\text{const} = nR/V$,
- Avogadrov zákon, $n = \text{const}$; [V, p, T], takže rovnaké objemy rôznych plynov, nachádzajúce sa pri rovnakej teplote a tlaku, obsahujú rovnaké látkové množstvá, a tak aj rovnaký počet molekúl.

4. Z Gay-Lussacovho zákona vyplýva, že pri tzv. normálnych podmienkach, keď je teplota plynu $T_0 = 273,15 \text{ K}$ ($\theta_0 = 0^\circ \text{ C}$) a tlak plynu $p_0 = 101\,325 \text{ Pa}$ (1 atmosféra), potom jeho molový objem je $V_m = RT_0/p_0 = 0,224 \text{ m}^3$, teda 22,4 l.

Reálny plyn zohľadňuje vlastný objem molekúl a medzimolekulové silové pôsobenie (interakcie).

Komentár. 1. Reálny plyn sa opisuje viacerými druhmi stavových rovníc, z ktorých najznámejšia je *van der Waalsova rovnica*

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

Koeficienty a, b , ktoré nezávisia od teploty, možno nájsť pre jednotlivé plyny v chemických tabuľkách (napr. pre CO_2 $a = 0,364 \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$, $b = 42,67 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$).

2. Najvýraznejšou vlastnosťou reálneho plynu je priebeh izotermy $p = f(V)$ [T], ktorý sa markantne odlišuje od správania ideálneho plynu (hyperbola) najmä pri nízkych teplotách a vysokých tlakoch.

Pre *zmesi plynov* definujeme:

- Molový zlomok, $x(B)$ [–], je podiel látkového množstva zložky B k celkovému látkovému množstvu v sústave

$$x(B) = \frac{n(B)}{\sum_i n_i}$$

- Parciálny tlak, p_i [Pa], plynu je tlak, ktorý by príslušná zložka zmesi plynu nadobudla, keby sa nachádzala samotná v celom objeme zmesi pri tej istej teplote

$$p(B) = \frac{n(B)}{\sum_i n_i} p = x(B)p$$

- Parciálny objem, V_i [m^3], plynu je objem, ktorý by príslušná zložka zmesi plynu nadobudla, keby sa nachádzala pri tej istej teplote a tlaku samotná

$$V(B) = \frac{n(B)}{\sum_i n_i} V = x(B)V$$

Objemový zlomok $\varphi(B) = V(B)/V$ plynu B v zmesi sa rovná jeho molovému zlomku $x(B) = n(B)/n$.

- **Daltonov zákon** vyjadruje, že súčet parciálnych tlakov všetkých zložiek plynnej zmesi sa rovná celkovému tlaku zmesi

$$p = p_1 + p_2 + \dots = \sum_i p_i$$

- **Amagatov zákon** hovorí, že súčet parciálnych objemov sa rovná celkovému objemu plynnej zmesi

$$V = V_1 + V_2 + \dots = \sum_i V_i$$

Kvapalina sa vyznačuje pohyblivosťou jej konštituentov (atómov, molekúl, iónov), ktoré neobsadzujú pevne vymedzené polohy v priestore.

Komentár. 1. V kvapaline sa uplatňujú súdržné sily, dostatočné na vytváranie určitých štruktúrnych jednotiek. Častice kvapalín vytvárajú malé zoskupenia, v ktorých sú pravidelne usporiadané na spôsob kryštálových štruktúr. Tieto *cybotaktické skupiny* existujú len krátko, pričom jedny sa utvárajú a iné zanikajú.

2. Kvapalina nezachováva tvar (je tekutá), zachováva však svoj objem pri danej teplote a tlaku.

3. Kvapalina je účinkom vonkajšieho tlaku stlačiteľná, avšak pomerne v malom rozsahu. Kvapaliny sú izotropné látky.

4. Významnou vlastnosťou kvapaliny je jej povrch na ktorom sú vlastnosti kvapaliny iné, než vo vnútri jej objemu. S tým súvisia mnohé povrchové javy (napr. *kalipárna elevácia* a *kapilárna depresia*).

5. Častice vo vnútri kvapaliny sú obklopené rovnomerne inými časticami, takže na ne pôsobia zo všetkých strán rovnaké sily. Naproti tomu molekuly pri povrchu kvapaliny sú pod účinkom síl len z jednej strany, a preto sú vťahované do vnútra objemu kvapaliny. V dôsledku toho sa kvapalina usiluje zaujať guľovitý tvar. Kvapaliny sa správajú tak, ako by ich povrch bol pokrytý tenkou pružnou vrstvou, ktorá sa usiluje stiahnuť povrch kvapaliny na najmenšiu plochu.

V povrchovej vrstve kvapaliny pôsobia:

- **Povrchové napätie**, γ [$\text{N m}^{-1} = \text{kg s}^{-2}$], je sila pôsobiaca kolmo na jednotkovú dĺžku mysleného rezu povrchom

$$\gamma = d\vec{F} / d\vec{l}$$

- **Povrchová energia**, σ [$\text{J m}^{-2} = \text{kg s}^{-2}$], je práca potrebná na zväčšenie povrchu o plošnú jednotku.

Komentár. Obe veličiny sa číselne i rozmerovo rovnajú. Celková povrchová práca je $dw = \sigma \cdot dS$ [J]. Povrchové napätie závisí od teploty, ako aj od kvality styčného prostredia, ktorým je zvyčajne vzduch. Napr., $\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 0,073$ a $\gamma(\text{Hg}) = 0,472$ (v jednotkách Nm^{-1} pri $T = 293 \text{ K}$).

Viskozita je vnútorné trenie kvapaliny.

Komentár. 1. Súvisí s tým, že v prúdiacej kvapaline sa prejavujú sily, ktoré pôsobia proti tomu, aby sa jej vrstvy pohybovali rôznymi rýchlosťami. Navonok túto vlastnosť vnímame ako „sirupovitost“ alebo „tekutosť“ kvapaliny. Napr. glycerol a med sú viskózne, „sirupovité“ kvapaliny, na rozdiel od vody a acetónu.

2. Na stykovej ploche dvoch vrstiev rôznej rýchlosti vzniká dotyčnicové (tangenciálne) napätie τ , teda sila pôsobiaca na jednotkovú plochu. Toto napätie je priamo úmerné gradientu rýchlosti dv/dy , kde dv značí rozdiel rýchlostí medzi dvoma vrstvami vzdialenými o úsek dy .

Dynamický koeficient viskozity (dynamická viskozita), η [Pas – pascalsekunda], je koeficient úmernosti medzi gradientom rýchlosti a tangenciálnym napätím

$$\tau = \eta (dv/dy)$$

Dynamická viskozita kvapalín je tabelovaná v chemických tabuľkách. Napr. $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 1,005$ mPas, $\eta(\text{dietyléter}) = 0,243$ mPas, $\eta(\text{H}_2\text{SO}_4) = 25,4$ mPas.

Príklad: Meraním sa zistili nasledovné hodnoty dynamickej viskozity vody (pri atmosférickom tlaku $p = 101325$ Pa)

$\theta/^\circ\text{C}$	0	1	2	3	4	5	6
η/Pas	0,001792	0,001731	0,001674	0,001620	0,001569	0,001520	0,001473
$\theta/^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50	80	100
η/Pas	0,001308	0,001003	0,000798	0,000653	0,000547	0,000355	0,000282

Zostavte z týchto hodnôt grafickú závislosť, identifikujte minimum a maximum.

Mobilita molekúl tvoriacich kvapalinu, napr. vodu spôsobuje, že istý podiel častíc má dostatočne veľkú kinetickú energiu, aby prekonala povrchovú energiu brániacu úletu častíc z kvapaliny. Preto každá kvapalina sa vyparuje. Ak je objem nad kvapalinou uzavretý, vyparené častice sa vracajú do objemu kvapaliny (kondenzujú), avšak časť z nich nad kvapalinou zostáva. Časom sa ustáli rovnováha kvapaliny so svojou parou.

Tlak pary p_A (tiež tlak nasýtenej pary) je tlak, ktorý má para látky A za rovnováhy so svojou kvapalinou.

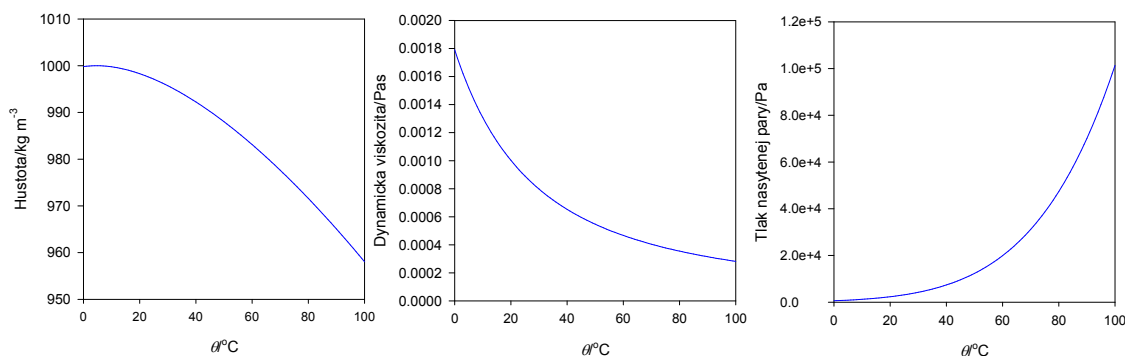
Komentár. 1. Tlak pary s teplotou rastie.

2. Tlak pary vnímame ako „prchavosť“ kvapaliny. Napr. acetón je prchavejšia kvapalina ako voda a táto je zase prchavejšia ako ortuť: $p(\text{H}_2\text{O}) = 4,24$ kPa, $p(\text{Hg}) = 0,36$ Pa pri $T = 303$ K.

Príklad: Meraním sa zistili nasledovné hodnoty tlaku nasýtenej pary vody (pri atmosférickom tlaku $p = 101325$ Pa)

$\theta/^\circ\text{C}$	0	1	2	3	4	5	6
p_A/Pa	611	657	705	757	813	872	935
$\theta/^\circ\text{C}$	10	20	30	40	50	80	100
p_A/Pa	1227	2337	4242	7375	12335	47359	101325

Zostavte z týchto hodnôt grafickú závislosť, identifikujte minimum a maximum. Voda vrie práve pri $\theta = 100$ °C, keď sa tlak nasýtenej pary vody vyrovná atmosférickému tlaku.



Obr. 4.1. Vlastnosti kvapalnej vody.

Roztok je homogénna izotropná zmes, zložená aspoň z dvoch chemických látok, ktorých pomer sa môže v určitom rozmedzí plynulo meniť.

Komentár. 1. Z hľadiska skupenstva látok roztoky triedime na plynné, kvapalné a tuhé.

2. Kvapalná látka, ktorá je v porovnaní s ostatnými zložkami roztoku v nadbytku, sa označuje ako rozpúšťadlo (solvent – S). Ostatné zložky roztoku sú rozpustené látky. Pre vodné roztoky sa za rozpúšťadlo vždy považuje voda.

Zloženie roztokov vyjadrujeme týmito veličinami:

a) koncentrácia látkového množstva (skr. koncentrácia)

$$c(L) = \frac{n(L)}{V} \text{ [mol dm}^{-3}\text{]}, V - \text{objem roztoku}$$

b) hmotnostný zlomok

$$w(L) = \frac{m(L)}{m} \text{ [bezrozmerný]}, m - \text{hmotnosť celého roztoku}$$

c) molový zlomok

$$x(L) = \frac{n(L)}{n} \text{ [bezrozmerný]}, n - \text{súčet látkových množstiev všetkých zložiek roztoku}$$

d) objemový zlomok

$$\varphi(L) = \frac{V(L)}{V} \text{ [bezrozmerný]}, V - \text{objem roztoku}$$

e) molalita

$$b(L) = \frac{n(L)}{m(S)} \text{ [mol kg}^{-1}\text{]}, m(S) - \text{hmotnosť rozpúšťadla}$$

Ak do kvapaliny A pridáme rozpustnú neprchavú látku B, potom bude výsledný tlak pary roztoku podmienený iba tlakom pary p_A rozpúšťadla. Rýchlosť ktorou častice A prechádzajú z povrchu do parnej fázy bude úmerná ich počtu na povrchu. Keďže tento počet je úmerný molovému zlomku, potom zapíšeme \bar{v} (vyparovanie) = $\bar{k}x_A$. Naproti tomu rýchlosť kondenzácie molekúl bude úmerná koncentrácii častíc v plynnej fáze a keďže táto je úmerná ich parciálnemu tlaku, potom \bar{v} (kondenzácia) = $\bar{k}p_A$. Za rovnováhy sa obe rýchlosti rovnajú, takže platí $\bar{v} = \bar{k}x_A = \bar{k}p_A = \bar{v}$. Podiel rýchlostných konštánt jednoducho vyjadríme z limitného prípadu, keď máme čistú kvapalinu. V nej je molový zlomok jednotkový, $x_A = 1$, a tak $p_A^* = \bar{k} / \bar{k}$. Hviezdičkou sme označili tlak pary čistej zložky A (kvapaliny). Nakoniec dostaneme matematický zápis Raoultovho zákona $p_A = p_A^* x_A$, ktorý hovorí, že tlak pary zložky roztoku je úmerný jej molovému zlomku; smernicou úmernosti je tlak pary čistej zložky.

Ideálny roztok je taký roztok, ktorý sa riadi Raoultovým zákonom

$$\Delta p = p_S^* - p_S = p_S^* x_L$$

(zníženie tlaku pary rozpúšťadla S je úmerné molovému zlomku rozpustenej látky L).

Komentár. Pojem ideálny roztok je určitá abstrakcia, keďže reálne roztoky sa od uvedeného ideálneho správania môžu značne odchyľovať (obr. 4.2).

2. Pri väčšine kvapalných roztokov sa pozorujú odchýlky od Raoultovho zákona. Pri kladných odchýlkach je tlak pary vyšší než hodnota vypočítaná pre ideálny roztok. Tento jav sa pripisuje tomu, že súdržné sily medzi rovnakými molekulami sú silnejšie než súdržné sily medzi molekulami rôzneho druhu. V tomto prípade sa pri zmiešavaní prejavuje náznak obmedzenej miešateľnosti kvapalín spojený s objemovou dilatáciou (roztlačnosťou) a s pohlcovaním tepla.

3. Pri záporných odchýlkach je tlak pary menší než v prípade ideálneho roztoku. Je to dôsledok situácie, keď príťažlivé sily medzi nerovnakými časticami v roztoku sú väčšie než sily medzi rovnakými časticami v čistých kvapalinách. Pri zmiešavaní dochádza k objemovej kontrakcii (zmršťovaniu) a uvoľneniu tepla.

Aktivita rozpúšťadla $a(S)$ sa zavádza ako „efektívny“ molový zlomok umožňujúci aplikáciu Raoultovho zákona aj pre reálne roztoky. Podľa tejto definície molový zlomok sa nahradzuje aktivitou, takže platí

$$a(S) = p_s / p_s^*$$

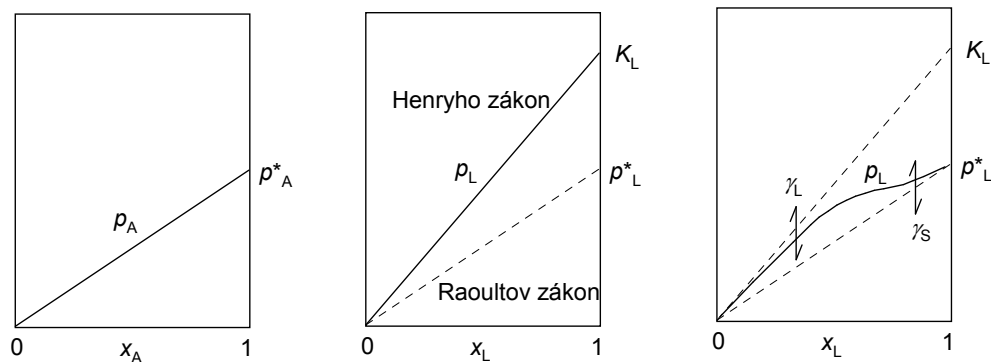
Komentár. 1. Aktivita rozpúšťadla sa dá experimentálne stanoviť meraním tlaku pary rozpúšťadla.

2. Rozdiel medzi aktivitou a molovým zlomkom sa vyjadruje prostredníctvom aktivitného koeficienta γ , teda

$$a(S) = \gamma(S)x(S)$$

Napr. tlak pary čistej vody sa pri $t = 100\text{ }^\circ\text{C}$ rovná atmosferickému tlaku, teda $p^*(\text{H}_2\text{O}) = 101,325\text{ kPa}$. Meraním sa zistilo, že tlak pary roztoku KNO_3 s koncentráciou $c = 0,5\text{ M}$ pri $100\text{ }^\circ\text{C}$ je $p(\text{H}_2\text{O}) = 99,95\text{ kPa}$. Potom aktivita vody v uvedenom roztoku je $a(\text{H}_2\text{O}) = 99,95/101,325 = 0,986$.

V zriedenom roztoku sú molekuly rozpúšťadla len nepatrne modifikované rozpustenou látkou. Preto sa približne správajú podľa Raoultovho zákona, prípadne Raoultovho zákona modifikovaného aktivitou. Naproti tomu častice rozpustenej látky L sú v naprosto inom okolí ako v prípade čistej látky L. Preto sa rozpustená látka, aj v prípade vysokého zriedenia, správa odlišne oproti svojmu čistému stavu.



Obr. 4.2. Správanie tlaku pár pre ideálny roztok podľa Raoultovho zákona (vľavo), pre ideálne zriedený roztok podľa Henryho zákona (v strede) a pre reálny roztok (vpravo) s vyznačením aktivity.

Henryho zákon je empiricky zistený vzťah, ktorý vyjadruje správanie rozpustnej látky L v značne zriedenom roztoku:

$$p_L = K_L x_L$$

(tlak pary rozpustenej látky je úmerný molovému zlomku tejto látky).

Komentár. 1. Konštanta úmernosti K_L sa nazýva *Henryho konštanta* rozpustnej látky a má rozmer tlaku. Na rozdiel od Raoultovho zákona, $K_L \neq p_L^*$. Napr. vo vode pri $T = 298\text{ K}$ sú Henryho konštanty $K(\text{CO}_2) = 0,167\text{ GPa}$ a $K(\text{O}_2) = 4,40\text{ GPa}$.

Ideálne zriedený roztok je taký roztok rozpustnej látky, ktorý sa riadi podľa Henryho zákona.

Aktivita rozpustenej látky $a(L)$ sa zavádza ako „efektívny“ molový zlomok umožňujúci aplikáciu Henryho zákona aj pre reálne roztoky. Podľa tejto definície molový zlomok sa nahradzuje aktivitou, takže platí

$$a(L) = p_L / K_L$$

Komentár. 1. Rozdiel medzi aktivitou a molovým zlomkom sa vyjadruje prostredníctvom aktivitného koeficienta $\gamma(L)$ rozpustenej látky

$$a(L) = \gamma(L)x(L)$$

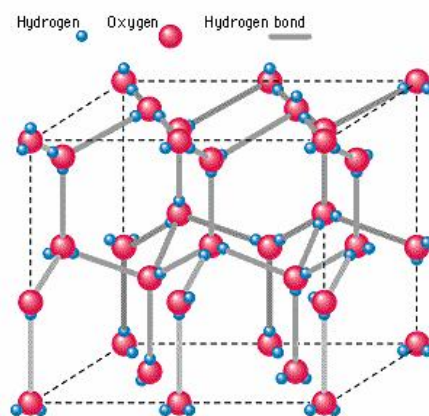
2. Aktivitný koeficient rozpustenej látky sa blíži k jednotke pri dostatočnom zriedení roztoku, teda $\gamma(L) \rightarrow 1$ pri $x(L) \rightarrow 0$. Toto je podstatný rozdiel oproti aktivitnému koeficientu rozpúšťadla, ktorý sa blíži k jednotke keď je rozpúšťadlo v nadbytku, teda $\gamma(S) \rightarrow 1$ pri $x(S) \rightarrow 1$. Toto ozrejmuje obr. 4.2 – vpravo.

Od koncentrácie látkového množstva sa odvádzajú ďalšie veličiny:

- $c_0(L)$ – *počiatočná* koncentrácia reaktantov (produktov) chemickej reakcie,
- $c^\ominus(L)$ – *štandardná* koncentrácia látky (teda koncentrácia za konvenciou dohodnutých podmienkach, čo sa vyjadruje kolieskom); $c^\ominus(L) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$,
- $c_r(L)$ – *relatívna* (pomerná) koncentrácia, $c_r(L) = c(L)/c^\ominus(L)$, ktorá je bezrozmerná,
- $[L]$ – *rovnovážna* koncentrácia (relatívna koncentrácia pri chemickej rovnováhe), ktorá je bezrozmerná,
- $a(L)$ – *aktivita* (efektívna, účinná koncentrácia), $a(L) = \gamma(L) c_r(L)$, ktorá je bezrozmerná; $\gamma(L) \leq 1$ je aktivitný koeficient.

Tuhá látka sa vyznačuje pravidelným usporiadaním stavebných častíc v priestore.

Komentár. 1. Tuhá látka vytvára tzv. kryštalovú štruktúru (obr. 4.3). V nej sa častice nachádzajú v definovaných rovnovážnych polohách, ktoré neopúšťajú. Pritom ale vykonávajú kmitavé pohyby v závislosti od teploty. Tým je podmienená odolnosť tuhých látok oproti zmenám tvaru a oproti zmenám objemu.



Obr. 4.3. Kryštalová štruktúra ľadu.

2. Vlastnosti tuhej látky môžu byť vo všetkých smeroch rovnaké – *izotropná látka*, alebo rozdielne – *anizotropná látka*. Súvisí to s ich vnútornou stavbou. Napr. izotropnou látkou je diamant, anizotropnou grafit. Anizotropia sa prejavuje v optických vlastnostiach (rýchlosť svetla, dvojlom), v elektrických a magnetických vlastnostiach (vedenie elektrického prúdu), v tepelných vlastnostiach (vedenie tepla) a v mechanických vlastnostiach (pružnosť, pevnosť, stlačiteľnosť).

3. Štruktúra tuhej fázy sa často posudzuje ako trojrozmerná (3D) keď sa tvorí priestorový skelet (napr. v diamante), dvojrozmerná (2D) keď sa tvoria vrstvy (napr. v grafitе), jednorozmerná (1D) keď sa tvoria jednorozmerné reťazce (napr. sivý selén), alebo nerozmerná (0D) keď má tuhú látku molekulovú štruktúru (napr. jód). Tento zúžený pohľad zanikne, ak sa na štruktúru tuhej látky pozeráme z odstupu: vždy je to periodicky sa opakujúci motív v trojrozmernom priestore.

4. Stály tvar tuhej látky sa nepovažuje za podstatnú charakteristiku tuhej fázy. Poznáme látky stáleho tvaru, ako napr. sklo, smola, vosk, a pod., ktoré nezaraďujeme k tuhým látkam, pretože nemajú periodicky sa opakujúcu kryštalovú štruktúru. Označujeme ich ako látky *amorfné*, ktoré sú z fyzikálneho hľadiska blízke stavu silne podchladených kvapalín (v dôsledku malej pohyblivosti sa častice nemôžu preorientovať a vytvoriť kryštalovú štruktúru).

Pri zohrievaní tuhej látky sa menia niektoré fyzikálne veličiny. Najzreteľnejšia je tepelná rozťažnosť, ktorá sa prejavuje zmenou dĺžkového rozmeru v niektorom smere a tým aj zmenou objemu. Dodaná tepelná energia sa premieta do zväčšeného kmitavého pohybu atómov a atómových skupín v tuhej látke, ktorý si vynucuje väčší objem. Pri zohrievaní tuhej látky sa menia aj iné fyzikálne vlastnosti, ako je elektrický odpor, magnetická vnímavosť (susceptibilita) a i. Okrem teploty možno v tuhej látke vyvolať zmeny aj účinkom tlaku a rôznych foriem elektromagnetického žiarenia.

Pre tuhé látky definujeme:

- Kryštál je teleso pravidelného geometrického tvaru prislúchajúce tuhej látke.
- Kryštalová štruktúra je vyjadrenie vnútornej stavby kryštálov.
- Koordináčne číslo N_k – počet častíc, ktoré v kryštalovej štruktúre bezprostredne obklopujú určitú časticu.
- Kryštalová mriežka – sústava bodov pravidelne rozmiestnených v priestore.
- Uzly kryštalovej mriežky sú body kryštalovej mriežky, ktoré majú v kryštalovej štruktúre rovnaké okolie.
- Základná bunka (elementárna bunka) je najmenší rovnobežnosten zostrojený z troch vektorov základných translácií ($\vec{a}_0, \vec{b}_0, \vec{c}_0$), ktorými sa množí kryštalová mriežka.
- Kryštalografická sústava – klasifikácia základnej bunky podľa mriežkových konštánt ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) do 7 tried:
 - 1) kocková (kubická)
 - 2) romboedrická (trigonálna)
 - 3) šesťuholníková (hexagonálna)
 - 4) štvorcová (tetragonálna)
 - 5) kosoštvorcová (ortorombická)
 - 6) jednoklonná (monoklinická)
 - 7) trojklonná (triklinická)
- Bravaisove podmienky výberu základnej bunky:
 - 1) základná bunka má takú istú súmernosť, ako celá kryštalová štruktúra;
 - 2) počet pravých uhlov v základnej bunke je maximálny;
 - 3) pri splnení prvých dvoch podmienok objem základnej bunky je minimálny.
- Centrovanosť základnej bunky – výskyt uzlov v základnej bunke:
 - P – primitívna
 - I – priestorovo centrovaná
 - C – bázičky centrovaná,
 - F – plošne centrovaná

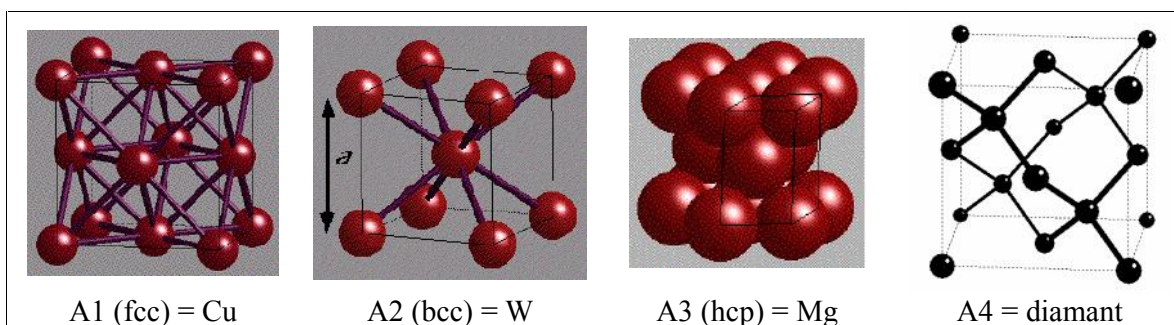
Najbežnejšie základné bunky pri kovoch a nekovoch sú (obr. 4.4):

A1) Kubická plošne centrovaná mriežka (*fcc*) – uložením vrstiev gúľ motívom A-B-C-A-B-C-, $N_k = 12$. Napr. Cu.

A2) Kubická priestorovo centrovaná mriežka (*bcc*), $N_k = 8 + 6$. Napr. W.

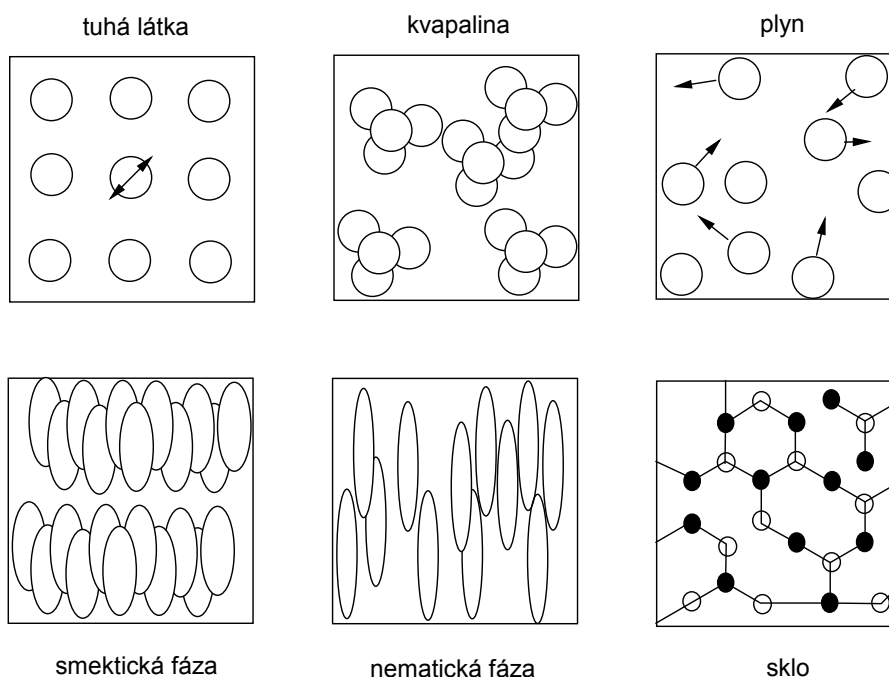
A3) Hexagonálna najtesnejšia mriežka (*hcp*) – uložením vrstiev gúľ motívom A-B-A-B-. $N_k = 12$. Napr. Mg.

A4) Kubická plošne centrovaná s dodatočnými uzlami v každej druhej tetraedrickej dutine. $N_k = 4$. Napr. diamant.



Obr. 4.4. Najbežnejšie kryštálové štruktúry jednoduchých látok.

Na rozmedzí medzi kvapalinou a tuhú látkou poznáme množstvo prechodných (mezomorfných) stavov. V nich sa uplatňujú aj vlastnosti kvapaliny (pohyblivosť, malá súdržnosť), aj vlastnosti tuhej látky (pevná štruktúra v istom smere), ako to ukazuje obr. 4.5.



Obr. 4.5. Usporiadanie častíc v skupenských stavoch.

- Smectická fáza sa uplatňuje medzi molekulami tyčinkovitého tvaru, ktoré sa zoskupujú paralelne do definovaných vrstiev, v každej vrstve to môže byť iným spôsobom.

- Nematická fáza sa vyznačuje orientáciou molekúl tyčinkovitého tvaru v jednom smere. Keďže nemajú dostatočnú bočnú súdržnosť, v smere orientácie majú molekuly voľnosť pohybu.

Komentár. Obe fázy sú príkladom kvapalných kryštálov, ktoré majú veľký praktický význam. Súvisí to s ich štruktúrnou anizotropiou, ktorá sa premieta do anizotropie niektorých fyzikálnych vlastností. Napr., účinkom elektrického poľa sa priesvitná látka s nematickou štruktúrou stáva opticky nehomogénnou, a tak rozptyluje svetlo. Tento jav sa využíva pri konštrukcii displejov (napr. v kalulačkách a v LCD monitoroch, z angl. „liquid-crystal display“).

Sklo je navonok homogénna a izotropná látka, v ktorej sú stavebné častice usporiadané na krátku vzdialenosť, avšak neusporiadané na dlhú vzdialenosť.

Komentár. Zväčša sa jedná o priehľadné anorganické sústavy, napr. oxidové sklá, ktorých základom je kremeň – SiO_2 so štruktúrnymi jednotkami SiO_4 v tvare tetraédra. Sklá vznikajú ochladením príslušnej taveniny tak, aby pri ochladení nevykryštalizovala. Preto sa považujú za podchladené kvapaliny s vysokým stupňom viskozity (viskozita – pozri ďalej). V dôsledku štruktúrnej neusporiadanosti sa v sklách vyskytujú väzby s rôznou dĺžkou, a teda aj pevnosťou. Preto sklá nemajú, na rozdiel od kryštalických tuhých látok, presne definovanú teplotu topenia, ale pri zohrievaní mäknú a plynulo prechádzajú do kvapalného stavu. Z termodynamického hľadiska je sklovitý stav nestabilný, pretože vnútorná energia skla je väčšia ako pri dokonalom usporiadaní v kryštalickom stave. Sklo sa môže udržať v metastabilnom stave po veľmi dlhý čas. Dlhším zohrievaním skla pri teplote mäknutia však vznikajú zárodočné kryštáliky, čo sa označuje ako rozosklenie – *devitrifikácia*. Popri oxidických sklách, najmä kremičitanových, fosforečnanových a boritanových, poznáme aj kovové sklá vznikajúce superrýchlym ochladením taveniny. Tieto sa vyznačujú nezvyčajnými mechanickými vlastnosťami – najmä zvýšenou pevnosťou.

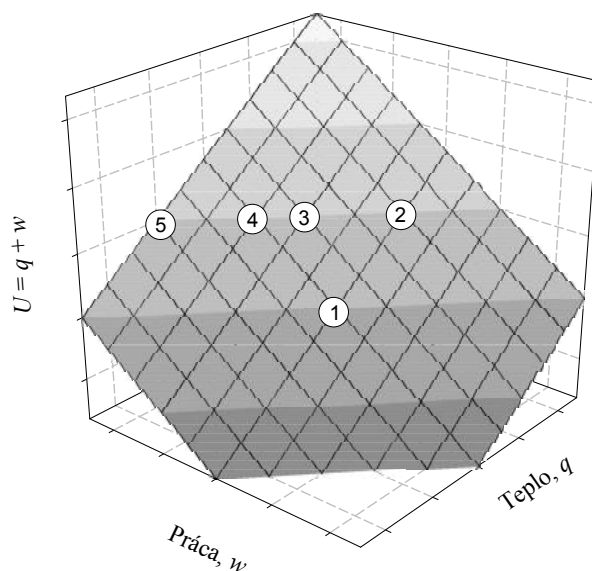
Plazma je 4. skupenstvo látky. V ňom je látka pri veľmi vysokých teplotách alebo elektrických výbojoch silne ionizovaná – atómy sú zbavené časti svojich elektrónových obalov.

V r. 2001 získali Nobelovu cenu za fyziku E.A. Cornell, W. Ketterle a C.E. Wieman „za dosiahnutie Boseho-Einsteinovej kondenzácie v zriedených plynch alkalických atómov a za úvodné fundamentálne štúdie vlastností kondenzátov“. Boseho-Einsteinov kondenzát (skr. BEC) možno považovať za 5. skupenstvo hmoty.

5 Voda a bilancie energie

Pojmy: izolovaná sústava, uzavretá sústava, 1. zákon termodynamiky, objemová práca, entalpia, exotermický dej, endotermický dej, 1. a 2. zákon termochémie, reakčné teplo, exotermická reakcia, endotermická reakcia, reakčná entalpia, štandardné veličiny, tvorná entalpia, zloženie reakčnej entalpie z tvorných entalpií, disociačná energia, disociačná entalpia, energia väzby, mriežková energia, mriežková entalpia, entalpia skupenskej premeny, fáza, fázový prechod 1. a 2. rádu, hydratačná entalpia, rozpúšťacia entalpia, saturačná entalpia, nasýtený roztok, rozpustnosť.

Poznali sme, že teplo a práca sú dva druhy tranzitnej energie – spôsobu prenosu energie medzi sústavou a okolím. Oba spôsoby dodané sústave zvyšujú jej vnútornú energiu, pričom ani jeden z nich nie je nadradený. Keď sa sústava dostane z energetického stavu U_1 prijatím tepla q_1 a práce w_1 do stavu U_2 , možno ju vrátiť do stavu U_1 výdajom iného tepla q_2 a zodpovedajúcej práce w_2 .



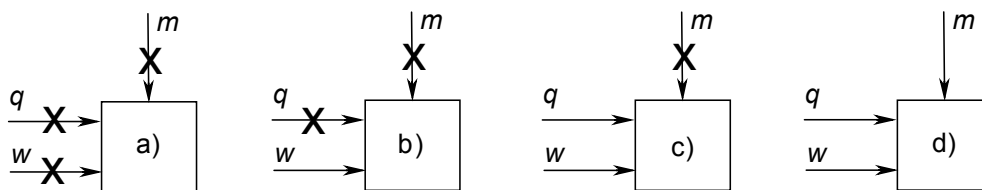
Obr. 5.1. Modelovanie 1. zákona termodynamiky. Čiary odpovedajú zmenám jednej premennej pri konštantnej druhej premennej veličiny.

Na obr. 5.1 je vyjadrenie 1. zákona termodynamiky: vnútorná energia U je stavová veličina, ktorej prírastok je daný súčtom dodaného tepla a práce. Jednotlivé čiary v trojrozmernom grafe sledujú zmenu hodnoty jednej veličiny pri konštantnej druhej nezávislej veličine. Ak teda vychádzame z bodu 1, vnútorná energia má v tomto stave určitú hodnotu. Do bodu 2 sa dostaneme iba dodaním tepla. Na ekvivalentnú úroveň vnútornej energie sa dostaneme aj vtedy, keď sústave dodáme iba zodpovedajúcu prácu (bod 4), alebo istý ekvivalent tepla a práce (bod 3). Bod 5 stále vyjadruje ekvivalentnú úroveň vnútornej energie, ktorá sa dosiahne dodaním istého obnosu práce, ale odobratím tepla (vydaním tepla sústavou).

Preved'me tieto poznatky na konkrétny príklad syntézy a rozkladu vody. Vodu možno rozložiť na elementárne zložky (plynný vodík a kyslík) dodaním určitého množstva tepla. Rovnaký výsledok sa dostane pri elektrolyze vody, dodaním ekvivalentného množstva elektrickej práce. Vodík zhorí v kyslíku za vývoja rovnakého množstva tepla, ako bolo dodané na rozklad vody. V palivovom článku vodík reaguje na vodu, pričom sa len v menšej miere uvoľňuje teplo a zvyšná energia sa získava vo forme práce.

Sústavy z hľadiska výmeny s okolím triedime na viacej druhov, z ktorých dôležité sú (obr. 5.2):

- Izolovaná sústava v chemickej termodynamike je taká sústava, ktorá nevymieňa s okolím ani látku (m), ani teplo (q), ani prácu (w).
- Uzavretá sústava môže s okolím vymieňať teplo (q) a prácu (w), avšak nevymieňa látku.



Obr. 5.2. Schéma rôznych druhov termodynamických sústav:

a) izolovaná; b) tepelne izolovaná; c) uzavretá; d) otvorená

Prvý zákon termodynamiky hovorí, že vnútorná energia **uzavretej** sústavy sa mení v dôsledku výmeny (prenosu) energie medzi sústavou a okolím vo forme tepla a práce:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q + w$$

Komentár. 1. Vnútorná energia (úhrnný obsah energie) sústavy je extenzitnou stavovou veličinou a teda zmena jej hodnoty závisí iba od zmeny stavu danej sústavy a nezávisí od spôsobu, akým sa táto zmena stavu uskutočnila.

2. Symbol Δ označuje rozdiel medzi konečným (2) a východiskovým (1) stavom sústavy, ako to ukazuje obr. 5.3.

3. V diferenciálnom tvare pre vnútornú energiu platí vzťah

$$dU = dq + dw$$

Ak systém môže prijímať resp. vykonávať iba objemovú prácu ($dw = -pdV$), potom

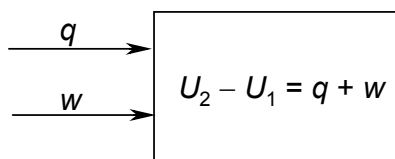
$$dU = dq - pdV$$

Pre dej prebiehajúci pri konštantnom tlaku ($p = \text{const}$) sa tento výraz prevedie na integrálny tvar

$$\Delta U = q - p\Delta V, \quad [p]$$

(zmena vnútornej energie je určená dodaným teplom a zmenou objemu pri konštantnom tlaku).

4. Z prvého zákona termodynamiky vyplýva, že **vnútorná energia izolovanej sústavy je konštantná**, pretože izolovaná sústava s okolím nevymieňa ani teplo, ani prácu.



Obr. 5.3. Znázornenie 1. zákona termodynamiky.

Objemová práca bola v strede veľkého záujmu, keď sa konštruovali tepelné stroje. Napr. parný stroj využíval tlak ohriatej vodnej pary na expanziu piesta vo valci. Tým konal prácu využitú napr. k pohonu lokomotívy. Pre hodnotenie chemických procesov je otázka konania objemovej práce málo relevantná. Chemické procesy zvyčajne prebiehajú pri stálom tlaku (napr. pri atmosférickom tlaku, ktorý len mierne kolíše). Pre túto príčinu je pre chémiu vhodnejšie používať inú energetickú funkciu – entalpiu.

Entalpia (H) je extenzitná stavová veličina definovaná súčtom vnútornej energie (U) a objemovej energie (pV)

$$H = U + pV$$

Komentár. 1. Zmena entalpie závisí iba od počiatočného a konečného stavu sústavy; nezávisí od spôsobu, akým sa sústava do tohto stavu dostala.

2. Entalpia má fyzikálny význam vnútornej energie odpovedajúcej čistému tepelnému efektu deja, ak sústava popri objemovej práci nekoná ešte inú prácu navyše. Používa sa najmä pri bilanciách dejov prebiehajúcich pri konštantnom tlaku, pri ktorých teplo q nadobúda vlastnosti stavovej veličiny.

3. Absolútnu hodnotu entalpie nevieme stanoviť, pretože nevieme určiť celkový obsah vnútornej energie. Experimentálne vieme určiť zmenu entalpie práve z hodnoty tepla prijatého za konštantného tlaku (ak sa nekoná iný druh práce).

Odvodenie pre entalpiu. Pre dej prebiehajúci pri konštantnom tlaku platí

$$\Delta U = q - p\Delta V, \quad [p]$$

čo sa dá písať v tvare

$$U_2 - U_1 = q - p(V_2 - V_1), \quad [p]$$

$$U_2 + pV_2 - (U_1 + pV_1) = q, \quad [p]$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = q, \quad [p]$$

Posledný vzťah je obsahom významného tvrdenia: *teplo prijaté za konštantného tlaku sa rovná prírastku entalpie sústavy.*

Pomocou entalpických zmien sa charakterizujú mnohé fyzikálne a chemické deje, napr. reakcia (reakčná entalpia), spaľovanie (spaľovacia entalpia), rozpúšťanie (rozpúšťacia entalpia), zmiešavanie (zmiešavacia entalpia), vyparovanie (výparná entalpia) a iné. V chémii a chemickej technológii sa 1. zákon termodynamiky spravidla aplikuje v podobe entalpických bilancií $\Delta H_i = 0$, kde i sú jednotlivé kroky alebo časti sústavy. Tepelnou bilanciou chemických a fázových premien ako aj koncentračných zmien sa zaoberá termochémia. Pri každej chemickej, alebo fázovej premene, alebo pri zmene koncentrácie sa teplo buď uvoľňuje, alebo spotrebúva.

Reakčné teplo je tepelný efekt chemickej reakcie: je to maximálne teplo prijaté sústavou. Hodnota tepelného efektu *endotermickej reakcie* (sústava teplo prijíma) je kladná ($q > 0$), *exotermickej reakcie* (sústava teplo vydáva) je záporná ($q < 0$). Ak dej prebieha pri konštantnom tlaku, potom reakčné teplo sa rovná prírastku entalpie ($q = \Delta H [p]$), a tak je to reakčná entalpia $\Delta_r H$, $\Delta_r H = H(\text{produkty}) - H(\text{reaktanty})$.

Z prvého zákona termodynamiky vyplývajú *dva zákony termochémie* (pôvodne formulované empiricky). Obidva zákony termochémie sú dôsledkom toho, že entalpia je stavovou veličinou.

- Prvý zákon termochémie (P. S. Laplace, A. L. Lavoisier, 1780): *Hodnoty reakčnej entalpie priamej a protismernej reakcie majú rovnakú veľkosť, ale líšia sa znamienkom*

$$\Delta_r \tilde{H} = -\Delta_r \tilde{H}$$

- Druhý zákon termochémie (G. Hess, 1840): *Reakčná entalpia nezávisí od spôsobu, akým daná reakcia prebieha, ale len od počiatočného a konečného stavu.*

Ak sa vyjadrí reakcia (3) = a (1) + b (2), potom reakčná entalpia je

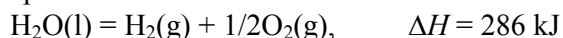
$$\Delta_r H(3) = a \cdot \Delta_r H(1) + b \cdot \Delta_r H(2)$$

Komentár. Hessov zákon umožňuje pracovať s termochemickými rovnicami rovnako ako s algebraickými rovnicami. Možno ich vzájomne odčítať i sčítať, násobiť i deliť určitým koeficientom tak, aby vznikla rovnica vyžadovanej reakcie. Pri výpočte reakčnej entalpie sa uskutočňujú tie isté operácie s reakčnými entalpiami jednotlivých reakcií. Na základe

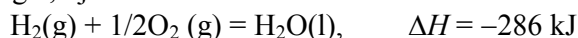
Hessovho zákona sa dajú vypočítať reakčné teplá mnohých reakcií z hodnôt reakčných tepiel nameraných pre iné reakcie.

2. Termochemické zákony umožňujú vypočítať reakčné entalpie pomocou rôznych iných energetických veličín, akými sú štandardná tvorná entalpia, atomizačná entalpia, disociačná energia, ionizačná energia, elektrónová afinita, protónová afinita, mriežková energia, spaľovacia entalpia a i.

Príklad. Pri rozklade 1,0 mol vody na plynný vodík a kyslík sa spotrebuje energia $\Delta H = 286$ kJ, čo zapíšeme



Podľa 1. zákona termochémie sa pri spálení 1,0 mol plynného vodíka uvoľní rovnaké množstvo energie, t.j.



Štandardné veličiny sú veličiny, ktoré sú posudzované pri určitých, konvenciou dohodnutých podmienkach. Prevažná väčšina termodynamických veličín sa tabeluje pri nasledovne definovanom štandardnom stave, ktorý sa vyznačuje preškrtnutým kolieskom:

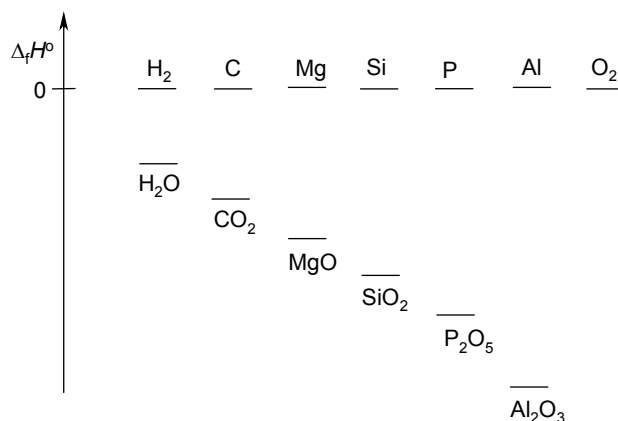
- teplota sústavy je $T^\ominus = 298,15$ K ($\theta = 25$ °C);
- tlak sústavy je $p^\ominus = 100$ kPa (predtým sa používal štandardný tlak $p = 101\,325$ Pa);
- pre čistú látku sa uvažuje najstabilnejšia modifikácia (výnimkou je len biely fosfor);
- pre roztok látky L je aktivita $a(\text{L}) = 1$ (alebo koncentrácia $c(\text{L}) = 1$ mol dm⁻³).

Pomocou štandardných veličín charakterizujeme priebeh termodynamického deja.

Štandardná tvorná entalpia $\Delta_f H^\ominus$ je zmena entalpie pri tvorbe 1,0 mol látky z najstálejších modifikácií prvkov pri štandardných podmienkach.

Komentár. 1. Hodnoty $\Delta_f H^\ominus$ prvkov v ich najstálejších modifikáciách (prsnéjšie jednoduchých látok) pri štandardných podmienkach sú podľa tejto definície rovné nule. (Symbol f – z angl. „formation“).

2. Všeobecne platí, že čím je hodnota $\Delta_f H^\ominus$ látky zápornejšia, tým je látka stabilnejšia voči tepelnému rozkladu na prvky (obr. 5.4). Medzi látky so značne zápornou hodnotou $\Delta_f H^\ominus$ patria voda (-286), CO₂ (-393), MgO (-601), α -SiO₂ (-908), P₂O₅ (-1492) a Al₂O₃ (-1674) – v jednotkách kJ mol⁻¹. Preto vodík, uhlík, horčík, kremík, fosfor aj hliník sú silné oxofilné činidlá (redukovadlá). Vodík i uhlík slúžia na redukcii kovov z oxidov, Mg horí v atmosfére CO₂, hliník vyredukuje železo z jeho oxidov čo sa využíva v aluminotermii.



Obr. 5.4. Vzťah štandardných tvorných entalpií niektorých látok.

Afinita vodíka ku kyslíku je tak značná, že prakticky všetky látky obsahujúce viazaný vodík zhoria na vodu. Voda je teda tepelne veľmi stála látka. Tepelne stálejšou je však CO_2 , čo sa využíva na rozklad vodnej pary rozžeraveným uhlím (vzniká „vodný plyn“). Tepelný efekt horenia C na CO_2 poznáme, ale reakcia môže byť veľmi búrlivá pri práškovom uhlí. To bolo základom tzv. „čierneho strelného prachu“, pozostávajúceho z rozomletého dreveného uhlia, síry a silného oxidovadla (KNO_3), ktorý sa používal v ručných strelných zbraniach a v delostrelectve.

Tabuľka 5.1. Prehľad entalpických veličín [kJ mol^{-1}]

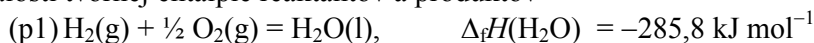
Veličina	Symbol	Definícia/dej
molvá entalpia	$H_m = H/n$	entalpia na jednotku látkového množstva
reakčná entalpia	$\Delta_r H$	zmena entalpie pri chemickej reakcii (r – reaction)
tvorná entalpia	$\Delta_f H^\ominus$	zmena entalpie pri tvorbe 1 mol látky z najstálejších modifikácií prvkov (f – formation)
spaľovacia entalpia	$\Delta_c H^\ominus$	entalpia spálenia 1 mol chemickej látky (c – combustion)
atomizačná entalpia	$\Delta_{at} H^\ominus$	entalpia premeny 1 mol chemickej látky na izolované atómy v plynnom skupenstve (at – atomisation)
mriežková entalpia	H_L^\ominus	zmena entalpie pri rozrušení 1 mol kryštalickej látky na izolované ióny, $\{\text{AB}\}(\text{s}) \rightarrow \text{A}^{\text{q}+}(\text{g}) + \text{B}^{\text{q}-}(\text{g})$, ΔH_L (L – lattice)
ionizačná entalpia	$\Delta_{ion} H^\ominus$	entalpia premeny 1 mol látky na katióny a voľné elektróny v plynnom skupenstve (ion – ionisation)
entalpia elektrónovej afinity	$\Delta_{eg} H^\ominus$	entalpia premeny 1 mol látky na anióny prijatím elektrónov v plynnom skupenstve
disociačná entalpia	$\Delta_{di} H^\ominus$	entalpia disociácie 1 mol látky na radikály v plynnom skupenstve (di – dissociation)
zmiešavacia entalpia	$\Delta_{mix} H$	čisté látky \rightarrow zmes, $\Delta_{mix} H$ (vzájomné rozpúšťanie kvapalných látok), (mix – mixing)
solvatačná entalpia	$\Delta_{solv} H$	zmena entalpie pri obaľovaní častíc molekulami rozpúšťadla $\text{X}^\pm(\text{g}) \rightarrow \text{X}^\pm(\text{solv})$, $\Delta_{solv} H$, (solv – solvation)
hydratačná entalpia	$\Delta_{hyd} H$	$\text{X}^\pm(\text{g}) \rightarrow \text{X}^\pm(\text{aq})$, $\Delta_{hyd} H$ (solvatácia molekulami vody), (hydr – hydration)
rozpúšťacia entalpia	$\Delta_{sol} H(\text{L})$	zmena entalpie pri rozpustení 1 mol látky L v rozpúšťadle za vzniku roztoku s definovaným zložením; závisí od zloženia výsledného roztoku, $\text{L}(\text{s}) \rightarrow \text{L}(\text{solv})$, $\Delta_{sol} H$ (prechod tuhej látky do roztoku), (sol – solubility)
saturačná entalpia	$\Delta_{sat} H$	$\text{L}(\text{s}) \rightarrow$ nasýtený roztok (keď už ďalšie rozpúšťanie neprebíha), (sat – saturation)
entalpia topenia	$\Delta_{fus} H$	$\text{L}(\text{s}) \rightarrow \text{L}(\text{l})$, (fus – fusion)
výparná entalpia	$\Delta_{vap} H$	$\text{L}(\text{l}) \rightarrow \text{L}(\text{g})$, (vap – vaporisation)
entalpia sublimácie, sublimačná entalpia	$\Delta_{sub} H$	$\text{L}(\text{s}) \rightarrow \text{L}(\text{g})$
entalpia fázovej premeny	$\Delta_{trs} H$	α -fáza (s) \rightarrow β -fáza (s), (trs – transformation)

Reakčnú entalpiu chemickej reakcie možno vyčíslieť ako rozdiel tvorných entalpií produktov a reaktantov

$$\Delta_r H = \sum_j \nu_j \Delta_f H(\text{produkty}) - \sum_i \nu_i \Delta_f H(\text{reaktanty})$$

(Pri štandardných podmienkach doplníme symboly štandardného stavu.)

Napr. reakčnú entalpiu $\Delta_r H$ reakcie $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ môžeme vypočítať pri znalosti tvornej entalpie reaktantov a produktov



čo dáva výsledok, že dej rozkladu je exotermický

$$\Delta_r H = 2 \Delta_f H(p1) + \Delta_f H(p2) - 2 \Delta_f H(r1) = 2(-285,8) - 0 - 2(-187,9) = -195,8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Doteraz sme sledovali molové entalpické veličiny, definované ako zmena entalpie ΔH určitého deja vzťahovaná na jednotkové látkové množstvo (1,0 mol látky) – tab. 5.1. Vyjadrujú sa v jednotkách kJ mol^{-1} . Popri nich budeme definovať časticové energetické veličiny, definované ako zmena energie ΔE jedinej izolovanej častice podliehajúcej určitému deju. Vyjadrujú sa v jednotkách eV. Ak predpokladáme že interakcie medzi jednotlivými časticami sú vo veľkom súbore častíc zanedbateľné, potom časticové energetické veličiny možno prepočítať na hodnotu zmeny molovej vnútornej energie ΔU v stave ideálneho plynu pri teplote $T = 0 \text{ K}$ vzťahom

$$\Delta U_0 = N_A \Delta E$$

Ak sa pri danom deji mení počet častíc v plynnom stave (pri konštantnom tlaku), potom príspevok k objemovej práci je vyjadriteľný zo stavovej rovnice a pre zmenu entalpie dostaneme

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

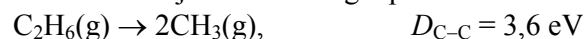
(Pri kvapalinách a tuhých látkach možno zmenu objemu zanedbať.) Teda časticové energetické veličiny možno previesť na molové entalpické veličiny približným vzťahom v ktorom zanedbávame medzimolekulové interakcie a závislosť ΔU od teploty.

$$\Delta H \approx N_A \Delta E + \Delta nRT$$

- **Disociačná energia**, D_{A-B} [eV], je zmena energie sprevádzajúca homolytické rozštiepenie väzby A–B vo viacatómovej molekule, za vzniku fragmentov molekuly. Fragmentmi molekuly – radikálmi, môžu byť atómy, alebo skupiny atómov. Disociačná energia väzby závisí na tom, v akej molekule a na ktorom jej mieste sa štiepená väzba nachádza.
- **Priemerná energia**, E_{A-B} [eV], väzby A–B v molekule AB_n typu je stredná hodnota všetkých disociačných energií väzieb A–B, t.j.

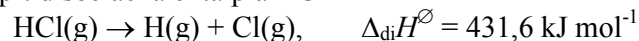
$$E_{A-B} = (D_1 + \dots + D_n) / n$$
 Pre dvojátómové molekuly AB je $E(A-B) = D(A-B)$.
- **Disociačná entalpia**, $\Delta_{di} H^\ominus$ [kJ mol^{-1}], je zmena entalpie pri disociácii 1 mol látky za štandardných podmienok.

Príklad: Vzťah medzi disociačnou energiou a energiou väzby. Disociačná energia väzby C–C v molekule etánu je zmena energie pri reakcii

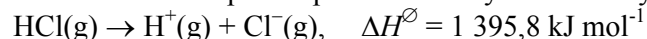


Štandardná molová disociačná entalpia je $\Delta_{di} H^\ominus \approx N_A D_{C-C} + \Delta n RT^\ominus = 347,2 + 2,5 \text{ kJ mol}^{-1} = 349,7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Disociačná energia väzby súvisí s homolytickým štiepením väzby a nie so vznikom iónov. Napr. disociačná entalpia HCl

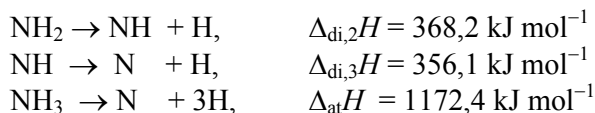


sa značne líši od entalpie štiepenia molekuly HCl na ióny



Molové disociačné entalpie $\Delta_{di,k} H$ v molekule amoniaku sú tieto:





Súčet všetkých molových disociačných entalpií $\Delta_{\text{di},k}H(\text{N-H})$ je atomizačná entalpia $\Delta_{\text{at}}H(\text{NH}_3)$. Priemerná molová energia väzby v molekule NH_3 , $E(\text{N-H})$ je $E(\text{N-H}) = \Delta_{\text{at}}H(\text{NH}_3) / 3 = 390,8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Mriežková energia, U_L [kJ mol^{-1}], je zmena vnútornej energie 1 mol kryštalickej látky pri rozrušení kryštálovej štruktúry (pri vzdialení častíc tvoriacich kryštál na dostatočnú vzdialenosť, teda keď častice už navzájom neinteragujú).

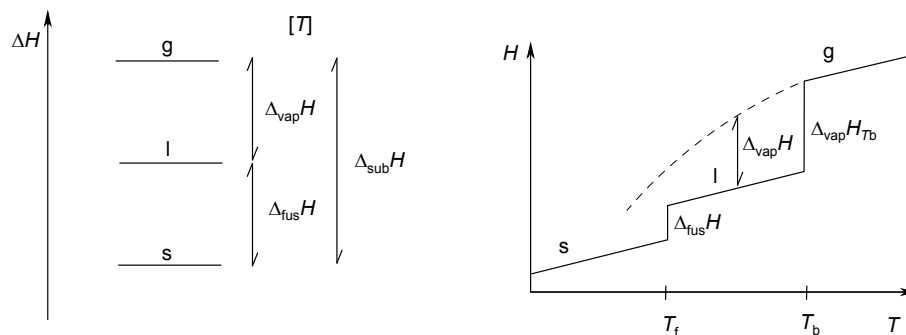
Komentár. 1. Symbol „L“ – z angl. „lattice“.

2. V staršej literatúre sa uvádzala mriežková energia ako zmena vnútornej energie pri tvorbe 1 mol látky z izolovaných plynných častíc.

3. Hodnoty mriežkovej energie sú odrazom síl, ktoré pôsobia medzi časticami tvoriacimi kryštálovú štruktúru. Napr.: $U_L(\text{diamant}) = 715$ (atómovo-kovalentná štruktúra), $U_L(\text{Cr}) = 397$ (atómovo-kovová štruktúra), $U_L(\text{CH}_4) = 10$ (molekulová štruktúra); hodnoty sú v kJ mol^{-1} .

4. Hodnoty mriežkových energií sa nemerajú priamo, ale sa určujú výpočtom založeným na zákonoch termochémie (tzv. *Bornov-Haberov cyklus*). Možno ich tiež vypočítať na základe teoretických vzťahov. Uvádzajú sa v chemických tabuľkách.

Tepelný efekt skupenskej zmeny vyjadruje teplo dodané sústave na vyvolanie danej zmeny. Teplo dodané sústave pri konštantnom tlaku má význam prírastku entalpie. Tepelný efekt vzťahnutý na jednotkové látkové množstvo je molová entalpia ΔH skupenskej zmeny (s jednotkou J mol^{-1}) a vzťahnutý na jednotkovú hmotnosť látky je špecifická entalpia Δh (s jednotkou J g^{-1}). Súvis skupenských zmien a ich entalpických charakteristík uvádza obr. 5.5.



Obr. 5.5. Entalpie skupenských premien.

Fáza je chemicky a fyzikálne homogénna časť sústavy. Vyjadrením existencie alebo koexistencie fáz tuhej látky sú fázové diagramy typu $p = f(T)$. Podľa znamienka entalpickej zmeny triedime fázové premeny v tuhej látke na premeny *prvého rádu* keď $\Delta_{\text{trs}}H \neq 0$ a *druhého rádu* keď tepelné sfarbenie deja chýba, $\Delta_{\text{trs}}H = 0$. Pri premenách tuhej látky sa môžu meniť aj iné, vonkajšie vlastnosti z ktorých je najzreteľnejšia zmena farby. Zmena farby tuhej látky účinkom teploty sa nazýva *termochromizmus* a účinkom tlaku *piezochromizmus*.

Keď zohrievame vodu pozorujeme, že pred jej varom z objemu vystupujú malé bublinky. Sú to bublinky rozpustených plynov, najmä kyslíka. Rozpustnosť plynu:

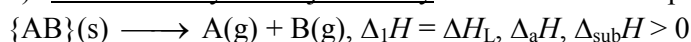
- so vzrastom teploty pri konštantnom tlaku sa znižuje,
- so vzrastom tlaku pri konštantnej teplote sa zväčšuje.

Zmena entalpie pri rozpúšťaní plynov v kvapalinách je záporná, lebo plyn je v rozpúšťadle stabilizovaný medzimolekulovými interakciami: $L(g) \rightarrow L(solv)$, $\Delta_{sol}H < 0$.

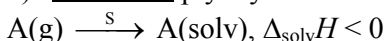
Vzájomné rozpúšťanie kvapalných látok posudzujeme ako zmiešavanie, pri ktorom sa opierame o predstavy ideálneho roztoku (platí Raoultov zákon), ideálne zriedeného roztoku (platí Henryho zákon) a reálneho roztoku (platí Henryho zákon s aktivitami). Zmiešavacia entalpia môže byť buď kladná, alebo záporná. Keď je kladná, kvapaliny sú miešateľné iba v obmedzenom pomere (napr. dietyléter – $(C_2H_5)_2O$ a voda). Keď je záporná, potom sú kvapaliny miešateľné v ľubovoľnom pomere (napr. etanol – CH_3CH_2OH a voda).

Rozpúšťanie tuhej látky v kvapalnom rozpúšťadle charakterizujeme istou abstrakciou, ktorá je založená na aplikácii zákonov termochémie (1. a 2. zákon). Keďže entalpia je stavová veličina (nezávisí od spôsobu dosiahnutia stavu), potom výsledný entalpický efekt rozpúšťania možno rozložiť na dva dobre charakterizované čiastkové deje:

1) rozrušenie kryštálovej štruktúry na voľné častice v plynnej fáze, napr.



2) solvatáciu plyných častíc kvapalným rozpúšťadlom, teda



Komentár. 1. V prípade iónových zlúčenín pevnosť kryštálovej štruktúry charakterizuje mriežková entalpia ΔH_L , pri kovoch je to atomizačná entalpia Δ_aH (zhodná so sublimačnou entalpiou) a pri látkach s molekulovou štruktúrou (napr. dijód – I_2) je to sublimačná entalpia $\Delta_{sub}H$. Prvý dej je vždy endotermický, $\Delta_1H > 0$, pričom dodané teplo sa využije na prekonanie súdržných síl a rozloženie kryštálovej štruktúry.

2. Naproti tomu druhý dej – solvatácia je spojený s obaľovaním častíc rozpustenej látky molekulami rozpúšťadla, a preto je vždy exotermický, $\Delta_{sol}H < 0$.

3. Podľa vzájomnej proporcie týchto príspevkov je výsledný dej rozpúšťania tuhej látky buď endotermický, alebo exotermický

$$\Delta_{sol}H = \Delta_1H + \Delta_{sol}H$$

Pri výslednom endotermickom deji bude zvyšovanie teploty pôsobiť v prospech rozpúšťania a pri exotermickom deji proti rozpúšťaniu. Súvisí to s teplotnou závislosťou rovnovážnej konštanty rozpúšťania od teploty (viď ďalej).

- Hydratačná entalpia častice je entalpický efekt tvorby hydratovanej častice za definovaných stavových podmienok. Vztahuje sa na dej $A(g) \xrightarrow{H_2O} A(aq)$, $\Delta_{hyd}H(A)$.
- Rozpúšťacia entalpia $\Delta_{sol}H(L)$ je zmena entalpie pri rozpustení 1 mol látky L v rozpúšťadle za vzniku roztoku s definovaným zložením. Závisí teda od koncentrácie (resp. molového zlomku) výsledného roztoku.
- Saturačná entalpia $\Delta_{sat}H(L)$ je zmena entalpie pri rozpustení 1 mol látky L v rozpúšťadle za vzniku nasýteného roztoku: $L(s) \rightarrow$ nasýtený roztok, $\Delta_{sat}H$.
- Nasýtený roztok je roztok takého zloženia, v ktorom sa dosiahla rovnováha medzi rozpúšťanou látkou a jej roztokom.
- Rozpustnosť je údaj o zložení nasýteného roztoku s_1 , s_2 , alebo s_3 podľa toho, či referenčným množstvom je 100 g roztoku, alebo 100 g rozpúšťadla S:

s_1 (v g L/100 g roztoku)	s_2 (v g L/100 g rozpúšťadla)	s_3 (v g hydrátu $L \cdot nH_2O/100$ g S)
$s_1 = 100w$	$s_2 = 100w/(1 - w)$	$s_3 = 100w/(w_K - w)$
$w = s_1/100$	$w = s_2/(100 + s_2)$	$w = s_3w_K/(100 + s_3)$

6 Voda a samovoľnosť dejov

Pojmy: 2. zákon termodynamiky, vratne vymenené teplo, entropia, Clausiusova nerovnosť, zmena entropie s teplotou, podmienka rovnováhy a samovoľnosti deja v izolovanej sústave, Gibbsova energia, podmienka rovnováhy a samovoľnosti deja v uzavretej sústave, exergonický dej, endergonický dej, zmena Gibbsovej energie s teplotou a tlakom, chemický potenciál čistej látky, chemický potenciál pre ideálny plyn, štandardný chemický potenciál, chemická reakcia, stechiometrické koeficienty, anulovaný tvar stechiometrickej rovnice, rozsah chemickej reakcie, reakčná Gibbsova energia, štandardná reakčná Gibbsova energia, reakčný kvocient, rovnovážna konštanta, tlaková rovnovážna konštanta, rovnovážna konštanta zloženia, aktivita rovnovážna konštanta, koncentračná rovnovážna konštanta, termodynamická rovnovážna konštanta, van't Hoffov vzťah, princíp pohyblivej rovnováhy.

Pripomeňme si niekoľko triviálnych pokusov.

1. Na povrch vody vložíme peľové zrnká a pod mikroskopom pozorujeme Brownov pohyb – náhodilý (chaotický) pohyb zrniek spôsobený neusporiadaným pohybom molekúl vody.
2. Za mrazivého počasia vydýchame vodnú paru, ktorá sa rozptýli v okolí.
3. Do pohára s vodou kvapneme farebnú tekutinu (atrament, čaj), ktorá sa po chvíli úplne rozptýli.
4. Kocka cukru sa vo vode rozpustí – rozptýli.
5. Otvoríme fľašu s páchnucou tekutinou (amoniak, sulfán), ktorých zápach sa po chvíli v ovzduší rozptýli.

Uvedená disipácia, rozptyl nás vedie k poznatku, že aj v izolovanej sústave prebiehajú samovoľné deje, ktoré možno vyhodnotiť z hľadiska pravdepodobnosti takto: výsledný stav sústavy je pravdepodobnejší.

Prvý zákon termodynamiky nehovorí nič o smere a možnosti realizácie termodynamických procesov. Napr. plyn samovoľne prúdi z miesta vyššieho na miesto nižšieho tlaku. Na opačný prechod plynu musíme dodať sústave prácu z okolia. Teplo môže samovoľne prechádzať z telesa teplejšieho na teleso chladnejšie. Teplo môžeme previesť aj opačne z chladnejšieho telesa na teleso teplejšie, musíme však pritom z okolia vynaložiť prácu. Uvedené príklady ilustrujú nevratné deje. Príčinou nevratnosti tepelných procesov treba hľadať v tom, že teplo je výsledkom neusporiadaného pohybu častíc. Nevratnosť tepelných procesov teda súvisí so snahou sústavy prechádzať z viac usporiadaného do menej usporiadaného pohybu jej častíc.

Samovoľné deje prebiehajú vždy v určitom smere. Na zmenu smeru na opačný je potrebné vynaložiť prácu. Pre úplný popis termodynamických procesov teda musíme pridať 2. zákon termodynamiky, ktorý umožňuje posúdiť uskutočniteľnosť termodynamických procesov. Existuje niekoľko ekvivalentných formulácií tohto zákona. Ak prijmeme jednu z nich, všetky ostatné z nej vyplývajú. Dôsledkom druhého zákona termodynamiky je existencia stavovej veličiny, ktorú nazývame entropia.

Entropia je funkciou termodynamickkej pravdepodobnosti (W) podľa vzťahu $S = k \ln W$ kde k – Boltzmannova konštanta, $k = R/N_A$. Termodynamická pravdepodobnosť má najvyššiu hodnotu pre termodynamicky najvýhodnejší (najmenej usporiadaný) stav, pričom stav najmenej pravdepodobný (najviac usporiadaný) má hodnotu W



William T. Kelvin
(1824-1907)



Ludwig E. Boltzmann
(1844-1906)

= 1. Termodynamická pravdepodobnosť sa dá vyjadriť počtom mikrostavov, ktorými možno realizovať daný makrostav.

Kelvin (1851) navrhol a Planck (1891) rozpracoval nasledovnú formuláciu 2. zákona termodynamiky: „Nie je možné zostrojiť periodicky pracujúci stroj, ktorý by nekonal nič iné, len by odoberal z tepelného zásobníka teplo a menil by ho na ekvivalentné množstvo práce“. Druhý zákon termodynamiky sa dá teda formulovať aj v tvare: „Nie je možné zostrojiť perpetuum mobile druhého druhu“. Inými slovami, len časť energie neusmerneného pohybu (teplo) možno usmerniť (premeniť na prácu).

2. zákon termodynamiky (R. Clausius, 1850): *Teplo nemôže samovoľne prejsť z telesa chladnejšieho na teleso teplejšie.*

Entropia, S [J K^{-1}], je extenzitná stavová veličina, ktorá je mierou neusporiadanosti sústavy a mierou nevratnosti dejov. Entropia je definovaná podielom energie, ktorú sústava vymenila vratne (reverzibilne) vo forme tepla (q) s okolím a termodynamickej teploty (T)

$$dS = dq_{\text{rev}}/T$$

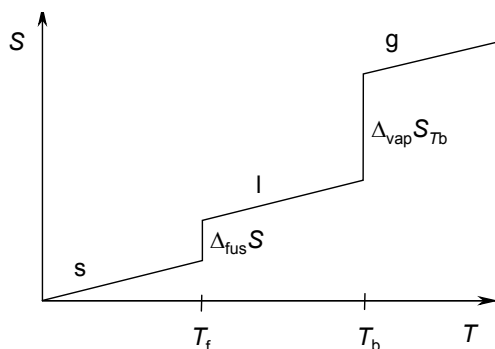
Pre nevratný (ireverzibilný) dej platí *Clausiusova nerovnosť*

$$dS > dq_{\text{irev}}/T$$

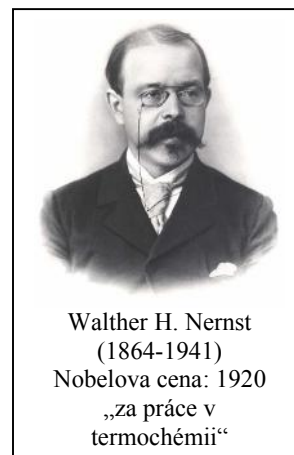
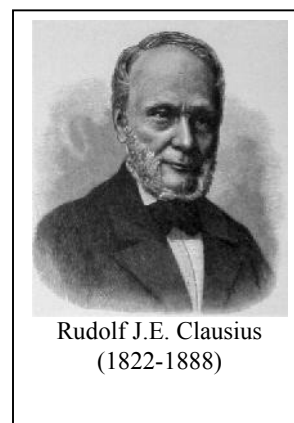
Komentár. 1. *Molová entropia* je entropia vzťahovaná na jednotkové látkové množstvo, teda $S_m = S/n$ [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$].

2. Hodnota entropie pri nulovej teplote je nulová. To je ekvivalentné vyjadreniu, že pri nulovej teplote existuje len jediný pravdepodobný stav. Toto tvrdenie sa označuje ako *Nernstova teoréma*, alebo 3. *zákon termodynamiky*.

3. Entropia sa poznateľne mení s teplotou: rastie postupne s rastom teploty, ale má ostrý skok pri zmene skupenského stavu (obr. 6.1).



Obr. 6.1. Teplotná závislosť entropie.



Z definície entropie, pre dej prebiehajúci pri konštantnej teplote, integrovaním dostaneme vyjadrenie

$$T \Delta S \geq q$$

Komentár. 1. Uvedený vzťah vyjadruje obmedzenosť premeny tepla na prácu.

2. Pre sústavu tepelne izolovanú je $q = 0$ a teda platí

$$\Delta S \geq 0, \quad [q = 0]$$

Toto znamená: v izolovanej sústave samovoľne prebiehajú len také deje, pri ktorých entropia sústavy rastie ($\Delta S > 0$), alebo sa nemení ($S = S_{\text{max}}$).

3. Znamienko nerovnosti platí pre deje nevratné. Nakoľko všetky reálne procesy sú nevratné, z uvedeného vyplýva, že zmena v izolovanej sústave môže prebiehať iba v smere zväčšenia jej entropie. Keď entropia dosiahne maximum, proces sa preruší a nastáva termodynamická rovnováha. Z toho vyplýva tvrdenie: *podmienkou rovnováhy v izolovanej sústave je maximum jej entropie*

$$dS = 0, \quad d^2S < 0 \quad [q = 0]$$

Ak sa v izolovanej sústave uskutoční prechod zo stavu 1 do stavu 2 nevratne, potom entropia stavu 2 je väčšia ako entropia východiskového stavu 1: $S_2 > S_1$, resp. $\Delta S > 0$.

4. Každú sústavu možno považovať za izolovanú, ak do nej zahrnieme vhodné okolie. Ak v nej prebieha vratný dej, potom zväčšenie entropie sústavy je sprevádzané rovnakým poklesom entropie okolia a naopak. Napríklad zníženie entropie pri vratnom tuhnutí vody na ľad ($\Delta S = -21,89 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) je spojené so zvýšením entropie okolia o tú istú hodnotu.

5. Z definície entropie vyplýva zápis $dq_{\text{rev}} = T \cdot dS$, čo znamená, že tranzitná energia vo forme vratne vymeneného tepla je daná súčinom intenzitnej veličiny (teploty – T) a extenzitnej veličiny dS . Je to zápis podobný tomu, s ktorým sme sa stretli pri práci v zmysle súčinu zovšeobecnenej sily a zovšeobecnenej dráhy.

Chemik najčastejšie hodnotí deje prebiehajúci pri konštantnej teplote a tlaku $[T, p]$. Pre energetickú bilanciu takýchto dejov treba vybrať (zaviest) vhodnú stavovú funkciu. Ak pri prechode od funkcie U ku H sme odobrili objemovú prácu ($p \cdot V$), teraz chceme odobrať z bilancovanej energie ešte vratne vymenené teplo. Získame tak energetickú funkciu, ktorá má význam maximálnej neobjemovej (neexpanznej) práce – Gibbsovu energiu. Táto funkcia bude určovať podmienky samovoľného deja. Spomenutou neexpanznou prácou môže byť práca elektrická, práca magnetická, alebo práca chemická – práca spojená so zmenou látkového množstva (extenzitná veličina) účinkom zovšeobecnenej sily (chemického potenciálu).

Gibbsova energia (voľná entalpia), G , je extenzitná stavová veličina, definovaná rozdielom entalpie (H) a súčinu teploty a entropie ($T \cdot S$)

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

Komentár. 1. Prírastok Gibbsovej energie má význam *maximálnej neobjemovej (neexpanznej) práce* pri $[T, p]$.

2. Molová Gibbsova energia je Gibbsova energia vzťahnutá na jednotkové látkové množstvo (pri čistej látke), teda $G_m = G/n$ [J mol^{-1}].

Odvodenie. Z druhého zákona termodynamiky vyplýva, že za konštantného tlaku aj teploty platí

$$q \leq T \Delta S, \quad [T, p]$$

Pre izobarický proces súčasne platí

$$\Delta H = q, \quad [p]$$

a potom

$$\Delta H \leq T \Delta S, \quad [T, p]$$

Nakoniec dostaneme vzťah pre zmenu Gibbsovej energie

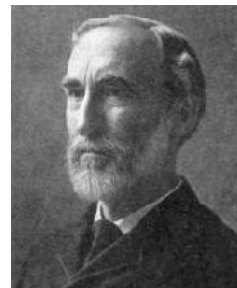
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \leq 0, \quad [T, p]$$

Podmienkou samovoľného deja pri procese prebiehajúcom za konštantnej teploty a tlaku je

$$\Delta G < 0, \quad [T, p]$$

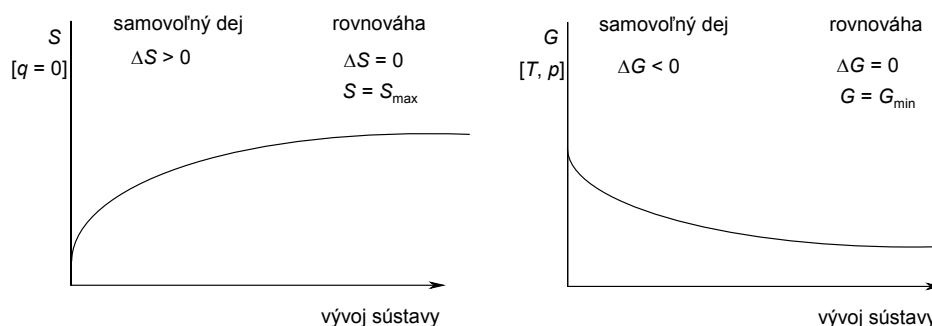
Podmienkou rovnováhy sústavy pri izotermicko-izobarickom procese je minimum Gibbsovej energie

$$\Delta G = 0, \text{ resp. } G = G_{\text{min.}} \quad [T, p]$$



Josiah W. Gibbs
(1839-1903)

Tieto poznatky sumarizuje obr. 6.2.



Obr. 6.2. Podmienky rovnováhy: vľavo – izolovaná sústava, vpravo – uzavretá sústava

Komentár. O tom, či bude daný termodynamický proces prebiehať samovoľne rozhodujú hodnoty veličín ΔH a $T\Delta S$, pričom člen ΔH vyjadruje snahu dosiahnuť minimum energie a člen $T\Delta S$ snahu dosiahnuť stav maximálnej neusporiadanosti systému (disipácia energie).

- Exergonický dej je taký, pri ktorom sa znižuje Gibbsova energia sústavy, $\Delta G < 0$. Pri tomto deji sústava vydáva prácu (koná prácu).
- Endergonický dej je charakterizovaný zvýšením Gibbsovej energie sústavy, $\Delta G > 0$. Pri tomto deji sústava prijíma prácu (na sústave sa koná práca).

Odvodenie pre zmenu Gibbsovej energie. Vychádzajme z definičného vzťahu pre Gibbsovu energiu a zohľadnime taktiež definíciu entalpie ($H = U + pV$), takže

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

Pre malú zmenu Gibbsovej energie v infinitezimálnom tvare platí

$$dG = dU + d(pV) - d(TS) = dU + Vdp + pdV - TdS - SdT$$

Teraz pridajme znenie 1. zákona termodynamiky

$$dU = dq - Vdp$$

a znenie 2. zákona termodynamiky pre reverzibilný dej

$$dq = TdS$$

Dosadením do výrazu pre malú zmenu Gibbsovej energie dostaneme vzťah pre zmenu Gibbsovej energie s teplotou a tlakom

$$dG = Vdp - SdT$$

Ak sa teplota a tlak nemení, potom $dp = 0$ a $dT = 0$ a následne aj $dG = 0$ (sústava je v rovnováhe).

Prípád ideálneho plynu. Vyšetrujme teraz závislosť Gibbsovej energie od tlaku pri konštantnej teplote, keď je $dT = 0$. Potom máme

$$dG = Vdp, \quad [T]$$

a zmena Gibbsovej energie z počiatočného stavu 1 do konečného stavu 2 sa získa integráciou

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \int_{p_1}^{p_2} Vdp, \quad [T]$$

Uvažujme, že v sústave je ideálny plyn (napr. vodná para), ktorého tlak meníme pri konštantnej teplote buď stlačením, alebo expanziou. Objem ideálneho plynu vyjadríme z jeho stavovej rovnice $V = nRT/p$, a tak

$$\Delta G = G_2 - G_1 = nRT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = nRT \ln(p_2 / p_1), \quad [T]$$

Ak teda tlak plynu zvýšime na dvojnásobok (stále pri konštantnej teplote, napr. pri $T = 293 \text{ K}$), potom zmena molovej Gibbsovej energie je $\Delta G_m = RT \ln 2 = (8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(293 \text{ K})(0,693) = 1,717 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Pre chemické deje je charakteristickým znakom chemická reakcia, pri ktorej sa mení látkové množstvo reaktantov a produktov. Preto bude vhodné zaviesť termodynamické veličiny, ktoré zohľadňujú zmenu látkového množstva. Nasledovnou úvahou zavedieme chemický potenciál najprv pre jednu zložku, potom pre dvojzložkovú sústavu a nakoniec výsledok zovšeobecníme.

Chemický potenciál čistej látky je veličina vyjadrujúca zmenu Gibbsovej energie sústavy pri zmene látkového množstva

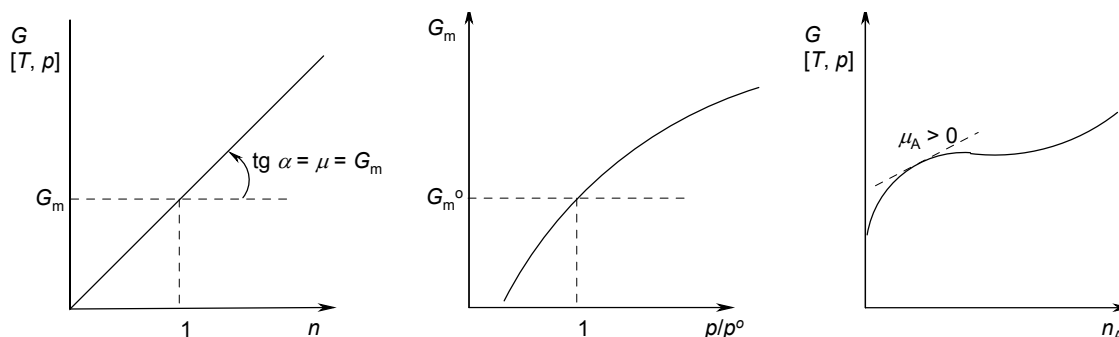
$$\mu = \frac{dG}{dn}, \quad [T, p]$$

Keďže Gibbsova energia sama závisí od teploty aj tlaku sústavy, potom je namieste vzťah prepísať podľa parciálnej derivácie

$$\mu = \left(\frac{\partial G(T, p, n)}{\partial n} \right)_{T, p}$$

Chemický potenciál teda vyjadruje, ako sa zmení Gibbsova energia sústavy po pridaní ďalšej látky (obr. 6.3). Pre čistú látku platí $G = nG_m$, takže chemický potenciál je v tomto prípade molová Gibbsova energia

$$\mu = \left(\frac{\partial (nG_m)}{\partial n} \right)_{T, p} = G_m$$



Obr. 6.3. Zmena Gibbsovej energie so zložením a chemický potenciál. Vľavo – pre čistú látku, v strede – pre ideálny plyn, vpravo – pre zmes.

Pre chemický potenciál ideálneho plynu využijeme vyššie odvodenú závislosť zmeny Gibbsovej energie od zmeny tlaku

$$\Delta G_m = G_{m,2} - G_{m,1} = RT \ln(p_2 / p_1) = \mu_2 - \mu_1$$

alebo v inom tvare

$$\mu_2 = \mu_1 + RT \ln(p_2 / p_1)$$

Znamená to, že pri prechode z počiatočného stavu 1 do konečného stavu 2 sa chemický potenciál zmenil o hodnotu $RT \ln(p_2 / p_1)$. Ak počiatočný stav 1 definujeme ako štandardný stav s tlakom $p_1 = p^\ominus$, potom máme chemický potenciál vyjadrený jeho posuvom

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln(p/p^\ominus)$$

V tomto vzťahu sa štandardný chemický potenciál μ^\ominus rovná chemickému potenciálu pri štandardnom tlaku p^\ominus .

Dostali sme sa do štádia poznania, že Gibbsova energia čistej látky pri zmene látkového množstva sa vyjadří vzťahom

$$G(T, p, n_A) = G(T, p) + \mu_A \cdot \Delta n_A$$

kde μ_A je chemický potenciál danej látky A. V diferenciálnom tvare, keď uvažujeme malú zmenu Gibbsovej energie, platí

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A$$

Keď hodnotíme dvojzložkovú sústavu (napr. roztok látky B v rozpúšťadle A), Gibbsova energia je funkciou $G = f(T, p, n_A, n_B)$. Preto sa chemický potenciál definuje ako parciálna molová Gibbsova energia

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G(T, p, n_A, n_B)}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B}$$

Komentár. 1. Za týmto komplikovaným zápisom stojí jednoduchý význam: chemický potenciál μ_A zložky A vyjadruje príspevok ku Gibbsovej energii od zložky A. Teda vyjadruje príspevok k zmene Gibbsovej energie, keď sa mení látkové množstvo príslušnej zložky. Práve toto je veličina umožňujúca kvantitatívne hodnotiť chemické deje z hľadiska termodynamiky.

2. Gibbsova energia dvojzložkovej sústavy sa vyjadří prostredníctvom chemického potenciálu vzťahom

$$G(T, p, n_A, n_B) = G(T, p) + n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

kde μ_A a μ_B sú chemické potenciály pri danom zložení zmesi.

3. V diferenciálnom tvare, keď uvažujeme malú zmenu Gibbsovej energie, platí

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

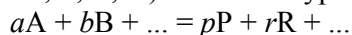
4. Pri konštantnej teplote a tlaku je

$$dG(n_A, n_B) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{n_B} dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{n_A} dn_B, \quad [T, p]$$

5. Pre malú zmenu Gibbsovej energie pri konštantnej teplote a tlaku platí

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \mu_A (n_{A,2} - n_{A,1}) + \mu_B (n_{B,2} - n_{B,1}), \quad [T, p]$$

Chemická rovnica je zápis premeny reaktantov (stojacich vľavo, A, B, ...) na produkty (stojace vpravo, P, R, ...). V rovnici typu



volíme *stechiometrické koeficienty* (a, b, \dots, p, r, \dots) ako najmenšie celé čísla. Pravá a ľavá strana rovnice sa musia rovnať z hľadiska počtu atómov a nábojov. Chemické rovnice možno zapisovať aj v *anulovanom tvare*

$$(-a)A + (-b)B + \dots + pP + rR = 0$$

pri ktorom sú stochiometrické koeficienty ν_i reaktantov záporné a produktov kladné.

Rozsah chemickej reakcie, ξ [mol], sa definuje ako úbytok látkového množstva reaktantu vzťahnutý na príslušný jednotkový stochiometrický koeficient; súčasne je to prírastok látkového množstva produktu vzťahnutý na jeho jednotkový stochiometrický koeficient

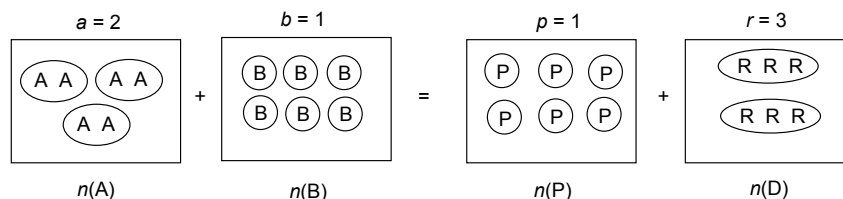
$$d\xi = -\frac{dn(A)}{a} = -\frac{dn(B)}{b} = \dots = \frac{dn(P)}{p} = \frac{dn(R)}{r} = \dots$$

Komentár. 1. Rozsah reakcie je extenzitná veličina. Kvantitatívne charakterizuje mieru chemickej reakcie (stupeň chemickej premeny). Umožňuje uskutočniť látkovú bilanciu všetkých zložiek reakčnej sústavy (obr. 6.4). Keďže rozsah reakcie v začiatočnom stave (z) je nulový, potom pri prechode do konečného stavu (k) sústavy dostaneme

$$\xi = \frac{n_i(k) - n_i(z)}{\nu_i} = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$$

2. Rozsah chemickej reakcie dáva do algebraického vzťahu látkové množstvá reaktantov a produktov, a preto má principiálny význam pri látkových bilanciách s chemickou premenou. Dosadením za látkové množstvá dostávame sústavu rovníc

$$\frac{1}{a} \frac{m(A)}{M(A)} = \frac{1}{b} \frac{m(B)}{M(B)} = \dots = \frac{1}{p} \frac{m(P)}{M(P)} = \frac{1}{r} \frac{m(R)}{M(R)} \dots$$



Obr. 6.4. K objasneniu pojmu rozsah chemickej reakcie: pre reakciu $2A + B \rightarrow 1P + 3R$ kvantitatívne zreaguje látkové množstvo látky A podelené na dvojice s látkovým množstvom látky B podelené na jednotky za vzniku látkového množstva látky P podeleného na jednotky a látkového množstva látky R podeleného na trojice.

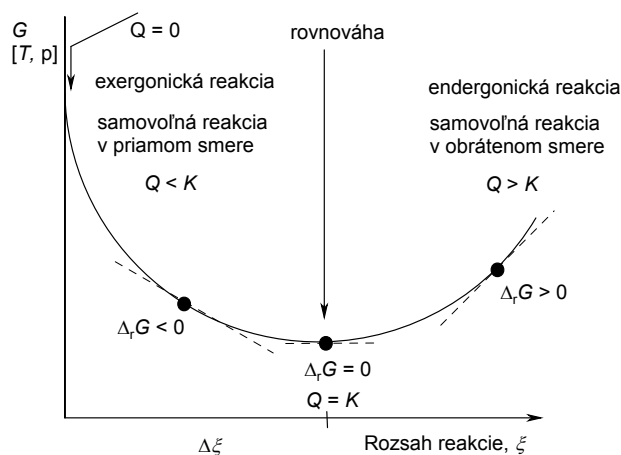
Reakčná Gibbsova energia $\Delta_r G$ je definovaná ako zmena Gibbsovej energie sústavy podľa rozsahu reakcie pri konštantnej teplote a tlaku

$$\Delta_r G = \frac{dG}{d\xi}, \quad [T, p]$$

Komentár. 1. Keďže Gibbsova energia je aj funkciou teploty a tlaku, potom je namieste zápis prostredníctvom parciálnej derivácie

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, p}$$

2. Grafickým vyjadrením tejto veličiny je smernica dotyčnice závislosti Gibbsovej energie od rozsahu reakcie (obr. 6.5), ktorá môže byť kladná, záporná, aj nulová.



Obr. 6.5. Zmena Gibbsovej energie s rozsahom chemickej reakcie.

Odvodenie pre reakčnú Gibbsovu energiu. Uvažujme najprv jednoduchú chemickú premenu typu $aA \rightarrow pP$ (napr. disociácia $N_2O_4 = 2NO_2$).

1. Rovnicu reakcie zapíšeme v anulovanom tvare

$$0 = pP - aA$$

2. Látkové množstvá reaktantov a produktov vyjadríme prostredníctvom rozsahu reakcie

$$dn_A = -ad\xi \text{ a } dn_P = pd\xi$$

3. Zapišeme malú zmenu Gibbsovej energie (pri konštantnej teplote a tlaku) pomocou chemických potenciálov

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_P dn_P \quad [T, p]$$

ktorú prepíšeme za pomoci rozsahu reakcie ($a = 1, p = 2$)

$$dG = (-a\mu_A)d\xi + (p\mu_P)d\xi \quad [T, p]$$

4. Vyjadríme reakčnú Gibbsovu energiu $\Delta_r G = dG/d\xi$, teda

$$\Delta_r G = p\mu_P - a\mu_A, \quad [T, p]$$

Dostali sme výsledok, že reakčná Gibbsova energia je vyjadrená rozdielom chemických potenciálov produktov a reaktantov vážených príslušným stechiometrickým koeficientom.

5. Podobne pre štandardnú reakčnú Gibbsovu energiu platí

$$\Delta_r G^\ominus = p\mu_P^\ominus - a\mu_A^\ominus$$

6. Posuv reakčnej Gibbsovej energie vzhľadom k štandardnej hodnote je

$$\Delta_r G - \Delta_r G^\ominus = p \cdot (\mu_P - \mu_P^\ominus) - a \cdot (\mu_A - \mu_A^\ominus)$$

Prípado ideálneho plynu. Špecifikujme, že látky A a P sa správajú ako ideálne plyny. Potom za chemický potenciál dosadíme

$$\mu_A - \mu_A^\ominus = RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\ominus} \right) \text{ a } \mu_P - \mu_P^\ominus = RT \ln \left(\frac{p_P}{p^\ominus} \right)$$

Vzťah pre posuv reakčnej Gibbsovej energie sa upraví nasledovne

$$\Delta_r G - \Delta_r G^\ominus = p \cdot RT \ln \left(p_P / p^\ominus \right) - a \cdot RT \ln \left(p_A / p^\ominus \right) = RT \ln \left[\frac{(p_P / p^\ominus)^p}{(p_A / p^\ominus)^a} \right]$$

a vyjadruje, že posuv reakčnej Gibbsovej energie vzhľadom na štandardný stav je daný prostredníctvom reakčného kvocientu Q .

$$\Delta_r G - \Delta_r G^\ominus = RT \ln Q$$

Reakčný kvocient, Q (bezrozmerný), zahrňuje iba množstvá prítomných látok v reakčnej sústave (zloženie sústavy) a je daný výrazom

$$Q = \left[\frac{(p_P / p^\ominus)^p}{(p_A / p^\ominus)^a} \right]$$

Komentár. 1. Hodnoty reakčného kvocientu sa menia od nuly (keď je prítomný iba čistý plyn A) po nekonečno (keď je prítomný iba čistý plyn P).

2. Pre prípad všeobecnej reakcie budú v čitateli množstvá všetkých produktov a v menovateli všetkých reaktantov.

Rovnovážna konštanta, K (bezrozmerná), je reakčný kvocient za rovnováhy

$$K = (Q)_{\text{eq}}$$

Komentár. 1. Rovnovážna konštanta je daná jediným bezrozmerným číslom vyplývajúcim zo zloženia chemickej sústavy za rovnováhy.

2. Pre prípad ideálneho plynu a jednoduchej reakcie $aA \rightarrow pP$ je $K = (Q)_{\text{eq}} = (p_P^p / p_A^a)_{\text{eq}}$, pričom štandardný tlak sa rovná $p^\ominus = 100 \text{ kPa} = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$.

Prípad rovnováhy. Za rovnováhy platí $\Delta_r G = 0$ a dospievame ku vzťahu medzi štandardnou reakčnou Gibbsovou energiou a rovnovážnou konštantou

$$\Delta_r G^\ominus + RT \ln K = 0$$

alebo v inom tvare

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$

prípadne

$$K = \exp(-\Delta_r G^\ominus / RT)$$

a keď rozpíšeme štandardnú reakčnú Gibbsovú energiu prostredníctvom príslušnej entalpie a entropie, potom

$$K = \exp(-\Delta_r H^\ominus / RT) \cdot \exp(\Delta_r S^\ominus / R)$$

Zovšeobecnenie pre ľubovoľnú chemickú reakciu.

1. Rovnicu reakcie zapíšeme v anulovanom tvare

$$0 = pP + rR + \dots - (aA + bB + \dots)$$

2. Látkové množstvá reaktantov a produktov vyjadríme prostredníctvom rozsahu reakcie

$$dn_A = -ad\xi, \dots, dn_P = pd\xi$$

3. Malú zmenu Gibbsovej energie napíšeme

$$\begin{aligned} dG &= \mu_A dn_A + \mu_A dn_A + \dots + \mu_P dn_P + \mu_R dn_R + \dots \\ &= (-a\mu_A - b\mu_B - \dots + p\mu_P + r\mu_R \dots) d\xi \end{aligned}$$

4. Reakčná Gibbsova energia je vyjadrená za pomoci chemických potenciálov vzťahom

$$\Delta_r G = p\mu_P + r\mu_R + \dots - (a\mu_A + b\mu_B + \dots) = \sum_i \nu_i \mu_i, \quad [T, p]$$

(uvedený zápis pre reakčnú Gibbsovú energiu je exaktný, zatiaľ bez zjednodušenia).

5. Štandardná reakčná Gibbsova energia sa vyjadří obdobne, keď chemické potenciály sú vzťahnuté na štandardný stav

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_i \nu_i \mu_i^\ominus, \quad [T, p]$$

6. Posuv Gibbsovej energie je

$$\Delta_r G - \Delta_r G^\ominus = \sum_i \nu_i (\mu_i - \mu_i^\ominus), \quad [T, p]$$

a teda závisí od posuvu chemických potenciálov zložiek sústavy oproti štandardnému stavu.

7. Na pravej strane rovnice vystupuje posuv chemického potenciálu každej zložky sústavy, ktorý sa vyhodnocuje osobitne pre ideálny plyn, reálny plyn, ideálny roztok a reálny roztok.

Prípad reakcie v plynnej fáze. Postupujeme nasledovne:

a) posuvy chemických potenciálov pre ideálne plyny sú

$$\mu_i - \mu_i^\ominus = RT \ln \left(\frac{p_i}{p^\ominus} \right)$$

b) posuv reakčnej Gibbsovej energie je

$$\Delta_r G - \Delta_r G^\ominus = \sum_i \nu_i (\mu_i - \mu_i^\ominus) = RT \sum_i \nu_i \ln \left(\frac{p_i}{p^\ominus} \right) = RT \ln \prod_i \left(\frac{p_i}{p^\ominus} \right)^{\nu_i}$$

príčom sme použili sme matematický vzťah $x \cdot \ln X + y \cdot \ln Y + \dots = \ln(X^x Y^y \dots)$,

c) reakčný kvocient je definovaný výrazom

$$Q = \prod_i \left(\frac{p_i}{p^\ominus} \right)^{\nu_i} = \frac{p_P^p \cdot p_R^r \cdot \dots}{p_A^a \cdot p_B^b \cdot \dots} (p^\ominus)^{-\Delta\nu}$$

d) celková zmena látkového množstva je

$$\Delta\nu = (p + r + \dots) - (a + b + \dots)$$

Pripomeňme, že štandardný tlak sa rovná $p^\ominus = 100 \text{ kPa} = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$. Ak budeme vyjadrovať parciálne tlaky plynov v jednotkách štandardného tlaku (teda bar), potom reakčný kvocient je súčinom parciálnych tlakov produktov delený súčinom parciálnych tlakov reaktantov, pričom každý je umocnený na príslušný stechiometrický koeficient

$$Q = \frac{p_P^p \cdot p_R^r \cdot \dots}{p_A^a \cdot p_B^b \cdot \dots}$$

e) Pri chemickej rovnováhe sa reakčný kvocient stáva tlakovou rovnovážnou konštantou

$$(Q)_{\text{eq}} = K_p = \left(\frac{p_P^p \cdot p_R^r \cdot \dots}{p_A^a \cdot p_B^b \cdot \dots} \right)_{\text{eq}}$$

a na vyznačenie, že sa jedná o veličinu zloženú z tlakov používame dodatočný index „p“. (Pre reálny plyn sa udržiava tvar rovnice ideálneho plynu s tým, že odchýlky sú zahrnuté do *fugacít* f_A prostredníctvom *fugacitných koeficientov* ϕ_A ($f_A = \phi_A p_A$).

Ak sa parciálne tlaky plynnej zmesi vyjadria molovými zlomkami podľa Daltonovho zákona, $p_i = x_i p$, potom pre tlakovú rovnovážnu konštantu dostávame

$$K_p = \left(\frac{p_P^p \cdot p_R^r \cdot \dots}{p_A^a \cdot p_B^b \cdot \dots} \right)_{\text{eq}} (p^\ominus)^{-\Delta\nu} = \left(\frac{x_P^p \cdot x_R^r \cdot \dots}{x_A^a \cdot x_B^b \cdot \dots} \right)_{\text{eq}} \cdot \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)^{\Delta\nu}$$

Keď zavedieme rovnovážnu konštantu zloženia

$$K_x = \left(\frac{x_P^p \cdot x_R^r \cdot \dots}{x_A^a \cdot x_B^b \cdot \dots} \right)_{\text{eq}}$$

potom medzi rovnovážnymi konštantami nachádzame vzťah

$$K_p = K_x \cdot (p / p^\ominus)^{\Delta\nu}$$

Prípady reakcie v roztoku. Postupujeme nasledovne:

a1) Pre ideálny roztok je

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln x_A$$

kde x_A – molový zlomok rozpustenej zložky A, alebo

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln c_{r,A}$$

kde $c_{r,A} = c_A / c_A^\ominus$ je relatívna koncentrácia látkového množstva vztiahnutá na štandardný stav $c_A^\ominus = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

a2) Pre reálny roztok sa udržiava tvar rovnice ideálneho roztoku s tým, že odchýlky sú zahrnuté do aktivity a_A prostredníctvom aktivitného koeficienta γ_A ($a_A = \gamma_A x_A$ resp. $a_A = \gamma_A c_{r,A}$), teda

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln a_A$$

a3) Keďže aktivita tuhej látky a rozpúšťadla v nadbytku sa považujú za jednotkové, v týchto prípadoch je chemický potenciál zhodný so štandardným chemickým potenciálom.

b) S použitím posuvu chemického potenciálu pre zložky roztoku

$$\mu_i - \mu_i^\ominus = RT \ln a_i$$

dostaneme posuv reakčnej Gibbsovej energie v tvare

$$\Delta_r G - \Delta_r G^\ominus = \sum_i \nu_i (\mu_i - \mu_i^\ominus) = RT \sum_i \nu_i \ln a_i = RT \ln \prod_i (a_i)^{\nu_i}$$

c) Reakčný kvocient sa zavedie vzťahom

$$Q = \prod_i (a_i)^{\nu_i} = \frac{a_P^p \cdot a_R^r \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots}$$

d) Pri chemickej rovnováhe dostaneme aktivitnú rovnovážnu konštantu

$$(Q)_{\text{eq}} = K_a = \left(\frac{a_P^p \cdot a_R^r \cdot \dots}{a_A^a \cdot a_B^b \cdot \dots} \right)_{\text{eq}}$$

Indexom „a“ sme vyznačili, že sa jedná o veličinu pozostávajúcu z aktivít zložiek roztoku pri rovnovážnom zložení sústavy.

V dostatočne zriedenom roztoku sa aktivita rozpustenej zložky rovná relatívnej koncentrácii látkového množstva

$$a_L \xrightarrow{z_L \rightarrow 1} c_{r,L} \xrightarrow{\text{eq}} [L]$$

ktorú za rovnováhy vyjadrujeme zápisom v hranatých zátvorkách. Potom zavádzame koncentračnú rovnovážnu konštantu

$$K_c = \frac{[P]^p [R]^r \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

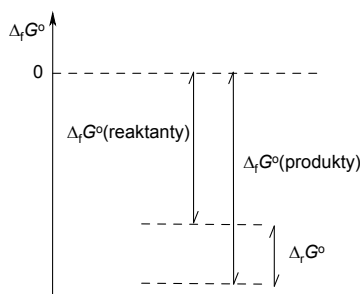
čo sme vyjadrili dolným indexom „c“. V tejto konštante nevystupuje koncentrácia rozpúšťadla, pretože aktivita rozpúšťadla pri dostatočnom zriedení roztoku je jednotková. Podobne, aktivita čistej tuhej látky je jednotková, a tak nevchádza do výrazu pre rovnovážnu konštantu.

Za chemickej rovnováhy platí podmienka $\Delta_r G = 0$, a tak

$$-\Delta_r G^\ominus = \sum_i \nu_i (\mu_i - \mu_i^\ominus)_{\text{eq}}, \quad [T, p]$$

Ľavú stranu tejto rovnice možno vyhodnotiť exaktne, na základe znalosti štandardných tvorných Gibbsových energií jednotlivých zložiek, $\Delta_f G_i^\ominus$, (obr. 6.6)

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f G_i^\ominus$$



Obr. 6.6. Vyjadrenie štandardnej reakčnej Gibbsovej energie pomocou štandardných tvorných Gibbsových energií.

Termodynamická rovnovážna konštantu K sa definuje vzťahom

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\ominus$$

bez ohľadu na dodatočné informácie o skupenskom stave látok prítomných v sústave. Spojením predchádzajúcich vzťahov dostaneme

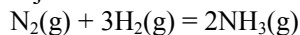
$$\Delta_r G = RT \ln(Q/K)$$

Ilustráciu rôznych druhov rovnovážnych konštánt podáva [tab. 6.1](#).

Tabuľka 6.1. Rôzne druhy rovnovážnych konštánt

Reakcia	Rovnovážna konštanta	Poznámka
$\text{FeO(s)} + \text{CO(g)}$ $\leftrightarrow \text{Fe(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$	$K_p = \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} = K_x p^{\Delta\nu}$ $K_x = \frac{x(\text{CO}_2)}{x(\text{CO})}, \Delta\nu = 0$	aktivity tuhých látok sú jednotkové, fugacity plynov nahradené parciálnymi tlakmi
$\text{HF(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)}$ $\leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)} + \text{F}^-\text{(aq)}$	$K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{F}^-)}{a(\text{HF})}$	aktivita H_2O ako rozpúšťadla je jednotková
$\text{Bi}_2\text{S}_3\text{(s)}$ $\leftrightarrow 2\text{Bi}^{3+}\text{(aq)} + 3\text{S}^{2-}\text{(aq)}$	$K_c = [\text{Bi}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3$	aktivita tuhej látky je jednotková, roztok je veľmi zriedený
$\text{MnO}_2\text{(s)} + 4\text{H}_3\text{O}^+\text{(aq)} +$ $2\text{Cl}^-\text{(aq)} \leftrightarrow$ $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}\text{(aq)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$	$K_a = \frac{a([\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+})}{a^4(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a^2(\text{Cl}^-)} \cdot f(\text{Cl}_2)$	aktivita tuhej látky je jednotková, fugacitu plynu možno nahradiť $f(\text{Cl}_2) \approx p(\text{Cl}_2) = x(\text{Cl}_2)p^1 = p$

Príklad: Rovnovážna konštanta syntézy amoniaku. Uvažujme reakciu v plynnej fáze



Stoichiometrické koeficienty rovnice sú $a = 1$, $b = 3$, $p = 2$, pričom $\Delta\nu = 2 - 1 - 3 = -2$. *Reakčná Gibbsova energia* sa z chemických potenciálov zloží nasledovne

$$\Delta_r G = +2 \cdot \mu(\text{NH}_3) - 1 \cdot \mu(\text{N}_2) - 3 \cdot \mu(\text{H}_2)$$

Reakčný kvocient pri nízkych tlakoch sa rovná

$$Q = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)}$$

za predpokladu, že parciálne tlaky sú vzťahnuté na štandardný stav – teda vyjadrené v jednotkách bar. Reakčný kvocient závisí od aktuálnych tlakov v sústave: ak na počiatku reakcie sú prítomné iba reaktanty, potom $p(\text{NH}_3) = 0$ a následne je $Q = 0$. Za rovnováhy sa reakčný kvocient stane *tlakovou rovnovážnou konštantou* K_p , ktorú možno vyjadriť prostredníctvom *rovnovážnej konštanty zloženia* K_x nasledovne

$$K_p = \left(\frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)} \right)_{\text{eq}} = K_x p^{-2}$$

Hodnotu *termodynamickej rovnovážnej konštanty* vypočítame exaktne z tabelovaných termodynamických údajov pre štandardný stav. Štandardné tvorné Gibbsove energie plyného N_2 a H_2 sú podľa definície nulové a v tabuľkách nájdeme $\Delta_f G^\ominus(\text{NH}_3) = -16,45 \text{ kJ mol}^{-1}$. Preto píšeme

$$\Delta_r G^\ominus = +2 \cdot \Delta_f G^\ominus(\text{NH}_3) - 1 \cdot \Delta_f G^\ominus(\text{N}_2) - 3 \cdot \Delta_f G^\ominus(\text{H}_2)$$

čo dáva $\Delta_r G^\ominus = +2 \cdot (-16,45 \text{ kJ mol}^{-1}) = -32,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, teda reakcia je exergonická (koná prácu). Pre prirodzený logaritmus rovnovážnej konštanty máme

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT^\ominus} = -\frac{-32,9 \text{ kJ mol}^{-1}}{(8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1})(298,15 \text{ K})} = 13,3$$

Nakoniec umocnením na základ prirodzených logaritmov dostaneme $K = \exp(13,3) = 6,0 \cdot 10^5$ – veľmi veľké číslo. Znamená to, že pri štandardných podmienkach bude množstvo produktu ďaleko prevládať nad množstvami reaktantov. Poznamenajme, že sa nehovorí, ako rýchlosťou sa k rovnováhe dostaneme.



Fritz Haber (1868-1934)
Nobelova cena: 1920
„za syntézu amoniaku“

Rovnovážna konštanta nadobúda vždy kladnú hodnotu (je to bezrozmerná veličina). Hraničnými situáciami sú, keď je menšia ako 1, rovná 1 (zriedkavo), alebo väčšia ako 1 (tab. 6.2).

- ak pre reakciu je $K > 1$, k rovnováhe sa dospeje priamou reakciou, teda premenou reaktantov na produkty (reakcia prebieha zľava – doprava),
- ak je $K < 1$, k rovnováhe sa dospeje protismernou reakciou,
- ak je $K = 1$, potom látkové množstvá zúčastnených látok sa nemenia (takou je napr. reakcia samovýmeny ligandov $\text{FeCl}_4^- + \text{Cl}^- = \text{FeCl}_4^- + \text{Cl}^-$).

Tabuľka 6.2. Vzťah rovnovážnej konštanty ku počiatočným koncentráciám c_0 reaktantov a produktov

Hodnota K	Produkty	Reaktanty
$K > 1$	$[\text{P}] > c_0(\text{P})$	$[\text{A}] < c_0(\text{A})$
$K = 1$	$[\text{P}] = c_0(\text{P})$	$[\text{A}] = c_0(\text{A})$
$K < 1$	$[\text{P}] < c_0(\text{P})$	$[\text{A}] > c_0(\text{A})$

V doterajších úvahách o chemickej rovnováhe sme hodnotili zmenu Gibbsovej energie podľa rozsahu reakcie (reakčnú Gibbsovu energiu) pri konštantnej teplote a tlaku. Výsledkom bol zápis

$$\Delta_r G = RT \ln(Q/K), \quad [T, p]$$

Termodynamická rovnovážna konštanta sa vzťahovala na štandardný stav zúčastnených látok

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K = RT \ln(1/K)$$

Keď sa menia stavové podmienky (teplotu alebo tlak), zmení sa aj rovnovážna konštanta.

Teplotnú závislosť rovnovážnej konštanty pri konštantnom tlaku vyjadruje van't Hoffov vzťah

$$\left(\frac{\partial(\ln K)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$$

Tento vzťah vyjadruje, že zmena logaritmu rovnovážnej konštanty s teplotou je priamo úmerná štandardnej reakčnej entalpii a nepriamo úmerná štvorcu termodynamickkej teploty.

Odvodenie teplotnej závislosti rovnovážnej konštanty. Pre malú zmenu Gibbsovej energie sústavy platí vzťah

$$dG = -SdT + Vdp$$

Odtiaľ vyplýva, že derivácia Gibbsovej energie podľa teploty za konštantného tlaku je

$$\frac{dG}{dT} = -S, \quad [p]$$

alebo vhodnejšie

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

Potom zmena Gibbsovej energie s teplotou súvisí so zmenou entropie vzťahom

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S$$

Dosadením za zmenu entropie do základného vzťahu pre zmenu Gibbsovej energie v tvare



Jacobus H. van 't Hoff
(1852-1911)

Nobelova cena: 1901
„za objav zákonov
chemickej dynamiky a
osmotického tlaku v
roztokoch“

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

obdržíme *Gibbsovu rovnicu*

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$$

ktorá je rovnako splnená pre štandardné reakčné veličiny

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus + T \left(\frac{\partial \Delta_r G^\ominus}{\partial T} \right)_p$$

Dosaďme ďalej za zmenu štandardnej reakčnej Gibbsovej energie $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$

$$-RT \ln K = \Delta_r H^\ominus - RT \left(\frac{\partial (T \cdot \ln K)}{\partial T} \right)_p$$

a vykonajme deriváciu súčinu $(T \cdot \ln K)$ podľa známeho pravidla o derivovaní súčinu funkcií $(ab)' = a'b + ab'$. Dostaneme tak rovnicu

$$-RT \ln K = \Delta_r H^\ominus - RT [\ln K] - RT \left[T \left(\frac{\partial (\ln K)}{\partial T} \right)_p \right]$$

ktorú upravíme na tvar

$$0 = \Delta_r H^\ominus - RT^2 \left(\frac{\partial (\ln K)}{\partial T} \right)_p$$

ktorý nakoniec dáva van't Hoffov vzťah

$$\left(\frac{\partial (\ln K)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^\ominus}{RT^2}$$

Výraz na ľavej strane chápeme v zmysle zmeny logaritmu rovnovážnej konštanty pri malej zmene teploty za konštantného tlaku

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta (\ln K)}{\Delta T} = \frac{d \ln K}{dT}, \quad [p]$$

Ak poznáme znamienko štandardnej reakčnej entalpie (z toho, či je reakcia endotermická alebo exotermická), potom môžeme vyvodit', či sa rovnovážna konštantna reakcie s teplotou bude zvyšovať alebo znižovať (tab. 6.3):

- pre exotermické reakcie prebiehajúce pri konštantnom tlaku ($\Delta_r H^\ominus < 0$) zvýšenie teploty ($\Delta T > 0$) spôsobí zmenšenie hodnoty K ,
- pre endotermické reakcie prebiehajúce pri konštantnom tlaku ($\Delta_r H^\ominus > 0$) zvýšenie teploty ($\Delta T > 0$) spôsobí zväčšenie hodnoty K .

Tabuľka 6.3. Zmena rovnovážnej konštanty s teplotou

Zmena entalpie	Zmena teploty	Zmena K [p]	Slovom
$\Delta_r H^\ominus < 0$ exotermická reakcia	$\Delta T > 0$ $\Delta T < 0$	zmenšuje sa zväčšuje sa	Pri exotermickej reakcii zvýšená teplota podporuje reaktanty
$\Delta_r H^\ominus > 0$ endotermická reakcia	$\Delta T > 0$ $\Delta T < 0$	zväčšuje sa zmenšuje sa	Pri endotermickej reakcii zvýšená teplota podporuje produkty

Výraz definujúci rovnovážnu konštantu si upravíme za pomoci reakčnej entalpie a entropie takto

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus = -RT \ln K$$

a prepíšeme ho na tvar

$$\ln K = -\left(\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}\right)\frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta_r S^\ominus}{R}\right)$$

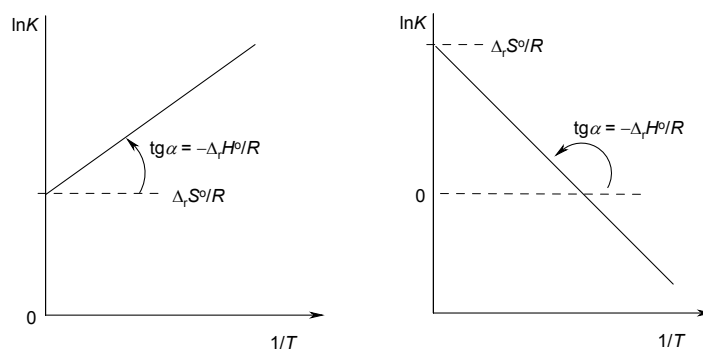
Toto je vlastne rovnica priamky typu $y = ax + b$ keď máme $x = (1/T)$ a $y = \ln K$. Ak takúto závislosť vyjadríme grafom (obr. 6.7), potom smernicou priamky je

$$a = -(\Delta_r H^\ominus / R)$$

a úsekom vytnutým na osi y je

$$b = (\Delta_r S^\ominus / R)$$

Z grafickej závislosti $\ln K$ od $1/T$ možno určiť hodnoty štandardnej reakčnej entalpie a štandardnej reakčnej entropie.



Obr. 6.7. Lineárna závislosť logaritmu rovnovážnej konštanty od prevrátenej hodnoty termodynamickkej teploty.

Druhým vzťahom je závislosť rovnovážnej konštanty od tlaku pri konštantnej teplote. Keďže tlaková zmena pre kvapalné a tuhé látky je veľmi malá, takáto závislosť sa dotýka plynných látok. Pre túto situáciu použijeme rovnovážnu konštantu vyjadrenú prostredníctvom molových zlomkov K_x . Jej tlaková zmena má tvar

$$\left(\frac{\partial(\ln K_x)}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta \nu}{p}$$

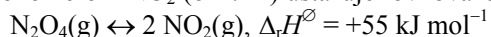
pričom pripomeňme, že celková zmena látkového množstva je $\Delta \nu = (p + r + \dots) - (a + b + \dots)$. Vzťah znamená, že ak je sústava v rovnováhe pri konštantnej teplote a pri reakcii sa znižuje látkové množstvo plynných látok ($\Delta \nu < 0$), potom zvýšenie tlaku ($\Delta p > 0$) vyvolá premenu istého množstva reaktantov na produkty. Naopak, pri znížení tlaku sa isté množstvo produktov premení na reaktanty. Aby sme predišli nedorozumeniu: od celkového tlaku závisí iba rovnovážna konštantka K_x , nie však K_p .

Princíp pohyblivej rovnováhy (tiež *Le Chatelierov princíp*) hovorí:

- 1) ak je sústava v rovnováhe a vonkajšie podmienky sa nemenia, rovnováha sa zachováva,
- 2) porušenie rovnováhy vonkajším pôsobením (zmenou teploty alebo tlaku) vyvoláva zmeny, ktorými sa sústava usiluje zabrániť účinkom tohto pôsobenia.

Je to vlastne *zákon akcie a reakcie* pre chemické sústavy.

Príklad: Vplyv teploty a tlaku na chemickú rovnováhu. V plynnej fáze sa medzi dimérom N_2O_4 (ozn. D) a monomérom NO_2 (ozn. M) ustáľuje rovnováha



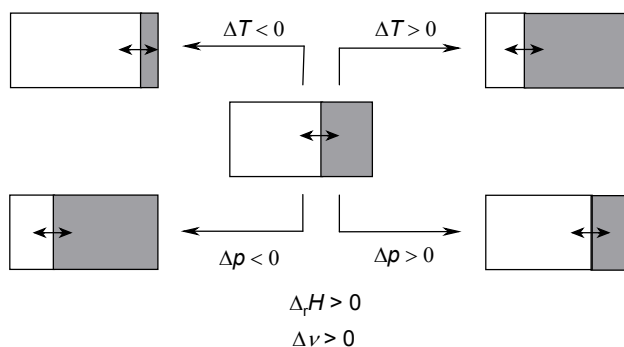
Vzťah medzi látkovými množstvami upravuje rozsah reakcie: $\xi = n(\text{N}_2\text{O}_4)/1 = n(\text{NO}_2)/2$. Pri rozklade diméru sa zväčšuje látkové množstvo plynných látok, $\Delta \nu = 2 - 1 = +1$. Rovnovážna konštanta zloženia pre rozklad diméru má tvar

$$K_x = \frac{x^2(\text{NO}_2)}{x(\text{N}_2\text{O}_4)}$$

a tlaková rovnovážna konštanta je $K_p = K_x \cdot p^{\Delta \nu}$.

Pri teplote $T = 298 \text{ K}$ (približne izbová teplota $25 \text{ }^\circ\text{C}$) a tlaku $p = 101,3 \text{ kPa}$ (atmosférický tlak) je za rovnováhy 18,5 % diméru rozloženého na monomér. Prítomnosť monoméru NO_2 sa prejaví farbou zmesi, pretože táto plynná látka je hnedo sfarbená (obr. 6.8).

Pri ochladení sústavy na teplotu $T = 273 \text{ K}$ (približne $0 \text{ }^\circ\text{C}$) a zachovaní tlaku sa hodnota rovnovážnej konštanty zmenší (pretože je to endotermický dej) a pri novej rovnováhe bude iba 0,8 % diméru rozloženého na monomér. V dôsledku toho hnedé sfarbenie zmesi vymizne.



Obr. 6.8. Schéma posuvu rovnováhy pri zmene teploty a tlaku: D (svetlý) ↔ M (tmavý).

Pri zachovaní teploty, ale pri znížení tlaku ($\Delta p < 0$) na $p = 50,6 \text{ kPa}$ sa rovnovážna konštanta zloženia zväčší a za novej rovnováhy bude 25,7 % diméru rozloženého na monomér.

Prídavkom niektorej zložky reakčnej zmesi (pri konštantnej teplote a tlaku) sa rovnováha musí obnoviť, čo sa dosiahne chemickou premenou. Napr. prídavok diméru spôsobí, že jeho časť bude disociovať na monomér do takej miery, kým sa opäť neobnoví rovnováha.

7 Voda a roztoky elektrolytov

Pojmy: vodivosť, konduktivita, molová vodivosť, elektrolyt, disociácia, iónové číslo, silný elektrolyt, slabý elektrolyt, stupeň disociácie, Ostwaldov zried'ovací zákon, vylučovacia reakcia, zrážacia reakcia, súčin rozpustnosti, metatetická reakcia, soľ.

Lahko možno overiť, že rôzne látky v prepúšťajú elektrický prúd v rôznej miere. K tomu potrebujeme zapojiť do elektrického obvodu dostatočne citlivý ampérmeter a skúmanú látku, napr. hliníkový drôt, valček síry, alebo kontakty ponoríme do skúmanej kvapaliny. Takto zistíme, že hliník je vodič prúdu, síra je nevodič a čistá (destilovaná voda) prakticky neprepúšťa elektrický prúd. Naproti tomu technická voda (napr. z vodovodu) prepúšťa prúd v oveľa väčšej miere. (Zistenie S.A. Arrheniusa, že dva nevodiče, akými sú voda a kamenná soľ, dávajú vodivý roztok bolo prijaté s veľkou nedôverou a jeho dizertačná práca bola hodnotená najhorším skóre. Neskôr boli jeho práce ocenené Nobelovou cenou.)

- Vodivosť roztoku, G [$S = \Omega^{-1}$ – siemens], sa zavádza ako prevrátená hodnota jeho odporu R [$\Omega = V A^{-1}$ – ohm]: $G = 1/R$. Odpor sa určí z Ohmovho zákona $R = U/I$.

- Vodivosť kvapalnej vzorky je priamo úmerná jej prierezu A a nepriamo úmerná jej dĺžke l
 $G = \kappa A / l$

kde koeficient úmernosti κ sa nazýva konduktivita.

- Molová vodivosť, A_m ($S m^2 mol^{-1}$), je konduktivita vzťahnutá na jednotkovú koncentráciu
 $A_m = \kappa / c$

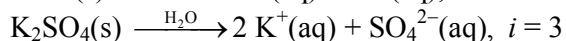
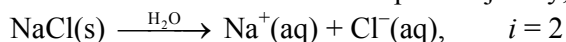
Jej typické hodnoty sú okolo $10 mS m^2 mol^{-1}$.

Elektrolyt je látka prepúšťajúca elektrický prúd, v ktorej sú nositeľmi náboja ióny: katióny a anióny. Väčšina elektrolytov zahŕňa kvapalnú fázu – roztoky alebo taveniny.

Existencia katiónov a aniónov je spôsobená disociáciou (ionizáciou) elektrolytu – rozpadom na ióny. Napr., NaCl je elektrolytom ako v tavenine, tak aj vo vodnom roztoku. Iónové číslo i je počet iónov pripadajúcich na jednotkové množstvo elektrolytu (na jeho vzorcovú jednotku).

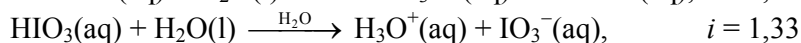
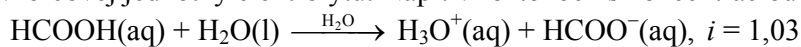
Silný elektrolyt je látka úplne (takmer kvantitatívne) v roztoku disociovaná na ióny (ionizovaná).

Komentár. Iónové číslo silného elektrolytu sa zhoduje s počtom iónov odvodených od vzorцovej jednotky elektrolytu. Znamená to, že látkové množstvo iónov v roztoku je (skoro) celočíselným násobkom i látkového množstva rozpustenej látky, napr.



Slabý elektrolyt je látka v roztoku čiastočne disociovaná.

Komentár. V roztoku slabého elektrolytu sa nachádzajú nedisociované molekuly aj ióny látky vzniknuté jej disociáciou. Preto iónové číslo i je (omnoho) menšie než počet iónov odvodených od vzorцovej jednotky elektrolytu. Napr. v roztokoch s koncentráciou $c = 1 mol dm^{-3}$ platí



Svante A. Arrhenius
(1859-1927)
Nobelova cena: 1903
„za elektrolytickú teóriu
disociácie“

Stupeň disociácie α slabého elektrolytu sa definuje podielom látkového množstva disociovej formy $n_{\text{dis}}(\text{L})$ a celkového látkového množstva látky v roztoku

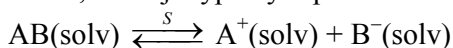
$$\alpha = \frac{n_{\text{dis}}(\text{L})}{n(\text{L})}$$

Komentár. 1. Vydelením čitateľa aj menovateľa rovnakým objemom dostaneme vzťah medzi koncentráciou disociovej formy a celkovou (analytickou) koncentráciou látky v roztoku

$$\alpha = \frac{c_{\text{dis}}(\text{L})}{c(\text{L})}$$

2. Hodnota stupňa disociácie sa pohybuje v intervale $0 < \alpha \leq 1$, v závislosti od celkovej koncentrácie látky v roztoku.

Odvodenie závislosti stupňa disociácie od koncentrácie látky. 1. Vychádzame z rovnice disociácie, ktorá je typickým príkladom rovnovážnej reakcie



ktorú charakterizuje rovnovážna konštanta

$$K = \frac{[\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-]}{[\text{AB}]}$$

2. Vzťah medzi látkovými množstvami chemicky premenených častíc vyjadruje rozsah reakcie, ktorý v uvedenom jednoduchom prípade dáva

$$\xi = n(\text{A}^+) = n(\text{B}^-) = n(\text{AB})$$

Keďže tieto látkové množstvá sa nachádzajú v rovnakom objeme, vydelením objemom dostaneme vzťah medzi koncentraciami, teda

$$c(\text{A}^+) = c(\text{B}^-) = c_{\text{dis}}(\text{AB})$$

a pri chemickej rovnováhe medzi rovnovážnymi koncentraciami

$$[\text{A}^+] = [\text{B}^-] = [\text{AB}]_{\text{dis}}$$

3. Celkovú (analytickú) koncentráciu látky v roztoku označíme c a za pomoci stupňa ionizácie napíšeme vzťahy

$$[\text{A}^+] = [\text{B}^-] = [\text{AB}]_{\text{dis}} = \alpha \cdot c$$

ktoré dosadíme do čitateľa rovnovážnej konštanty. Do jej menovateľa vchádza rovnovážna koncentrácia neionizovanej formy, ktorá je rozdielom celkovej koncentrácie látky a koncentrácie ionizovanej formy, teda

$$[\text{AB}]_{\text{nedis}} = c - [\text{AB}]_{\text{dis}} = c - \alpha \cdot c$$

4. Výsledkom je

$$K = \frac{(\alpha \cdot c)(\alpha \cdot c)}{c - (\alpha \cdot c)} = c \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Uvedený zápis je ekvivalentným prepisom Ostwaldovho zriedovacieho zákona, ktorý hovorí, že *stupeň disociácie elektrolytu sa zvyšuje pri zriedovaní roztoku*. (Ostwaldov zákon bol pôvodne formulovaný pre vodivosti elektrolytov.) Úpravou výrazu pre rovnovážnu konštantu disociácie dostaneme kvadratickú rovnicu vzhľadom na stupeň disociácie

$$c\alpha^2 + K\alpha - K = 0$$

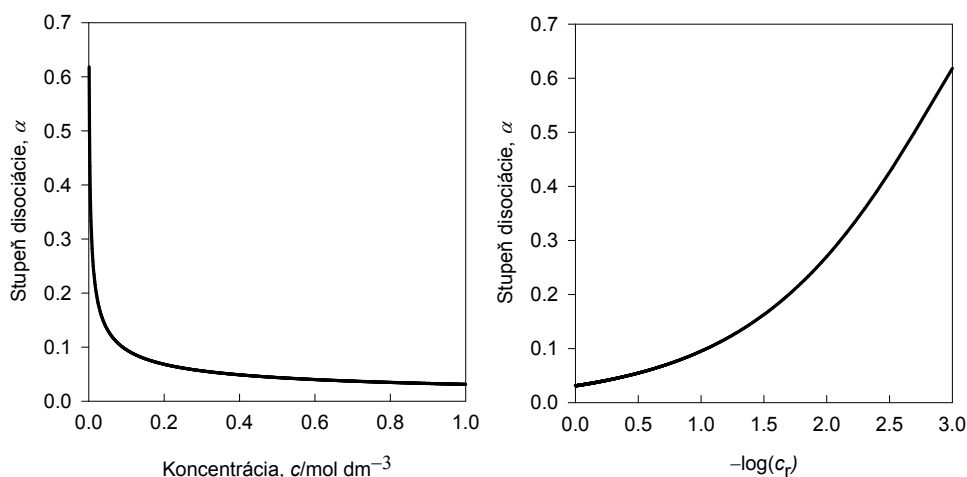
ktorá má len jeden prijateľný (kladný) koreň

$$\alpha = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4Kc}}{2c}$$



Friedrich W. Ostwald
(1853-1932)
Nobelova cena: 1909

Uvedenú funkciu možno graficky zobrazit', ako je to uvedené na obr. 7.1. Z grafu vyplýva, že aj v prípade slabých elektrolytov ($K \ll 1$) sa stupeň disociácie silne zvyšuje v dostatočne zriedenom roztoku ($c \rightarrow 0$).



Obr. 7.1. Závislosť stupňa disociácie od koncentrácie látky pri hodnote $K = 10^{-3}$.

Molová vodivosť silne závisí od koncentrácie elektrolytu, ale pri veľmi nízkych koncentráciách sa blíži k limitnej hodnote označovanej ako medzná molová vodivosť A_m^0 . Tieto veličiny sú vo vzťahu so stupňom disociácie

$$A_m = \alpha A_m^0$$

Keď prepíšeme výraz pre konštantu disociácie do tvaru

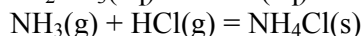
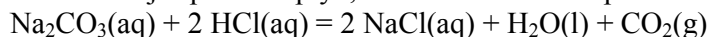
$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{\alpha c}{K}$$

potom substitúciou za α dostaneme pôvodné vyjadrenie Ostwaldovho zriedovacieho zákona

$$\frac{1}{A_m} = \frac{1}{A_m^0} + \frac{A_m c}{K(A_m^0)^2}$$

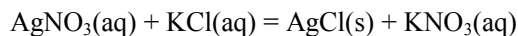
Podľa tejto rovnice závislosť $y = 1/A_m$ od $x = A_m c$ vytína na osi y úsek $b = 1/A_m^0$.

Vylučovacie reakcie sú také pri ktorých aspoň jeden z produktov je v inej fáze, ako reaktanty. Vylúčená látka je spravidla plyn, alebo tuhá látka. Napr.

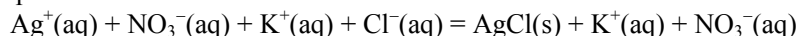


Zrážacia reakcia je druh vylučovacej reakcie pri ktorej sa z kvapalnej fázy vylučuje tuhá látka.

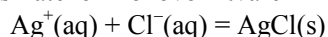
Napr. reakcia v stechiometrickom tvare



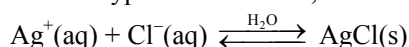
sa napíše v iónovom tvare ako



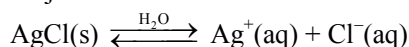
a v skrátrenom iónovom tvare



Keďže ide o typickú rovnováhu, namiesto je zápis prostredníctvom dvoch šípok



Tento zápis vyjadruje tvorbu málo rozpustnej látky AgCl z jej iónov v roztoku. Zápisom protismernej reakcie je



a je vyjadrením rozpúšťania AgCl na príslušné ióny vo vodnom roztoku.

Zrážacie reakcie sa kvantitatívne posudzujú prostredníctvom príslušnej *aktivitnej rovnovážnej konštanty* K_a , ktorá sa vzťahuje na reakciu disociácie elektrolytu.

a) Pri disociácii jednoduchého binárneho elektrolytu typu AB máme rovnicu



a *aktivitná rovnovážna konštanta* je

$$K_a = a(\text{A}^+) \cdot a(\text{B}^-)$$

Táto nezahŕňa aktivitu tuhej fázy, pretože jej hodnota je jednotková.

b) Pri nižších koncentráciách iónov v roztoku sa aktivita iónov blíži k relatívnym koncentráciám, takže možno použiť zápis prostredníctvom *koncentračnej rovnovážnej konštanty*

$$K_c = [\text{A}^+] \cdot [\text{B}^-]$$

c) Pri zložitejšom druhu elektrolytu máme rovnicu disociácie v tvare



ktorú charakterizuje *aktivitná rovnovážna konštanta*

$$K_a = a(\text{A}^{n+})^m \cdot a(\text{B}^{m-})^n$$

prípadne *koncentračná rovnovážna konštanta*

$$K_c = [\text{A}^{n+}]^m \cdot [\text{B}^{m-}]^n$$

Súčin rozpustnosti K_s je *aktivitná rovnovážna konštanta* pre reakciu rozpúšťania elektrolytu. Zahŕňa aktivity iónov v roztoku umocnené na ich stechiometrický koeficient.

Odvodenie pre koncentráciu silného elektrolytu. 1. V rovnici rozpúšťania elektrolytu sú látkové množstvá viazané prostredníctvom rozsahu reakcie takto

$$\xi = \frac{n(\text{A}^{n+})}{m} = \frac{n(\text{B}^{m-})}{n} = n(\text{A}_m\text{B}_n)$$

a potom v rovnakom objeme roztoku platí vzťah medzi koncentraciami

$$\frac{c(\text{A}^{n+})}{m} = \frac{c(\text{B}^{m-})}{n} = c(\text{A}_m\text{B}_n) = c$$

2. Dosadením do súčinu rozpustnosti máme

$$K_s = (mc)^m \cdot (nc)^n = (m^m n^n) c^{m+n}$$

odkiaľ osamostatníme

$$c^{m+n} = \frac{K_s}{(m^m n^n)}$$

3. Odmocnením dostávame vzťah pre koncentráciu silného elektrolytu prítomného v roztoku (v úplne disociovej forme)

$$c = \sqrt[n+m]{\frac{K_s}{m^m n^n}} = \left(\frac{K_s}{m^m n^n} \right)^{1/(n+m)}$$

4. Pre najjednoduchší prípad binárneho elektrolytu ($m = n = 1$) sa vzťah zjednoduší na $c = \sqrt{K_s}$.

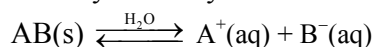
5. Pripomeňme si vzťah medzi koncentráciou látky $c(\text{L})$ a jej hmotnostným zlomkom $w(\text{L})$ prostredníctvom hustoty roztoku ρ a molovej hmotnosti látky $M(\text{L})$, teda

$$c(\text{L}) = w(\text{L}) \cdot \frac{\rho}{M(\text{L})}$$

z ktorého potom možno určiť rozpustnosť $s_1 = 100 w$ látky (v g látky na 100 g roztoku).

Koncentráciu rozpustenej látky v roztoku (a tým aj jej rozpustnosť) možno ovplyvniť štyrmi spôsobmi.

1. Pri endotermickom deji rozpúšťania zvyšovanie teploty vedie k zväčšeniu rovnovážnej konštanty (súčinu rozpustnosti) podľa vant'Hoffovho vzťahu, a tým k zvýšeniu rozpustnosti látky. Naopak, pri exotermickom deji rozpúšťania zvyšovanie teploty povedie k zmenšeniu rovnovážnej konštanty a následne k zníženiu rozpustnosti.
2. Ak zmeníme hmotnosť a tým aj objem rozpúšťadla, potom v zmenenom objeme roztoku sa menia aj koncentrácie jednotlivých zložiek podľa vzťahu $c = n/V$. Preto sa ustalať nová rovnováha pri ktorej sa súčin rozpustnosti zachováva. Napr. odparením časti rozpúšťadla pri konštantnej teplote by sa koncentrácie zložiek v roztoku zväčšili nad dovolenú hranicu, čo sa prejaví vylúčením látky (vyzrážaním) z roztoku.
3. Ak do nasýteného roztoku v rovnováhe s tuhou fázou pridáme jeden ión v nadbytku, potom na zmenené koncentračné pomery sústava reaguje vyzrážaním časti látky. Napr. pre binárny elektrolyt v rovnováhe



pridanie látky AC spôsobí, že okamžité koncentrácie presahujú hodnotu súčinu rozpustnosti $K_c < \{c(A^+)_{AB} + c(A^+)_{AC}\} \cdot c(B^-)$

Následne sa istý podiel látky AB vyzráža tak, aby sa zachovala hodnota súčinu rozpustnosti.

4. Ak do roztoku v rovnováhe pridáme iné rozpúšťadlo (spravidla s inou polaritou charakterizovanou relatívnou permitivitou ϵ_r), potom rozpustnosti látok sa menia. Pri vhodnej voľbe možno dosiahnuť vyzrážanie látky z roztoku. Napr. prídavok etanolu do vodného roztoku NaCl povedie k vyzrážaniu časti NaCl, pretože táto látka je v etanole menej rozpustná.

Látka sa považuje za málo rozpustnú vtedy, keď hodnota jej súčinu rozpustnosti je $K_s < 10^{-4}$. Hodnoty súčinu rozpustnosti pre niektoré elektrolyty sú uvedené v [tab. 7.1](#).

Tabuľka 7.1. Súčin rozpustnosti pri teplote $T = 298 \text{ K}$

Elektrolyt	K_s	Elektrolyt	K_s
Ca(OH) ₂	$1,3 \cdot 10^{-6}$	AgI	$8,5 \cdot 10^{-15}$
BaSO ₄	$1,5 \cdot 10^{-9}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,3 \cdot 10^{-32}$
Mg(OH) ₂	$8,9 \cdot 10^{-12}$	CuS	$8,5 \cdot 10^{-45}$

Pre reakciu zrážania látky, ktorá je protismernou vzhľadom na rozpúšťanie, platí, že jej rovnovážna konštantka je prevrátenou hodnotou súčinu rozpustnosti

$$K_{zr} = 1/K_s$$

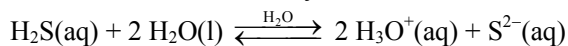
Táto veličina je v známom vzťahu so štandardnou reakčnou Gibbsovou energiou pre zrážanie

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K_{zr} = -RT \ln(1/K_s) = RT \ln K_s$$

Preto čím bude súčin rozpustnosti menší, tým bude zmena štandardnej Gibbsovej energie zrážania menšia (viac záporná). Z dvoch možných samovoľných dejov je vždy uprednostnený ten, ktorého zmena Gibbsovej energie je viac záporná. Ak teda máme v roztoku popri sebe dva ióny zrážateľné rovnakým činidlom, potom prebieha kvantitatívne vyzrážanie toho iónu, ktorého súčin rozpustnosti je menší. Napr. vo vodnom roztoku iónov I^- , Br^- a Cl^- prídavkom Ag^+ sa najprv vyzráža AgI, potom AgBr a nakoniec AgCl, pretože platí $K_s(AgI) < K_s(AgBr) < K_s(AgCl)$.

Zrážanie môže byť niekedy skomplikované následnými komplexotvornými reakciami. Napr. katióny Pb^{2+} možno vyvráždzať kvantitatívne iba práve potrebným množstvom aniónov OH^- , pretože vzniknutá zrazenina $\text{Pb}(\text{OH})_2$ sa v nadbytku aniónov OH^- ďalej rozpúšťa na hydroxokomplex $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$.

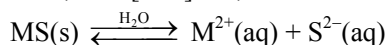
Priklad: Selektívne zrážanie sulfidov. Sulfán – H_2S ionizuje vo vode podľa rovnice



pričom koncentračná rovnovážna konštanta má hodnotu

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1,0 \cdot 10^{-23}$$

Z rozpustnosti H_2S vo vode pri štandardnej teplote dostaneme rovnovážnu koncentráciu $c(\text{H}_2\text{S}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, teda $[\text{H}_2\text{S}] = 0,1$. Reakcia rozpúšťania sulfidu typu MS je



a je charakterizovaná súčinom rozpustnosti

$$K_s = [\text{M}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$$

Ak dosadíme do rovnovážnej konštanty za $[\text{S}^{2-}]$, potom máme vzťah

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \cdot K_s}{[\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{M}^{2+}]}$$

z ktorého vyjadríme koncentráciu oxóniových iónov

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_c \cdot [\text{H}_2\text{S}] \cdot [\text{M}^{2+}]}{K_s}} = 1,0 \cdot 10^{-12} \sqrt{\frac{[\text{M}^{2+}]}{K_s}}$$

Zrážanie rozpusteného sulfidu nastáva vtedy, keď sú prekročené hraničné koncentrácie, teda keď platí

$$K_s < [\text{M}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]$$

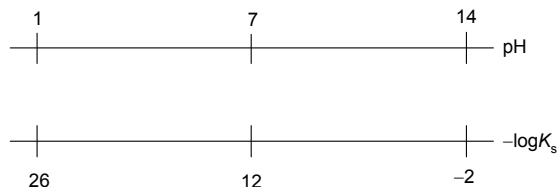
a tak

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < 1,0 \cdot 10^{-12} \sqrt{\frac{[\text{M}^{2+}]}{K_s}}$$

Pri rovnakej koncentrácii katiónov M^{2+} v roztoku čím je väčšia hodnota $K_s(\text{MS})$ pre daný sulfid (čím je sulfid rozpustnejší), tým musí byť menšia koncentrácia iónov H_3O^+ v roztoku, aby sa sulfid MS zrážal sulfánom. Pri vhodnejšom škálovaní stupnic máme

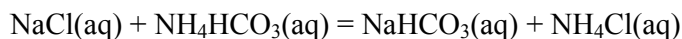
$$-\log[\text{H}_3\text{O}^+] > 12 + \frac{1}{2}(\log K_s - \log[\text{M}^{2+}])$$

Ak v roztoku máme koncentráciu $[\text{M}^{2+}] = 0,01$, potom hodnote $K_s(\text{MS}) = 10^{-12}$ odpovedá prahová hodnota zrážania $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 7$ (obr. 7.2). V kyslom roztoku s koncentráciou oxóniových iónov $c(\text{H}_3\text{O}^+) > 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ sa teda zrážajú všetky sulfidy, ktorých súčin rozpustnosti je $K_s(\text{MS}) < 10^{-12}$.

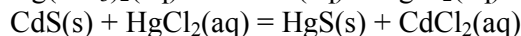
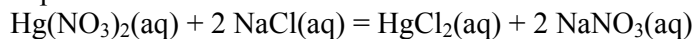


Obr. 7.2. Práhová hodnota pH pre zrážanie sulfidov MS sulfánom z roztokov s $c(\text{M}^{2+}) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$.

Metatetické reakcie (reakcie podvojnnej zámenny) sú reakcie dvoch látok (obvykle solí) pri ktorých si anióny a katióny navzájom vymieňajú partnerov. Hnacou silou metatetickej reakcie je spravidla tvorba málo rozpustného alebo málo ionizovaného produktu. Napr. technologicky dôležitým stupňom pri výrobe sódy je metatetická reakcia



Inými príkladmi sú:



Soľ je tuhá látka pozostávajúca z kationov a aniónov.

Komentár. 1. Soľ formálne vzniká neutralizáciou kyseliny a zásady.

2. Soli sú zväčša silné elektrolyty: v tavenine alebo v roztoku takmer kvantitatívne disociujú.

3. Väčšina dôležitých anorganických prírodných látok existuje v podobe soli. Napr. prírodným zdrojom sodíka a chlóru je NaCl (halit), zdrojom vápnika je CaCO₃ (vápenec), zdrojom dusíka v podobe dusičnanu je NaNO₃ (čilsky liadok), zdrojom fluóru je CaF₂ (fluorit) a pod.

4. Soľou je aj HgCl₂, ktorý je však slabý elektrolyt: vo vodnom roztoku disociuje iba nepatrne, takže roztok HgCl₂ obsahuje častice Hg²⁺, Cl⁻ a aj HgCl₂. Takisto soľou je MgCO₃; táto látka je vo vode málo rozpustná ($K_s = 10^{-15}$), hoci je silným elektrolytom (častice MgCO₃ vo vodnom roztoku neexistujú) a pri zohrievaní nad kritickú teplotu sa rozkladá na MgO a CO₂.

Soli majú množstvo úžitkových vlastností, z ktorých spomenieme:

1. malá rozpustnosť a farebnosť niektorých solí sa využíva v analytickej chémii na dôkazové reakcie prítomnosti (zvyčajne kovových) prvkov,
2. niektoré soli sú tavitel'né (majú vhodnú teplotu topenia) a v tomto stave dobre vedú elektrický prúd,
3. niektoré soli sú hydrolyzujúce (reagujú s vodou protolytickými reakciami) čo sa dá využiť napr. na prípravu tlmiacich roztokov (pozri ďalej),
4. určité soli existujú aj v podobe bezvodých látok aj hydrátov,
5. elektrická vodivosť roztokov solí sa dá využiť na úpravu iónovej sily roztoku.

Halogenidy obsahujú anión F⁻, Cl⁻, Br⁻ alebo I⁻. Podľa charakteru chemickej väzby ich triedime na *molekulové* (kovalentná väzba, napr. PCl₅), *iónové* (obsahujú ióny, napr. KCl) a halogenidy *s periodickou atómovou štruktúrou*, ktoré sú *sieťové* – 3D (napr. ZnI₂), *vrstevnaté* – 2D (napr. CdI₂, AlCl₃) alebo *reťazcové* – 1D (napr. AuI, SnCl₂). Iónové halogenidy sa tvoria väčšinou s kovovými prvkami, ktorých elektronegativita je malá. Vlastnosti fluoridov sa v často odlišujú od vlastností ostatých halogenidov, a preto budeme označovať X⁻ = Cl⁻, Br⁻ alebo I⁻ (tab. 7.2).

Tabuľka 7.2. Vlastnosti niektorých iónových halogenidov, X⁻ = Cl⁻, Br⁻ alebo I⁻

<i>Málo rozpustné</i>	<i>Dobre rozpustné</i>
CuX, AgX, TlX, PbX ₂ , Hg ₂ X ₂ , PtCl ₂ , LiF, NaF, MgF ₂ , AlF ₃ , CaF ₂ , SrF ₂ , BaF ₂	AgF, PtCl ₄ , AuCl ₃ , HgCl ₂ , LiCl, NaX, KX, MgCl ₂ , AlCl ₃ , CaX ₂ , SrX ₂ , BaX ₂ , NH ₄ F, KF
<i>Bezvodé</i> CoCl ₂ (modrý) FeCl ₃ (čiernohnedý) CuCl ₂ (žltý)	<i>Hydráty</i> CoCl ₂ ·6H ₂ O (ružový) FeCl ₃ ·6H ₂ O (hnedožltý) CuCl ₂ ·2H ₂ O (zelený)
<i>Sublimujúce</i> AlCl ₃ , FeCl ₃ ,	<i>Dobre tavitel'né</i> (θ_f /°C) NaCl (801), KCl (768)
<i>Nehydrolyzujúce</i> M ^I X, M ^{II} X ₂	<i>Hydrolyzujúce</i> M ^I F (pH > 7), [M(H ₂ O) ₆] ⁿ⁺ X _n (pH < 7)
<i>Nevodivé, málovodivé</i> CdX ₂ , MgX ₂	<i>Vodivé (silné elektrolyty)</i> NaCl, KCl

- *Rozpustnosť* halogenidov vo vode je dobrá, s výnimkou niektorých fluoridov a halogenidov niektorých ťažkých kovov.
- *Hydráty* vytvára napr. $\text{LiCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sú dobre rozpustné), ale aj $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- *Teplná stálosť*: s výnimkou fluoridov, halogenidy sú zväčša prchavé látky, alebo dobre taviteľné látky. Niektoré z nich sublimujú.
- *Farebnosť*: bezfarebné sú halogenidy alkalických kovov a kovov alkalických zemín, farebné sú halogenidy prechodných prvkov, napr. $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ružový), $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (zelený), $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (červený), $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (zelený), $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (zelený), CrCl_3 (fialový), AgF (žltý), AgBr (svetložltý), AgI (oranžový), ale AgCl (biely), CuCl (biely), CdCl_2 (biely).

Dusičnany obsahujú anión NO_3^- . Chemická väzba má charakter:

- a) iónový $\text{M}^{\text{n}+}(\text{NO}_3^-)_n$, napr. v NaNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 ,
 - b) kovalentný $\text{M}-\text{NO}_3$, napr. v $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$,
 - c) koordinačný, napr. v $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_6]^{4-}$.
- *Rozpustnosť* dusičnanov vo vode je veľmi dobrá, anión NO_3^- nehydrolyzuje ($\text{pH} = 7$).
 - *Teplná stálosť*: dobre taviteľné sú LiNO_3 ($\theta_f = 252^\circ\text{C}$), NaNO_3 ($\theta_f = 312^\circ\text{C}$), KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 ($\theta_f = 209^\circ\text{C}$), v tavenine sa rozkladajú na dusitan a dikyslík; ostatné dusičnany sa rozkladajú na oxid kovu a oxidy dusíka, napr. $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$. Explozívne sa môže rozkladať NH_4NO_3 .
 - *Farebnosť*: väčšina dusičnanov sú bezfarebné látky, farebné sú dusičnany prechodných prvkov, napr. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (fialový), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (fialový), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ružový), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (červený), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (zelený), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (modrý).

Uhličitaný obsahujú anión CO_3^- , hydrogenuhličitaný anión HCO_3^- . Chemická väzba má spravidla iónový charakter, niekedy sa uplatňuje koordinačná väzba, napr. v $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{CO}_3)]^+$.

- *Rozpustnosť* uhličitanov vo vode je malá, okrem $\text{M}^{\text{I}}_2\text{CO}_3$, pre $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}$, K , Rb , Cs a NH_4^+ . Anión CO_3^{2-} hydrolyzuje (pH roztokov $\gg 7$).
- *Hydráty* vytvára $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$.
- *Teplná stálosť*: dobre taviteľné sú $\text{M}^{\text{I}}_2\text{CO}_3$, pre $\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}$, K , Rb , Cs a NH_4^+ . Ostatné uhličitaný sa rozkladajú pod teplotou topenia na oxid kovu a CO_2 , napr. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.
- *Farebnosť*: väčšina uhličitanov sú bezfarebné látky, farebné sú uhličitaný prechodných prvkov, napr. MnCO_3 (ružovočervený), FeCO_3 (žltý), CoCO_3 (svetločervený), NiCO_3 (svetlozelený), $\text{CuCO}_3\cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (zelený), Ag_2CO_3 (žltý).

Hydrogenuhličitaný $\text{M}^{\text{I}}\text{HCO}_3$ v tuhom skupenstve sú známe len pre alkalické kovy a NH_4^+ ; v roztoku sú známe aj $\text{M}^{\text{II}}(\text{HCO}_3)_2$ pre $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}$, Sr a Ba . Hydrogenuhličitaný sú menej rozpustné ako príslušné uhličitaný. Teplom sa transformujú na uhličitaný: $2\text{M}^{\text{I}}\text{HCO}_3 \rightarrow \text{M}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Sírany obsahujú anión SO_4^{2-} , hydrogensírany anión HSO_4^- , disírany anión $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$. Chemická väzba má spravidla iónový charakter, niekedy sa uplatňuje koordinačná väzba, napr. v $[\text{Cu}(\text{py})_4(\text{SO}_4)]\cdot \text{H}_2\text{O}$, kde py – pyridín.

Rozpustnosť síranov vo vode je dobrá, okrem $\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4$, pre $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}$, Sr , Ba , Pb a Tl_2SO_4 . Anión SO_4^{2-} nehydrolyzuje (pH roztokov = 7).

- *Hydráty* vytvára $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Glauberova soľ), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sadrovec), $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (sadra), *schönity* (*Tuttonove soli*) $\text{M}_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ a *kamence* $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
- *Tepelná stálosť*: sírany sú dobre tavitel'né látky; niektoré sa teplom rozkladajú na oxid kovu a SO_3 (niekedy SO_2) a O_2 , napr. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$.
- *Farebnosť*: väčšina síranov sú bezfarebné látky, farebné sú sírany prechodných prvkov, napr. $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (fialový), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (žltý), $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ružový, ružová skalica), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (zelený, zelená skalica), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (červený), $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (zelený), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (modrý, modrá skalica), Hg_2SO_4 (žltý), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (zelenomodrý, Mohrova soľ); bezvodý CuSO_4 je biely.

Hydrogensírany $\text{M}^{\text{I}}\text{HSO}_4$ sú vo vode veľmi dobre rozpustné. Anión HSO_4^- sa voči vode správa ako kyselina, a preto vodné roztoky hydrogensíranov majú kyslý charakter ($\text{pH} < 7$). Hydrogensírany sa zahrievaním transformujú na disírany kondenzačnou reakciou: $2 \text{M}^{\text{I}}\text{HSO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Disírany sú vo vode dobre rozpustné.

Sulfidy obsahujú anión S^{2-} , hydrogensulfidy anión HS^- , disulfidy anión S_2^{2-} . Podľa charakteru chemickej väzby sulfidy triedime na *molekulové* (kovalentná väzba, napr. CS_2), *iónové* (obsahujú ióny, napr. Li_2S) a sulfidy *s periodickou atómovou štruktúrou*, ktoré sú *siet'ové* – 3D (napr. MnS , ZnS , FeS , FeS_2), *vrstevnaté* – 2D (napr. SnS_2 , PtS_2) alebo *reťazcové* – 1D (napr. Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , HgS).

- *Rozpustnosť* sulfidov vo vode je nízka (malá hodnota súčinou rozpustnosti K_s) okrem sulfidov alkalických kovov – Na_2S a K_2S . Anión S^{2-} silne hydrolyzuje (pH roztokov $\gg 7$). $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ je známy iba vo vodnom roztoku.
- *Hydráty* vytvára $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ktorý je známy aj v bezvodovej forme ako Na_2S .
- *Tepelná stálosť*: sulfidy alkalických kovov sú dobre tavitel'né látky; ostatné sulfidy sa pri zahrievaní na vzduchu (pražení) menia na oxidy a SO_2 .
- *Farebnosť*: mnohé sulfidy sú farebné látky, Sb_2S_5 (žltý), Sb_2S_3 (oranžový/žltý), As_2S_5 (žltý), As_2S_3 (žltý), Bi_2S_3 (hnedý), SnS (hnedý), SnS_2 (oranžový), CdS (žltooranžový), MnS (žltý/zelený), FeS (hnedý), FeS_2 (žltý – pyrit), PtS (sivočierny), PtS_2 (sivočierny). Čierne sú CoS , NiS , CuS , Cu_2S , Ag_2S , HgS a PbS .

Hydrogensulfidy alkalických kovov NaHS , KHS a NH_4HS sú vo vode rozpustné. Anión HS^- hydrolyzuje v menšej miere ako S^{2-} , jeho roztoky sú však stále zásadité.

Fosforečnany obsahujú anión PO_4^{3-} , hydrogenfosforečnany anión HPO_4^{2-} , dihydrogenfosforečnany anión H_2PO_4^- , difosforečnany anión $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Chemická väzba je spravidla iónová, ale pri niektorých fosforečnanoch môže byť aj kovalentná (napr. AlPO_4).

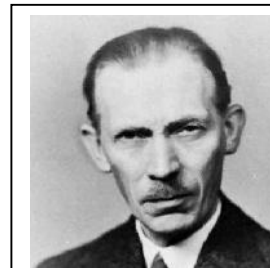
- *Rozpustnosť* fosforečnanov vo vode je dobrá pre M_3PO_4 a M_2HPO_4 ($\text{M}^{\text{I}} - \text{NH}_4^+$ a alkalický kov okrem Li). Dihydrogenfosforečnany sú dobre rozpustné a ich roztoky reagujú kyslo ($\text{pH} < 7$). $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ je rozpustný, ale $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sú nerozpustné.
- *Hydráty* vytvárajú napr. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- *Tepelná stálosť*: fosforečnany sú tepelne odolné.
- *Farebnosť*: fosforečnany neprechodných prvkov sú bezfarebné.

Difosforečnany sa pripravujú tepelnou kondenzáciou hydrogenfosforečnanov, napr. $2 \text{Na}_2\text{HPO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, alebo a dihydrogenfosforečnanov, napr. $2 \text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Difosforečnany alkalických kovov sú vo vode dobre rozpustné, ich roztoky reagujú slabozásadito. Dihydrogendifosforečnany sú väčšinou dobre rozpustné a ich roztoky sú slabokyslé.

8 Voda a acidobázické reakcie

Reakcie kyselín a zásad tvoria najrozšírenejšiu skupinu chemických reakcií. Ich teoretický a praktický význam vyústil v úsilie o čo najadekvátnejšie definovanie pojmov kyselina, zásada a soľ. Z viacerých existujúcich definícií sa v chémii uplatnili najmä Arrheniova, Brönstedova a Lewisova. Tieto teórie sú špeciálnymi prípadmi zovšeobecnenej teórie kyselín a zásad podľa Usanoviča.

V Brönstedovej teórii kyselín a zásad sa predpokladá výmena kationu H^+ (čo je protón). Takáto častica vo vodnom prostredí nemôže samostatne existovať. V dôsledku silného elektrostatického poľa sa vždy asociuje na molekulu vody, takže skutočne existujúcou časticou vo vodnom roztoku je oxóniový kation H_3O^+ . Tento je ďalej obalovaný – hydratovaný štyrmi molekulami vody, takže vždy sa jedná o časticu $H_3O^+(aq)$.



Johannes N.
Brønsted
(1879-1947)

Brönstedova teória kyselín a zásad prekonala staršiu Arrheniovu teóriu (S.A. Arrhenius, 1887), podľa ktorej:

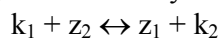
- kyselina (AH) je látka disociujúca vo vodnom prostredí na kation H^+ a aniónový zvyšok kyseliny A^- ,
 - zásada (BOH) je látka disociujúca vo vodnom prostredí na anión OH^- a kationový zvyšok B^+ .
- Arrheniove kyseliny sú napr. HCl, H_2SO_4 , HCN (vyhovujú aj Brönstedovej definícii) a Arrheniove zásady sú napr. KOH, $Ca(OH)_2$ a pod. Reakciou Arrheniovej kyseliny AH a zásady BOH vzniká v roztoku soľ AB zo zvyšku kyseliny a zásady.

Lewisova teória kyselín a zásad sa používa pri koordinačných zlúčeninách.

Podľa Brönstedovej definície (J.N. Brønsted, 1923):

- kyselina je častica, ktorá je schopná uvoľňovať protón (donor protónu),
- zásada je častica, ktorá je schopná prijímať protón (akceptor protónu).

Komentár. 1. Kyselina existuje len v spojení s inou zásadou – protón uvoľnený z kyseliny prijíma zásada. Tým sa ale kyselina (k_1) mení na zásadu (z_1) a zásada (z_2) na kyselinu (k_2)



2. Brönstedove kyseliny sú napr. HCl, H_2O , $HClO_3$, HCN, H_3O^+ , HPO_4^{2-} a Brönstedove zásady napr. NH_3 , OH^- , H_2O , HSO_4^- a pod.

- Konjugovaný pár** je tvorený kyselinou $k_1 = AH$ a jej zásaditou formou $z_1 = A^+$. Napr. konjugované páry sú

$$HNO_3 \leftrightarrow NO_3^- + H^+$$

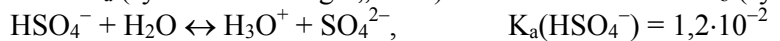
$$HSO_4^- \leftrightarrow SO_4^{2-} + H^+$$
- Protolytická reakcia** prebieha medzi konjugovanými párami tak, že si vymieňajú protón. Protolytické reakcie členíme nasledovne:
 - autoptolýza
 - ionizácia kyseliny alebo zásady
 - vytesňovanie kyseliny alebo zásady z jej soli
 - neutralizácia
 - hydrolýza

Amfiprotná látka má schopnosť vystupovať aj ako Brönstedova kyselina, aj ako Brönstedova zásada.

Komentár. 1. Príkladmi amfiprotných látok sú H_2O , HSO_4^- , HCO_3^- , $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ a i. Napr. H_2O podľa okolností reaguje ako kyselina, alebo zásada



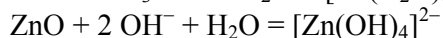
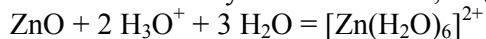
2. Aby sa predišlo nejednoznačnému pochopeniu, pri amfiprotných látkach treba rovnovážne konštanty ich reakcií vždy vzťahovať na určitú reakciu. Napr. kyslé vlastnosti HSO_4^- vyjadruje konštantu K_a (symbol a – z angl. „acid“) a zásadité konštantu K_b (symbol b – z angl. „base“)



Amfotérna látka má schopnosť reagovať aj s kyselinou, aj so zásadou.

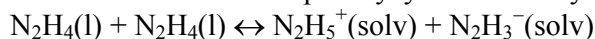
Komentár. 1. Amfotérna látka nemusí mať protón, hoci sama vystupuje v úlohe zásady resp. kyseliny.

2. Príkladmi amfotérnych látok sú ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 a $\text{Al}(\text{OH})_3$. Napr.

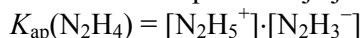


Autoprotolýza je protolytická reakcia medzi dvoma molekulami amfiprotnej látky v roztoku za vzniku kyseliny a zásady.

Komentár. 1. Príkladmi autoprotolýzy sú reakcie hydrazínu a etanolu

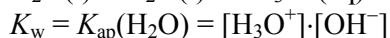
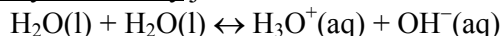


2. Do konštanty rovnovážnej autoprotolýzy vchádzajú iba rovnovážne koncentrácie produktov, pretože aktivita rozpúšťadla je jednotková, napr.



3. Autoprotolýza neprebíha v tuhej alebo v plynnej fáze. Napr. autoprotolýza vody je skutočnou chemickou reakciou prebiehajúcou pri rozpustení ľadu, alebo v momente kondenzácie vodnej pary.

Iónový súčin vody je rovnovážna konštantu autoprotolýzy vody



Komentár. 1. Hodnota tejto konštanty je $K_{\text{w}} = 1,0 \cdot 10^{-14}$ pri teplote $\theta = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ (pri teplote blízkej štandardnej teplote $T = 298,15 \text{ K}$).

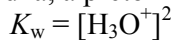
2. Uvedomme si, že voda je málo ionizovaná látka (slabý elektrolyt).

Vodíkový exponent, pH [bezrozmerný], je definovaný ako záporný dekadický logaritmus koncentrácie oxóniových iónov

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Komentár. 1. Zmysel zavedenia tejto veličiny spočíva v tom, že pri malých koncentráciách oxóniových iónov budeme namiesto malých čísiel používať vhodnejšie kladné čísla – medzi 0 a 14. Pre roztok silnej kyseliny o koncentrácii $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ je $\text{pH} = -\log(1) = 0$. Ak je napr. koncentrácia oxóniových iónov $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$ potom je $\text{pH} = -\log(10^{-12}) = 12$.

2. Pri autoprotolýze vody je koncentrácia vzniknutých oxóniových a hydroxidových iónov zhodná, a preto možno písať



Potom pre pH čistej vody dostaneme

$$\text{pH} = -\log(K_{\text{w}})^{1/2} = -\log(10^{-7}) = 7$$

Možno konštatovať, že pH čistej vody je 7,0 (pri teplote $\theta = 24 \text{ }^\circ\text{C}$).

3. Ako pri každej rovnovážnej konštante, aj iónový súčin vody sa mení s teplotou v závislosti od hodnoty štandardnej reakčnej entalpie $\Delta_r H^\ominus$. Reakcia autoprotolýzy vody je endotermická, $\Delta_{\text{ap}} H^\ominus = +55,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Preto podľa van't Hoffovho vzťahu sa rovnovážna konštanta autoprotolýzy s teplotou **zväčšuje** (tab. 8.1). Pri teplote $\theta = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ je iónový súčin vody rádovo 10^{-13} a potom pH čistej vody je iba 6,5.

Tabuľka 8.1. Iónový súčin vody pri rôznych teplotách

Teplota $\theta/^\circ\text{C}$	K_w	Teplota $\theta/^\circ\text{C}$	K_w	Teplota $\theta/^\circ\text{C}$	K_w
0	$1,15 \cdot 10^{-15}$	24	$1,00 \cdot 10^{-14}$	40	$2,95 \cdot 10^{-14}$
20	$6,81 \cdot 10^{-15}$	30	$1,83 \cdot 10^{-14}$	60	$9,50 \cdot 10^{-14}$

Analogicky vodíkovému exponentu, zavádza sa aj *exponent hydroxidových iónov* vzťahom

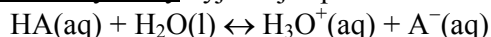
$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Potom v čistej vode pri teplote $\theta = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ platí

$$\text{pOH} = 7$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Ionizácia kyseliny vyjadruje správanie sa látky vzhľadom k vode ako *Brönstedova kyselina*

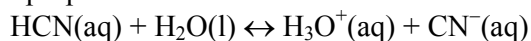


Ionizačná konštanta kyseliny (syn. *konštanta kyslosti*) je rovnovážna konštanta ionizácie kyseliny

$$K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Komentár. Spravidla sa jedná o koncentračnú rovnovážnu konstantu, hoci vhodnejšie by bolo použiť aktivitnú rovnovážnu konstantu.

2. Napr. pri reakcii



ionizačná konštanta kyseliny je

$$K_a(\text{HCN}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{CN}]}$$

3. Ionizačná konštanta je kvantitatívnou mierou sily kyseliny. Čím je ionizačná konštanta väčšia, tým je kyselina silnejšia (tab. 8.2). Pre silné kyseliny je $K_a \gg 1$ a pre slabé kyseliny je $K_a \ll 1$.

Tabuľka 8.2. Ionizačné konštanty niektorých kyselín a zásad vzhľadom k vode

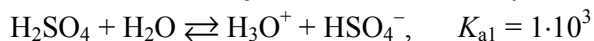
Kyselina	K_a	$\text{p}K_a$	Zásada	K_b	$\text{p}K_b$
HCl	10^7	-7	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ – močovina	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
HNO_3	53,7	-1,73	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ – pyridín	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
HF	$6,7 \cdot 10^{-4}$	3,17	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ – imidazol	$8,1 \cdot 10^{-8}$	7,09
CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,76	N_2H_4 – hydrazín	$9,8 \cdot 10^{-7}$	6,01
H_2S	$5,7 \cdot 10^{-8}$	7,24	NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
H_2O_2	$2,4 \cdot 10^{-12}$	11,62			

Sila anorganických kyselín závisí od radu faktorov, ako je energie a polarita väzieb X–H a O–H, ako aj od hydratačných energií molekúl kyselín a ich iónov. Zreteľné sú nasledovné trendy.

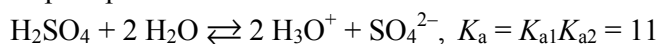
1) Pri bezkyslíkatých kyselinách typu H_nX vzrastá hodnota K_a a teda klesá hodnota $\text{p}K_a$ (uvedená v zátvorke):

- a) s protónovým číslom prvku v rámci danej skupiny periodickej tabuľky, teda HF(3,1), HCl(-7), HBr(-9) a HI(-10), alebo H₂O(14), H₂S(7,2), H₂Se(3,7) a H₂Te(2,6);
- b) s protónovým číslom v rámci danej periódy periodickej tabuľky, teda CH₄(neionizuje), NH₃(35 – zásada vzhľadom k vode), H₂O(14), HF(3,1), alebo PH₃(29), H₂S(7,2), HCl(-7).
- 2) Pri elektricky neutrálnych oxokyselinách všeobecného vzorca H_nXO_m vzrastá hodnota K_a:
- a) so zväčšovaním rozdielu (*m* – *n*), napr. v radoch HNO₂(3,4) a HNO₃(-1,7); H₂SO₃(1,9) a H₂SO₄(-3); H₃BO₃(9,1), H₂CO₃(6,4) a HNO₃(-1,7);
- b) so zväčšovaním oxidačného čísla atómu prvku X, napr. v rade HClO(7,5), HClO₂(1,9) HClO₃(-3), HClO₄(-10);
- c) so zväčšovaním elektronegativity atómu X, napr. v sériách HIO₄(1,6) a HClO₄(-10); H₂TeO₃(2,5), H₂SeO₃(2,6) a H₂SO₃(1,9); H₃SbO₄(4,4), H₃AsO₄(2,2) a H₃PO₄(2,1).
- Medzi silné anorganické kyseliny patrí kyselina tiokyanatá – HNCS, tetrafluoroboritá – H[BF₄], hexafluorofosforečná – H[PF₆] a hexafluorokremičitá – H₂[SiF₆].
 - Medzi slabé kyseliny patrí kyselina kyanovodíková HCN(9,1), kyanatá – HNCO(3,9) a dusíkovodíková (azomimid) – HN₃(4,5).
 - *Supersilné kyseliny* vznikajú náhradou elektronegatívneho atómu kyslíka ešte elektronegatívnejším atómom fluóru, napr. HSO₃F.
 - Organické kyseliny sú zväčša slabé kyseliny. Ich kyslé vlastnosti spôsobuje disociácia kationu H⁺ z karboxylovej skupiny –COOH (napr. kyselina octová CH₃COOH, kyselina šťaveľová HOOC-COOH) alebo skupiny –OH (napr. fenol C₆H₅OH).
 - Oxokyseliny sa formálne odvádzajú od oxidov nekovových prvkov, napr. HNO₃ od N₂O₅, H₂SO₃ od SO₂, H₂SO₄ od SO₃, H₃PO₄ od P₂O₅, H₂CO₃ od CO₂ a pod.
 - Kyseliny odvodené od oxidov prechodných kovov sú H₂FeO₄, HMnO₄, H₂MnO₄, H₂Cr₂O₇, H₃MnO₄, HTcO₄, HReO₄. Sú to zväčša silné kyseliny vystupujúce v podobe solí.
 - Viaceré oxoanióny podliehajú v kyslom prostredí kondenzačným a polykondenzačným reakciám, napr. CrO₄²⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻, VO₃⁻, NbO₃⁻ a TaO₃⁻, pričom vznikajú *izopolykyseliny* prípadne *heteropolykyseliny*.

Pri ionizácii do druhého stupňa je sila kyseliny omnoho menšia než pri ionizácii do 1. stupňa, napr. H₂SO₄(-3), HSO₄⁻(1,9). Sila viacštytných kyselín (*sýtnosť* je počet kationov H⁺, ktoré môže odštiepiť molekula kyseliny) je charakterizovaná *celkovou konštantou ionizácie kyseliny*. Táto celková konštantka je súčinom rovnovážnych konštant postupných ionizácií. Napr.



potom pre úplnú ionizáciu



Kyselina H₃PO₄ je trojsýtna, H₃PO₃ dvojsýtna a H₃PO₂ jednosýtna. Súvisí to s ich štruktúrou: H₃PO₄ obsahuje tri vodíky naviazané na atómy kyslíka, H₃PO₃ (správnejšie H₂PHO₃) obsahuje jeden nekyslý vodík naviazaný na atóm fosforu a H₃PO₂ (správnejšie HPH₂O₃) dva nekyslé vodíky.

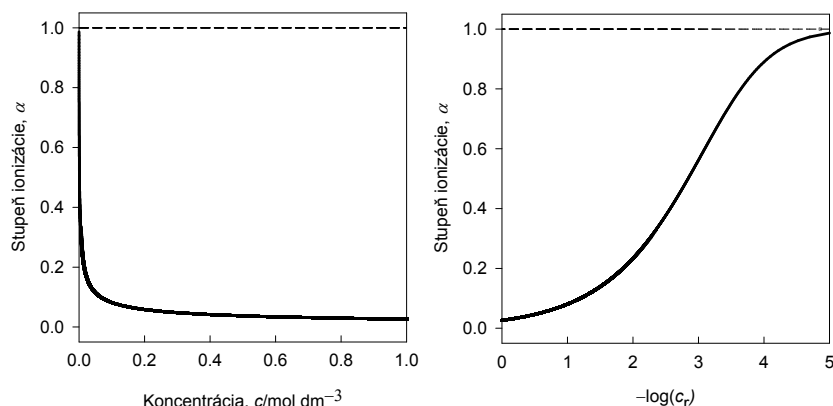
Stupeň ionizácie, α , vyjadruje mieru ionizácie kyseliny v roztoku. Definovaný je ako podiel koncentrácie ionizovanej formy kyseliny $c(\text{HA})_{\text{ion}}$ a celkovej koncentrácie kyseliny $c(\text{HA})$

$$\alpha = \frac{c(\text{HA})_{\text{ion}}}{c(\text{HA})}$$

Veľmi silné kyseliny sú v roztoku takmer úplne ionizované ($\alpha \rightarrow 1$) a ich stupeň ionizácie nezávisí prakticky od celkovej koncentrácie kyseliny. Pre slabé kyseliny stupeň ich ionizácie vzrastá so zriedovaním roztoku kyseliny. Vyplyva to z *Ostwaldovho zriedovacieho zákona* pre slabé elektrolyty, ktorý vedie k funkčnej závislosti

$$\alpha = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4Kc}}{2c}$$

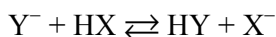
Závislosť hodnoty α pre silnú kyselinu (HCl) a slabú kyselinu (HF) od ich celkovej koncentrácie v roztoku je uvedená na [obr. 8.1](#).



Obr. 8.1. Závislosť α vs c : čiarkovane – pre silnú kyselinu HCl, plná čiara – pre slabú kyselinu HF.

Vytesnenie kyseliny z jej soli je protolytická reakcia iónu kyseliny za vzniku neionizovanej formy (kyslej) formy.

Komentár. 1. Ak sa do roztoku *soli slabej kyseliny*, ktorý obsahuje anión tejto kyseliny Y^- , pridá roztok *silnej kyseliny* HX, v roztoku sa ustáli rovnováha

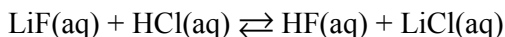


Pre hodnotu rovnovážnej konštanty takejto reakcie platí:

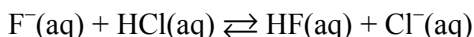
$$K_c = \frac{[HY][X^-]}{[Y^-][HX]} = \frac{[X^-][H_3O^+]}{[HX]} \cdot \frac{[HY]}{[Y^-][H_3O^+]} = \frac{K_a(\text{HX})}{K_a(\text{HY})}$$

Uvedený výraz nám hovorí, že rovnováha zapísanej reakcie je posunutá doprava ($K \gg 1$), keď v čitateli vystupuje veľké číslo (silná kyselina) a v menovateli malé (slabá kyselina). Inými slovami, silná kyselina vytesňuje slabú kyselinu z jej soli, pretože jej zvyšku odovzdáva svoj protón.

2. Napr. pre reakciu



resp. v časticovom tvare

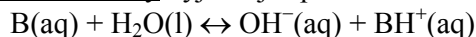


má rovnovážna konštantu hodnotu

$$K = \frac{K_a(\text{HCl})}{K_a(\text{HF})} = 1,5 \cdot 10^9$$

a rovnováha je silne posunutá v smere tvorby (vytesnenia) slabej kyseliny HF.

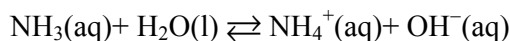
Ionizácia zásady vyjadruje správanie sa látky vzhľadom k vode ako *Brönstedova zásada*



Ionizačná konštanta zásady (syn. *konštanta zásaditosti*) je

$$K_b(B) = \frac{[HB^+] \cdot [OH^-]}{[B]}$$

Napr. ionizácia amoniaku vo vode je charakterizovaná zápismi



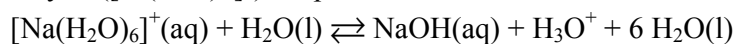
$$K_b(NH_3) = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

Hodnoty K_b niektorých Brönstedových zásad sú taktiež uvedené v [tab. 8.2](#).

- Medzi zásady patria hydroxidy typu $M(OH)_n$ a hydratované oxidy, napr. typu $MO \cdot xH_2O$.
- Silné anorganické zásady sú hydroxidy Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, La a Tl^I. Ostatné hydroxidy sú slabé zásady alebo amfotérne.
- Zásaditosť hydroxidu vyjadrená konštantou hodnotou K_b alebo pK_b (v zátvorke):
 - a) pri rovnakom oxidačnom čísle rastie s rastom protónového čísla kovového prvku M, napr. v rade $Mg(OH)_2$ (3), $Ca(OH)_2$ (0,9), $Sr(OH)_2$ (0,7), $Ba(OH)_2$ (0,8);
 - b) pre dané M klesá s rastom oxidačného čísla.

Vo vode sú dobre rozpustné hydroxidy Na, K, Rb, Cs a Tl, ostatné hydroxidy sú málo rozpustné.

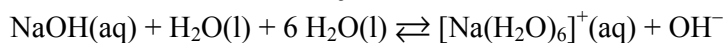
Konštanta zásaditosti hydroxidu typu $K_b(M(OH)_n)$ súvisí s konštantou kyslosti jeho kationovej kyseliny $K_a([M(H_2O)_m]^{q+})$. Napr.



pričom konštanta kyslosti je

$$K_a([Na(H_2O)_6]^+) = \frac{[NaOH] \cdot [H_3O^+]}{[[Na(H_2O)_6]^+]}$$

Konštanta zásaditosti sa vzťahuje na reakciu



$$K_z(NaOH) = \frac{[[Na(H_2O)_6]^+] \cdot [OH^-]}{[NaOH]}$$

pričom zrejme platí vzťah

$$K_a([Na(H_2O)_6]^+) \cdot K_b(NaOH) = \frac{[[Na(H_2O)_6]^+] \cdot [OH^-]}{[NaOH]} \cdot \frac{[NaOH] \cdot [H_3O^+]}{[[Na(H_2O)_6]^+]} = K_w$$

Konštanty kyslosti niektorých anorganických kationových kyselín sú v [tab. 8.3](#). a súhrnné porovnanie podľa periodickej tabuľky je v [tab. 8.4](#).

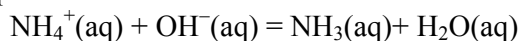
Tabuľka 8.3. Konštanty kyslosti niektorých anorganických kationových kyselín

Kyselina	$K_a(HA)$	Kyselina	$K_a(HA)$
$[Li(H_2O)_4]^+$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$
$[Na(H_2O)_n]^+$	$3,3 \cdot 10^{-15}$	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	$7,9 \cdot 10^{-11}$
$[Mg(H_2O)_6]^{2+}$	$3,8 \cdot 10^{-12}$	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$
$[Ca(H_2O)_n]^{2+}$	$2,0 \cdot 10^{-13}$	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
$[Ba(H_2O)_n]^{2+}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$

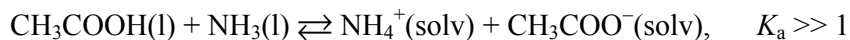
Analogicky vytesňovaniu slabšej kyseliny z jej soli silnejšou kyselinou, silnejšia zásada uvoľňuje slabšiu zásadu z roztokov jej solí, napr.



resp. v časticovom tvare



Sila kyseliny závisí od reakčného partnera. Napr. kyselina octová – CH_3COOH v kvapalnom amoniaku prakticky úplne ionizuje, a teda je silnou kyselinou



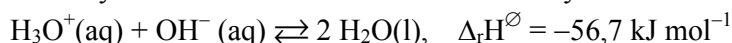
Vo vode je to málo ionizovaná látka – slabá kyselina ($K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$) a oproti kyseline dusičnej HNO_3 sa správa ako zásada.

Tabuľka 8.4. Sila zásad a kyselín (funkčný vzorec) v jednotlivých skupinách periodického systému; / pK_b resp. pK_a ^{a)}

1	2	3	13	14	15	16	17	N_v
LiOH z-sil	Be(OH) ₂ , a [Be(OH) ₄] ²⁻		B(OH) ₃ k-sla/9,1	CO(OH) ₂ k-sla/6,4	NO ₂ (OH) k-sil/-1,7 NO(OH) k-sla/3,4			0
						HOOH k-sla/11,6	F(OH) k-sla	2 6
NaOH z-sil	Mg(OH) ₂ z-sla/3		Al(OH) ₃ , a AlO(OH) [Al(OH) ₄] ⁻ [Al(OH) ₆] ³⁻	(SiO ₃ ²⁻) Si(OH) ₄ k-sla	(HPO ₃) _n PO(OH) ₃ k-sla/2,1 PHO(OH) ₂ k-sla/1,8 PH ₂ O(OH) k-sla/2,0	SO ₂ (OH) ₂ k-sil/-3	ClO ₃ (OH) k-sil/-10 ClO ₂ (OH) k-sil/-3	0 2 4 6
KOH z-sil	Ca(OH) ₂ z-sil/0,9	Sc(OH) ₃ , a [Sc(OH) ₆] ³⁻	Ga(OH) ₃ z GaO(OH) z	(GeO ₃ ²⁻) (GeO ₄ ⁴⁻) Ge(OH) ₂ z	AsO(OH) ₃ k-sla/2,2 As(OH) ₃ k-sla/9,2 (HAsO ₂) _n k-sla/9,2	SeO ₂ (OH) ₂ k-sil/-3	BrO ₃ (OH) k-sil BrO ₂ (OH) k-sil/0,7	0 2 6
RbOH z-sil	Sr(OH) ₂ z-sil/0,7	Y(OH) ₃ z YO(OH) z	In(OH) ₃ z InO(OH) z	SnO ₂ .xH ₂ O a [Sn(OH) ₆] ²⁻ Sn(OH) ₂ , z [Sn(OH) ₃] ⁻	H ₃ SbO ₄ k-sla/4,4 [Sb(OH) ₆] ⁻ (HSbO ₂) _n , k (SbO ₃ ²⁻) SbO(OH), z	(TeO ₄ ²⁻) Te(OH) ₆ k-sla/7,7 TeO(OH) ₂ k-sla/2,5	IO ₃ (OH) k-sla/1,6 (IO ₅ ³⁻) IO(OH) ₅ k-sla/3,3 IO ₂ (OH) k-sil/0,7	0 2 6
CsOH z-sil	Ba(OH) ₂ z-sil/0,8	La(OH) ₃ z-sil	Tl(OH) ₃ z TlOH z-sil	PbO ₂ .xH ₂ O [Pb(OH) ₆] ²⁻ Pb(OH) ₂ , z [Pb(OH) ₃] ³⁻	(BiO ₃ ⁻) Bi(OH) ₃ , z BiO(OH)			0 2

^{a)} k-sla = slabá kyselina, k-sil = silná kyselina, z-sla = slabá zásada, z-sil = silná zásada, a = amfotérny charakter. N_v – počet valenčných elektrónov stredového atómu.

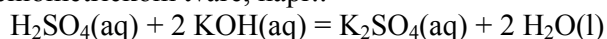
Neutralizácia (v Brønstedovej koncepcii) je protolytická reakcia oxóniových katiónov a hydroxidových aniónov za vzniku málo ionizovaných molekúl vody



Komentár. 1. Neutralizácia je exotermická reakcia, pretože $\Delta_r H^\ominus < 0$, a uvoľňuje sa pri nej *neutralizačné teplo*.

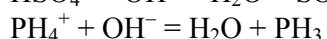
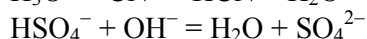
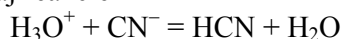
2. Z formálneho hľadiska neutralizácia je opačný dej vzhľadom na autoprotolýzu. Hodnota rovnovážnej konštanty neutralizačných reakcií je $K_{\text{neutr}} = 1/K_{\text{ap}}(\text{H}_2\text{O}) \gg 10^{14}$. Neutralizácia prebieha preto, že na začiatku reakcie, pri zmiešaní kyseliny a zásady, koncentrácie iónov H_3O^+ a OH^- nespĺňajú požiadavku konštantnej hodnoty iónového súčinu vody. Preto prebieha chemická reakcia znižovania koncentrácie iónov H_3O^+ a OH^- v smere tvorby H_2O až do ustálenia rovnováhy, kedy platí: $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$.

3. Neutralizáciou sa okrem vody tvorí soľ pozostávajúca zo zvyšku kyseliny a zvyšku zásady. Táto soľ je vo vodnom roztoku v podobe hydratovaných iónov a do tuhej fázy sa vylučuje odparením rozpúšťadla, alebo zmenou rozpustnosti vplyvom teploty, prípadne prídavkom iného rozpúšťadla. Ak je to potrebné, rovnice neutralizácie sa píše aj v úplnom stechiometrickom tvare, napr.:



4. V Arrheniovej koncepcii kyselín a zásad neutralizácia je reakcia iónov H^+ a OH^- za vzniku molekúl vody a príslušnej soli, teda $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$.

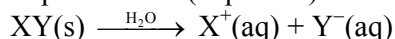
5. V širšom ponímaní za neutralizáciu vo vodnom roztoku považujeme protolytickú reakciu iónov, z ktorých aspoň jeden je katión H_3O^+ (k_1) alebo anión OH^- (z_2). Príkladom neutralizácie sú aj reakcie



Solvolýza je protolytická reakcia medzi molekulami protického rozpúšťadla a iónu slabej kyseliny alebo zásady, za vzniku málo ionizovaného produktu.

Hydrolyza je protolytická reakcia medzi molekulami vody a iónu slabej kyseliny alebo zásady, za vzniku málo ionizovaného produktu. Je to teda solvolýza v prípade vodného prostredia.

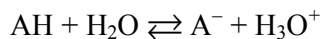
Pri rozpustení soli (napr. XY) vo vode dochádza najprv k hydratácii iónov X^+ a Y^- , t.j.



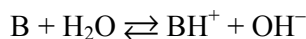
Ak ióny $\text{X}^+(\text{aq})$ a $\text{Y}^-(\text{aq})$ sú katión silnej kyseliny alebo anión silnej zásady, potom ich počiatočná koncentrácia úplne ionizovanej formy je blízka ku rovnovážnej koncentrácii a k ďalším zmenám v roztoku nedochádza. Taktó sa napr. správa NaCl, CaCl₂, KNO₃ a iné nehydrolyzujúce soli. Anióny silných kyselín (napr. Cl⁻, ClO₄⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) a akvatované katióny silných hydroxidov (napr. Na⁺, K⁺, Ba²⁺, Tl⁺) prakticky nehydrolyzujú. Ich prítomnosť v roztoku nevlýva na pH roztoku.

Ak je soľ XY zložená zo zvyšku slabej kyseliny alebo slabej zásady, potom ióny $\text{X}^+(\text{aq})$ alebo $\text{Y}^-(\text{aq})$ majú počiatočnú koncentráciu, ktorá prevyšuje rovnovážnu koncentráciu, pretože druhá zložka konjugovaného páru (slabá kyselina alebo slabá zásada) v roztoku ešte neexistuje. Rovnováha sa zabezpečí protolytickou reakciou, pri ktorej sa utvorí druhá zložka konjugovaného páru (neionizovaná slabá kyselina alebo slabá zásada). V roztoku sa musí ustáliť protolytická rovnováha medzi iónmi soli a molekulami vody, ktorá rešpektuje:

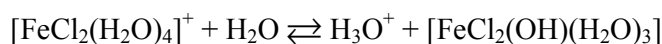
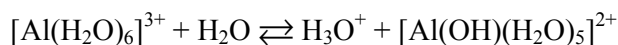
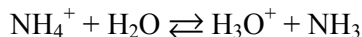
a) ionizáciu Brønstedovej kyseliny AH konjugovanej k iónu A⁻ (zvyšku kyseliny)



b) ionizáciu Brønstedovej zásady B konjugovanej k iónu BH^+

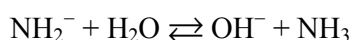
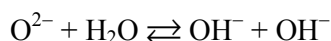
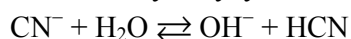


- Produktom hydrolyzy kationov sú oxóniové kationy H_3O^+ , napr.:



Hydrolyzou vznikajúce oxóniové kationy H_3O^+ reagujú v roztoku s hydroxidovými aniónmi OH^- , a to do takej miery, aby iónový súčin vody ($[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$) mal konštantnú hodnotu. V dôsledku hydrolyzy kationov (ak v roztoku neprebíhali iné reakcie hydrolyzy) bude $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ a teda $\text{pH} < 7$.

- Produktom hydrolyzy aniónov sú obvykle anióny OH^- , napr.:



V dôsledku hydrolyzy aniónov (ak v roztoku neprebíhali iné reakcie hydrolyzy) bude $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ a $\text{pH} > 7$.

Kvantitatívnou veličinou, charakterizujúcou hydrolyzu, je konštanta hydrolyzy K_{hydr} , resp. $\text{p}K_{\text{hydr}}$. Zo vzťahov pre konštantu ionizácie kyseliny HA a konštantu hydrolyzy k nej konjugovanej zásady A^- vyplýva, že súčin týchto konštánt sa rovná iónovému súčinu vody

$$K_a(\text{HA}) K_{\text{hydr}}(\text{A}^-) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = K_w$$

Čím je teda kyselina HA silnejšou kyselinou (čím má väčšiu hodnotu K_a), tým jej anión bude menej hydrolyzovať (bude mať menšiu hodnotu K_h) a opačne. Analogicky súčin konštanty ionizácie zásady Z a konštanty hydrolyzy k nej konjugovanej kyseliny HZ^+ sa rovná hodnote iónového súčinu vody K_w

$$K_b(\text{Z}) K_{\text{hydr}}(\text{HZ}^+) = \frac{[\text{HZ}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Z}]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Z}]}{[\text{HZ}^+]} = K_w$$

Čím je teda zásada slabšia, tým väčšmi bude hydrolyzovať k nej konjugovaná kyselina a opačne. Hodnoty K_{hydr} niektorých iónov sú uvedené v [tab. 8.5](#).

Tabuľka 8.5. Konštanty hydrolyzy niektorých iónov pri štandardnej teplote

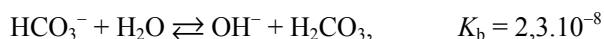
Reakcia	K_{hydr}	$\text{p}K_{\text{hydr}}$
$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^- \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{OH}^-$	10^{22}	-22
$\text{H}_2\text{O} + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	1,33
$\text{H}_2\text{O} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,79
$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^-$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	11,88
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + [\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$	$7,9 \cdot 10^{-11}$	10,10

Hydrolyze podliehajú:

1. hydrogenkatióny slabých zásad (napr. NH_4^+ , kation pyridínia $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$, kation hydrazínia N_2H_5^+);
2. akvakomplexy kovových prvkov, okrem akvakomplexov alkalických kovov a kovov alkalických zemín (napr. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$);
3. anióny slabých kyselín (napr. CH_3COO^- , S^{2-} , CH_3^- , F^-).

Niektoré ióny sa správajú voči vode aj ako Brønstedove kyseliny (rovnovážnu konštantu ich reakcie s H_2O označíme K_a), ako aj Brønstedove zásady (s rovnovážnou konštantou K_b). Ak platí $K_a > K_b$ a iné častice v roztoku nehydrolyzujú, roztok obsahujúci takéto ióny bude mať $\text{pH} < 7$. Ak je $K_a < K_b$ potom roztok bude mať $\text{pH} > 7$.

Príklad: Acidobázické vlastnosti vodných roztokov hydrolyzujúcich solí. Vo vodnom roztoku KHCO_3 prebiehajú tieto protolytické reakcie:



Z porovnania hodnôt K_a a K_b vyplýva, že vodný roztok KHCO_3 bude mať hodnotu $\text{pH} > 7$ (bude zásaditý). Vo vodnom roztoku KHSO_4 prebiehajú tieto protolytické reakcie:

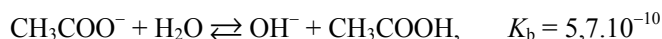
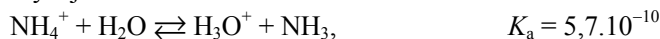


Vodný roztok KHSO_4 bude mať $\text{pH} < 7$ (bude kyslý).

Ak v roztoku zlúčeniny hydrolyzuje aj kation (rovnovážna konštanta reakcie je K_a) aj anión (rovnovážna konštanta hydrolyzy je K_b), roztok bude:

- kyslý ($\text{pH} < 7$), ak $K_a > K_b$,
- zásaditý ($\text{pH} > 7$), ak $K_a < K_b$,
- neutrálny ($\text{pH} = 7$) ak $K_a = K_b$.

Príklad: Hydrolyza kationu aj aniónu. Ióny octanu amónneho – $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ vo vodnom roztoku hydrolyzujú nasledovne



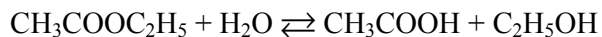
Množstvo H_3O^+ iónov vytvorených hydrolyzou NH_4^+ je také isté, ako množstvo iónov OH^- vytvorených hydrolyzou CH_3COO^- . Produkty hydrolyzy H_3O^+ a OH^- ďalej reagujú za vzniku H_2O aby sa zachovala konštantná hodnota iónového súčinu vody, $K_w = 10^{-14}$. Roztok $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ bude neutrálny a má $\text{pH} = 7$. Ióny fluoridu amónneho – NH_4F hydrolyzujú v rôznej miere, pretože



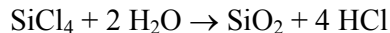
Vodný roztok NH_4F bude mať $\text{pH} < 7$ ($[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$, pričom $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} = K_w$).

V praxi sa často vyskytuje potreba znížiť koncentráciu produktov. Zo vzťahov pre K_{hydr} kationov a aniónov vyplýva, že ak produktom hydrolyzy sú kationy H_3O^+ , hydrolyze sa zabráňuje oxyslením roztoku; ak sú produktom anióny OH^- , hydrolyza sa potláča pridaním hydroxidu do sústav.

V širšom význame sa pojmom hydrolyza (solvolýza) označujú reakcie rozkladu látok vodou (solventom), napr. rozklad esterov na kyselinu a alkohol



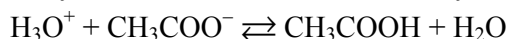
alebo rozklad SiCl_4



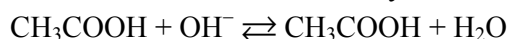
V preparatívnej chémii často treba, aby v priebehu určitého deja sa pH roztoku menilo v najmenej novej miere. Konštantnosť pH roztokov sa dosahuje použitím pufrovacích roztokov (tlmivých roztokov).

Tlmivý roztok je roztok určitého zloženia, ktorý protolytickými reakciami redukuje účinok prídavku kyseliny alebo zásady tak, že nenastáva výrazná zmena pH roztoku. Má určitú funkčnú oblasť a určitú kapacitu.

Princíp funkcie tlmivého roztoku objasní príklad zmesi CH_3COOH a CH_3COONa . Kyselina octová je slabá kyselina: $K_k(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,76 \cdot 10^{-5}$. Octan sodný je silný elektrolyt a v roztoku je prakticky úplne ionizovaný. Pridaním silnej kyseliny do sústavy, obsahujúcej prakticky neionizovanú CH_3COOH a ióny CH_3COO^- prebehne reakcia



a koncentrácia katiónov H_3O^+ sa zvýši veľmi málo. Pridaním silnej zásady a reakciou



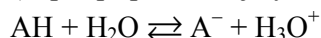
sa vytvárajú ióny CH_3COO^- , ktoré hydrolyzujú iba málo ($K_{\text{hydr}}(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 5,68 \cdot 10^{-10}$) a pH sa zväčší iba málo. Oblasť pH pre niektoré tlmivé roztoky je uvedená v tab. 11.5.

Tabuľka 11.5. Niektoré tlmivé roztoky

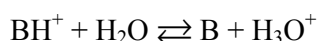
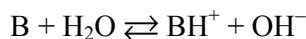
Zložky tlmivého roztoku	Oblasť pH
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	3,75 – 5,67
$\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$	5,29 – 8,04
$\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	8,1 – 10,1
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$	8 – 11
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$	11 – 12

Vo všeobecnosti je funkcia tlmivého roztoku vyjadrená protolytickými rovnicami

a) pre prípad slabšej kyseliny a jej soli

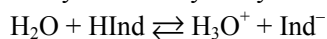


b) pre prípad slabšej zásady a jej soli



Acidobázické indikátory sú látky, ktoré sa v ionizovanej a neionizovanej forme farebne líšia. Používajú sa na jednoduché a rýchle stanovenie pH.

Indikátory sú slabé kyseliny alebo slabé zásady a rovnicu ich ionizácie možno uviesť v tvare



Úpravou rovnovážnej konštanty ionizácie indikátora, K_{Ind}

$$K_{\text{Ind}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

možno získať vzťah

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{Ind}} + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Tabuľka 11.6. Niektoré indikátory

Indikátor	Rozmedzie pH pre farebný prechod	$\text{p}K_{\text{Ind}}$	Farebná zmena
Tymolová modrá (1.prechod)	1,2 – 2,8	1,51	červená-žltá
Metyloranž	3,1 – 4,4	3,7	červená-žltá
Metylčerveň	4,2 – 6,3	5,1	červená-žltá
Brómfenolová červeň	5,2 – 6,8	6,16	žltá-červená
Lakmus	4,4 – 6,2	5,0	červená-modrá
Brómtymolová modrá	6,0 – 7,6	7,0	žltá-modrá
Fenolová červeň	6,8 – 8,4	7,9	žltá-červená
Tymolová modrá (2.prechod)	8,0 – 9,6	8,9	žltá-modrá
Fenolftaleín	8,3 – 10,0	9,4	bezfarebná-červená

Keďže najvýraznejšia zmena farby indikátora je práve v oblasti, kedy koncentrácie oboch farebných foriem sú približne rovnaké, konštanta ionizácie indikátora vyjadruje pH roztoku, pri ktorom nastáva farebná zmena indikátora a opačne zmena farby indikátora svedčí o pH roztoku (tab. 11.6). Ako príklad možno uviesť brómtymolovú modrú, ktorá je žltá v kyslom prostredí pri $\text{pH} < 6,0$, modrá v zásaditom prostredí pri $\text{pH} > 7,6$ a v oblasti pH od 6,0 do 7,6 nastáva zmena farby.

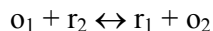
9 Voda a redoxné reakcie

V koncepcii oxidačno-redukčných (skr. redoxných) reakcií:

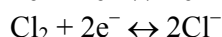
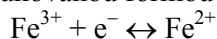
c) redukovadlo je častica, ktorá je schopná uvoľňovať elektrón (donor elektrónu),

d) oxidovadlo je častica, ktorá je schopná prijímať elektrón (akceptor elektrónu).

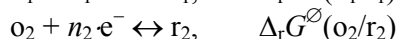
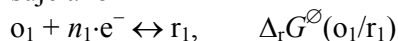
Oxidovadlo existuje len v spojení s iným redukovadlom – elektrón uvoľnený z oxidovadla prijíma redukovadlo. Pri redoxnom deji sa oxidovadlo (o_1) mení na redukovadlo (r_1) a redukovadlo (r_2) na oxidovadlo (o_2)



Redoxný pár je tvorený oxidovanou formou (oxidovadlom) o_1 a jemu odpovedajúcou redukovanou formou (redukovadlom) r_1 . Napr. konjugované páry sú

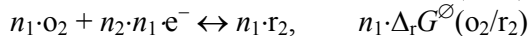
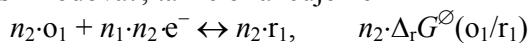


Reakcia v tvare redukcie (prijímania elektrónu) sa nazýva polreakcia a vo všeobecnosti sa zapisuje ako

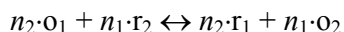


Každá polreakcia je charakterizovaná príslušnou zmenou *reakčnej Gibbsovej energie*, teda hodnotami $\Delta_r G^\ominus(o_1/r_1)$ a $\Delta_r G^\ominus(o_2/r_2)$, kde sme pripojili značenie oxidovanej a redukovanej formy, aby sa predišlo nedorozumeniam.

Keď z redoxnej polreakcie zostavujeme *redoxnú rovnicu*, počet vymenených elektrónov sa musí zhodovať, takže bilancujeme



Pri zostavení redoxnej rovnice jeden redoxný pár treba vziať so záporným znamienkom, aby sa počet vymenených elektrónov anuloval, napr.

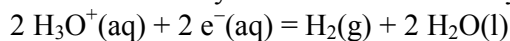


Potom celkovú reakčnú Gibbsovu energiu redoxnej reakcie píšeme v tvare rozdielu pre prvý a druhý redoxný pár

$$\Delta_r G^\ominus = n_2 \cdot \Delta_r G^\ominus(o_1/r_1) - n_1 \cdot \Delta_r G^\ominus(o_2/r_2)$$

Ak je výsledná hodnota reakčnej Gibbsovej energie záporná, potom reakcia prebieha samovoľne zľava – doprava. Naopak, ak je kladná, samovoľne prebieha protismerná reakcia zprava – doľava.

Zmenu reakčnej Gibbsovej energie možno posudzovať vzhľadom na ľubovoľne zvolený dej (štandard). Medzinárodne sa dohodlo, že štandardom pre posudzovanie redoxných reakcií je dej redukcie oxóniových iónov na molekulový vodík vo vodnom prostredí, teda



Reakčná Gibbsova energia tejto polreakcie sa definuje ako nulová, $\Delta_r G^\ominus(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0$. Pripomeňme, že štandardný stav zahŕňa okrem teploty a tlaku aj aktivitu oxóniových iónov, ktorá je $a(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$, čiže $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Meranie reakčnej Gibbsovej energie je experimentálne náročný úkon. Pri redoxných reakciách však ide o výmenu elektrónov čo sa dá využiť k prevodu na dobre merateľnú elektrickú veličinu. Za podmienky, že redoxný dej sa koná pri konštantnej teplote a tlaku, reakčnú Gibbsovu energiu možno považovať za *maximálnu užitočnú prácu* (maximálnu neobjemovú

prácu). Táto práca sa dá vyjadriť prostredníctvom vymeneného náboja q a *elektrického potenciálu* E

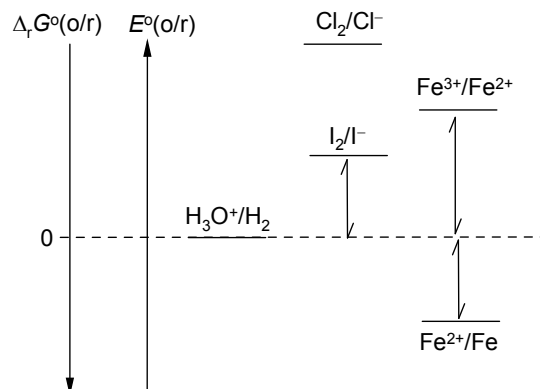
$$\Delta_r G^\ominus(o_1/r_1) = -n_1 F E^\ominus(o_1/r_1)$$

V tomto zápise je n_1 – počet vymenených elektrónov medzi oxidovadlom o_1 a redukovadlom r_1 . Konštanta F je náboj 1 mol elektrónov (v absolútnej hodnote), ktorý sa nazýva Faradayova konštanta

$$F = e N_A = 96\,485 \text{ A s mol}^{-1}$$

Veličina $E^\ominus(o_1/r_1)$ je štandardný redoxný potenciál (jeho jednotkou je volt = $\text{J A}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Celkový vymenený náboj na jednotku látkového množstva je $q = n_1 \cdot F$. (Jednotkou náboja je coulomb, C = A·s.) Znamienko mínus súvisí so záporným nábojom elektrónu.

Pri termochemických bilanciách sme sa stretli s použitím štandardnej tvornej entalpie k vyhodnoteniu, či bude sledovaná reakcia endotermická (teplo pohlcujúca), alebo exotermická (teplo uvoľňujúca). Reakčná Gibbsova energia polreakcie má obdobné využitie pri predpovedi, či bude sledovaná redoxná reakcia endergonická (nesamovoľná), alebo exergonická (samovoľná). Ak reakčnú Gibbsovu energiu polreakcie nahradíme redoxným potenciálom, potom ide iba o preškáľovanie stupnice na elektrickú veličinu meranú v jednotke volt. Tieto súvislosti ilustruje obr. 9.1.

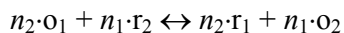


Obr. 9.1. Charakteristiky niektorých redoxných reakcií.

Zapamätajte si:

- látka s kladnejším redoxným potenciálom je oxidovadlom vzhľadom k inej látke s menším redoxným potenciálom;
- látka s menším redoxným potenciálom je redukovadlom vzhľadom k inej látke s väčším redoxným potenciálom.

Pre redoxnú rovnicu zostavenú v tvare



je štandardná reakčná Gibbsova energia vyjadrená pomocou redoxných potenciálov nasledovne

$$\Delta_r G^\ominus = n_2 \cdot \Delta_r G^\ominus(o_1/r_1) - n_1 \cdot \Delta_r G^\ominus(o_2/r_2) = -n_2 \cdot n_1 F E^\ominus(o_1/r_1) + n_1 \cdot n_2 F E^\ominus(o_2/r_2)$$

Ak máme k dispozícii tabelované údaje, pričom platí $E^\ominus(o_1/r_1) > E^\ominus(o_2/r_2)$, potom zapísaná reakcia je exergonická, $\Delta_r G^\ominus < 0$, a prebieha samovoľne zľava – doprava. V opačnom prípade samovoľne prebieha protismerná redoxná reakcia.

Pre rovnovážnu konštantu K redoxnej reakcie platí zápis

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\ominus = n_2 \cdot n_1 F [E^\ominus(o_1/r_1) - E^\ominus(o_2/r_2)]$$

a za podmienky $E^{\ominus}(\text{o}_1/\text{r}_1) > E^{\ominus}(\text{o}_2/\text{r}_2)$ je jej hodnota $K > 1$. Po dosadení číselných hodnôt R , T^{\ominus} a F možno pre dekadický logaritmus rovnovážnej konštanty napísať

$$\log K = 16,89 n_2 n_1 [E^{\ominus}(\text{o}_1/\text{r}_1) - E^{\ominus}(\text{o}_2/\text{r}_2)]$$

Pri rozdiel štandardných redoxných potenciálov $\Delta E^{\ominus} = 0,1 \text{ V}$ je hodnota $K = 47,8$, pri rozdiel $\Delta E^{\ominus} = 0,5 \text{ V}$ je $K = 2,5 \cdot 10^8$ a pri $\Delta E^{\ominus} = 1,0 \text{ V}$ je $K = 6,2 \cdot 10^{16}$. Teda aj pri malom rozdiel redoxných potenciálov redoxná reakcia prebieha takmer kvantitatívne.

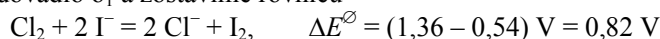
Ak bol počet vymenených elektrónov v polreakciách zhodný ($n_1 = n_2 = n$), potom polreakcie netreba vyvažovať a píšeme

$$RT \ln K = -\Delta_r G^{\ominus} = n \cdot F [E^{\ominus}(\text{o}_1/\text{r}_1) - E^{\ominus}(\text{o}_2/\text{r}_2)]$$

Príklad: Určenie smeru redoxnej reakcie. V chemických tabuľkách nájdeme hodnoty redoxných potenciálov pre polreakcie



Keďže oxidovaná forma v prvej reakcii (Cl_2) má kladnejší redoxný potenciál, vyberieme ju ako oxidovadlo o_1 a zostavíme rovnicu

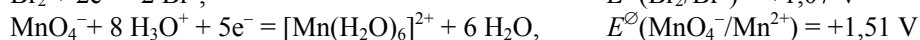
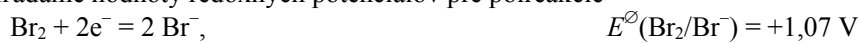


Keďže počet vymenených elektrónov v oboch polreakciách je $n = 2$, potom pre rovnovážnu konštantu napíšeme

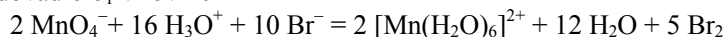
$$\log K = 16,89 n \cdot \Delta E^{\ominus} = 27,70$$

Výsledok znamená, že dichlór oxiduje iodid za vzniku chloridu a dijódu.

Príklad: Určenie smeru redoxnej reakcie z hodnôt redoxných potenciálov. V chemických tabuľkách vyhľadáme hodnoty redoxných potenciálov pre polreakcie



Oxidovaná forma v druhej reakcii (MnO_4^-) má kladnejší redoxný potenciál, a preto vystupuje ako oxidovadlo o_1 v rovnici



pričom celkový počet vymenených elektrónov je $n = n_1 \cdot n_2 = 10$. Teda manganistan v kyslom prostredí vyoxiduje z bromidu dibrom.

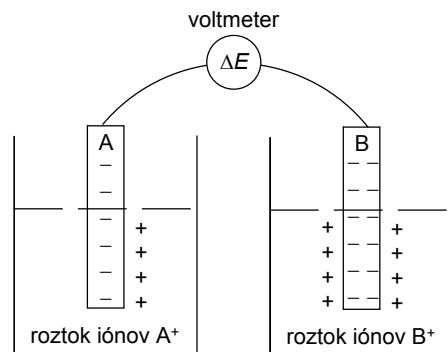
Elektróda (elektróda 1. druhu) je kovové teleso ponorené do roztoku iónov vlastného druhu. Príkladom je medený drôt ponorený do roztoku meďnatých iónov, alebo železný klince ponorený do roztoku železnatých iónov.

Na povrchu elektródy prebiehajú viaceré *elektródové deje*. Z nich je najvýznamnejší prechod iónov M^{n+} kovového prvku M do roztoku. V dôsledku toho sa v kove koncentruje nadbytočný elektrónový náboj čo sa prejaví jeho *záporným elektrickým potenciálom*: elektróda sa nabíja na zápornú hodnotu. Veľkosť elektrického potenciálu odráža schopnosť prechodu kovového prvku do roztoku, a preto je mierou jeho oxidovateľnosti.

Veľkosť elektrického potenciálu elektródy závisí od koncentrácie iónov v roztoku. Ak sa koncentrácia iónov zmení, ustáli sa nová rovnováha s novou hodnotou elektrického potenciálu. Pri dostatočne veľkej počiatkovej koncentrácii iónov kovového prvku v roztoku sa situácia môže obrátiť: ióny M^{n+} z roztoku prechádzajú do tuhej fázy (redukujú sa) a elektróda sa nabíja na kladnejší potenciál.

Iná kovová elektróda sa v roztoku svojich iónov nabíja na inú hodnotu elektrického potenciálu, pretože má inú mieru oxidovateľnosti. Rozdiel elektrických potenciálov dvoch kovových

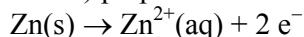
elektrod možno odmerať voltmetrom: elektródy zapojíme do elektrického okruhu spolu s voltmetrom (obr. 9.2). Merateľnou veličinou je rozdiel dvoch elektrických potenciálov $\Delta E = E_B - E_A$ (v jednotkách volt).



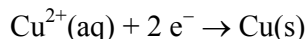
Obr. 9.2. Vznik elektrického potenciálu a potenciálový rozdiel.

Elektrochemický článok tvoria dve elektródy spojené kovovým vodičom, ktoré sú v kontakte s elektrolytom. Anóda je elektróda, na ktorej prebieha oxidácia, na katóde prebieha redukcia.

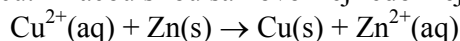
V galvanickom článku prebieha *samovoľná* redoxná reakcia: elektróny sa vylučujú na anóde (v mieste oxidácie) a odoberajú sa z katódy (v mieste redukcie). V galvanickom článku má katóda vyšší (kladnejší) potenciál než anóda. Príkladom galvanického článku je *Daniellov článok* tvorený elektródami zo Zn (anóda) a Cu (katóda) ponorenými do roztokov síranu meďnatého a síranu zinočnaného (obr. 9.3); anódový a katódový priestor je oddelený polopriepustnou (poróznou) prepážkou. Na anóde prebieha oxidácia



a na katóde redukcia



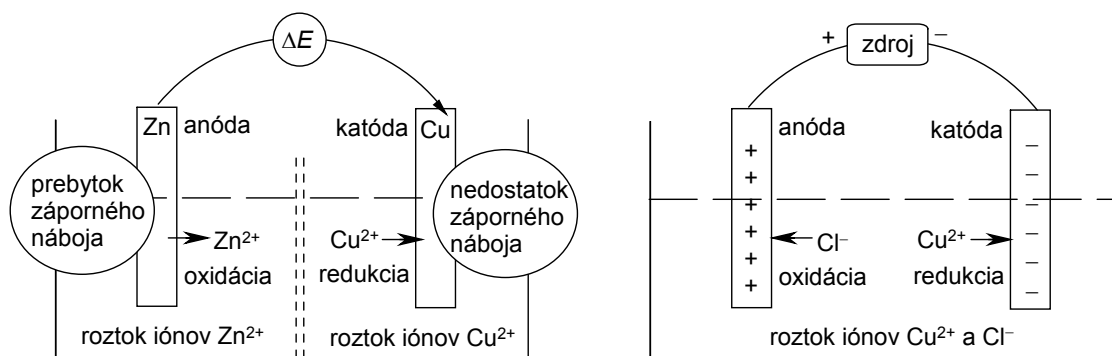
Elektróny vychádzajú zo zinkovej elektródy a prúdia do medenej. Galvanický článok je teda zdrojom elektrického prúdu v dôsledku rozdielu potenciálov elektród a môže konať elektrickú prácu. Hnacou silou samovoľnej redoxnej reakcie



je rozdiel redoxných potenciálov

$$\Delta E^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,337 \text{ V} - (-0,763) \text{ V} = 1,100 \text{ V}$$

dávajúci rovnovážnu konštantu $K = 1,6 \cdot 10^{37}$.

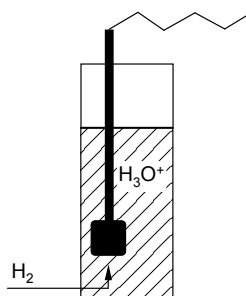


Obr. 9.3. Schéma galvanického (Daniellovho) článku (vľavo) a elektrolytického článku (vpravo).

Ak do vodného roztoku CuSO_4 ponoríme zinkovú tyčinku, potom na povrchu zinku sa vylúči kovová meď. V podstate ide o lokálny galvanický článok, pri ktorom prebieha reakcia rovnaká reakcia ako v Daniellovom článku, ale elektrická práca sa nevyužije.

V elektrolytickom článku prebieha vynútená redoxná reakcia v dôsledku zapojenia vonkajšieho elektrického zdroja. Katóda (miesto redukcie) je teraz záporne nabitá s vylučujú sa na nej katióny; anóda (miesto oxidácie) je kladne nabitá a vylučujú sa na nej anióny. Teda na rozdiel od galvanického článku, v elektrolytickom článku má katóda nižší (menej kladný) potenciál než anóda.

Vodíková elektróda je špeciálna konštrukcia pozostávajúca z prívodu plyného vodíka do sklenenej trubičky v ktorej sa nachádza roztok oxóniových iónov (napr. roztok silnej kyseliny) a v ktorom je ponorený platinový pliešok pokrytý platinovou čerňou (jemne dispergovanou platinou) – obr. 9.4. Za štandardných podmienok (teplota $T = 298,15 \text{ K}$, tlak $p = 100 \text{ kPa}$, aktivita $a(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$) je to štandardná vodíková elektróda.



Obr. 9.4. Schéma vodíkovej elektródy.

Štandardná vodíková elektróda slúži za základ stupnice redoxných potenciálov. Jej potenciál je podľa definície nulový, $E^\ominus(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0$. Redoxné potenciály ostatných kovových prvkov možno stanoviť z rozdielu napätia príslušnej elektródy vzhľadom k štandardnej vodíkovej elektróde (tab. 9.1). Ak redoxné potenciály kovových prvkov zoradíme do radu podľa stúpajúcej hodnoty redoxného potenciálu (elektropozitivity), dostaneme elektrochemický rad napätia kovov. Kovy triedime na:

- neušľachtilé kovy, ktoré majú zápornú hodnotu štandardného redoxného potenciálu (napr. Na, Mg, Al, Zn, Fe, Sn);
- ušľachtilé kovy majúce kladnú hodnotu štandardného redoxného potenciálu (napr. Cu, Ag, Au).

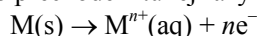
Neušľachtilé kovy majú tendenciu sa rozpúšťať v jednomolárnom roztoku silnej kyseliny, ušľachtilé kovy sú voči rozpúšťaniu odolné. Skutočné pomery pri rozpúšťaní kovu sú komplikované ďalšími okolnosťami, akými je *pasivácia* – pokrytie povrchu kovu odolnou oxidickou vrstvou a pod.

Tabuľka 9.1

Štandardné redoxné potenciály kovov

M^{n+}	Li^+	K^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}
$E^\ominus(\text{M}^{n+}/\text{M})/\text{V}$	-3,05	-2,93	-2,90	-2,87	-2,71	-2,37	-1,66	-1,18
M^{n+}	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Pb^{2+}	H_3O^+	Cu^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}	Au^{3+}
$E^\ominus(\text{M}^{n+}/\text{M})/\text{V}$	-0,76	-0,44	-0,13	0,0	+0,34	+0,80	+0,85	+1,50

Hodnoty redoxných potenciálov sú v priamom vzťahu k zmene Gibbsovej energie oxidácie kovu pri jeho prechode z tuhej fázy do roztoku. Teda pre obrátenú polreakciu (polreakciu oxidácie) píšeme



a reakčná Gibbsova energia je

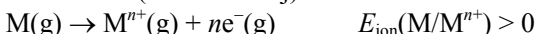
$$\Delta_r G^\ominus(M/M^{n+}) = n F E^\ominus(M^{n+}/M)$$

Uvedenú oxidáciu kovového prvku možno energeticky bilancovať z troch čiastkových dejov:

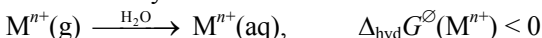
1. reakcie atomizácie kovového prvku



2. reakcie (viacnásobnej) ionizácie



3. reakcie hydratácie iónov



Potom pre reakčnú Gibbsovu energiu oxidácie kovového prvku možno písať

$$\Delta_r G^\ominus(M/M^{n+}) = \Delta_{at} G^\ominus(M) + E_{ion}(M/M^{n+}) + \Delta_{hyd} G^\ominus(M^{n+})$$

Prvé dva členy sú vždy kladné a tretí je vždy záporný. Potom za stabilizáciu iónu v roztoku (za zápornú hodnotu redoxného potenciálu) je zodpovedná najmä veľká *hydratačná Gibbsova energia*. Zmena Gibbsovej energie je zložená zo zmeny entalpie a entropie daného deja. Uvedená reakcia oxidácie kovového prvku súhlasí s definíciou tvorného deja (f – „formation“), a tak môže byť vyhodnotená na základe znalosti tvornej Gibbsovej energie $\Delta_r G^\ominus(M/M^{n+})$. Činitele vchádzajúce do redoxného potenciálu sú ilustrované v tab. 9.2. Od vypočítanej absolútnej hodnoty redoxného potenciálu treba odčítať absolútny redoxný potenciál vodíkovej elektródy, ktorý je 4,55 V.

Tabuľka 9.2. Príspevky k štandardnému redoxnému potenciálu

Redoxný pár	Energetické príspevky /kJ mol ⁻¹					E [⊖] (M ⁿ⁺ /M) /V		
	Δ _{at} H [⊖]	E _{ion}	Δ _{hyd} H [⊖]	Δ _{hyd} G [⊖]	Δ _r G [⊖]	výpočet, absolútna hodnota ^{a)}	výpočet, relatívna hodnota	experiment
Na ⁺ /Na	108	496	-406	-412	192	1,99	-2,56	-2,71
K ⁺ /K	90	419	-321	-339	170	1,76	-2,79	-2,93
Mg ²⁺ /Mg	146	738+1450	-1923	-1909	426	2,21	-2,34	-2,37
Ca ²⁺ /Ca	178	590+1145	-1593	-1595	318	1,65	-2,90	-2,87
H ⁺ /H ₂	218	1312	-1091		439	4,55	0,0	0,0

^{a)} Prevod jednotiek je 1 eV = 96,485 kJ mol⁻¹.

Nernstova rovnica vyjadruje závislosť redoxného potenciálu od aktivity iónov kovového prvku v roztoku. Jej tvar je

$$E(M^{n+}/M) = E^\ominus(M^{n+}/M) + \frac{RT}{nF} \ln a(M^{n+})$$

Aktivita iónov sa zvyčajne nahradzuje ich rovnovážnou koncentráciou. Po vyčíslení známych konštánt R , F a T^\ominus dostaneme závislosť v tvare dekadického logaritmu

$$E(M^{n+}/M)/V = E^\ominus(M^{n+}/M)/V + \frac{0,0592}{n} \log[M^{n+}]$$

Rovnica vyjadruje posuv redoxného potenciálu v závislosti od koncentrácie iónov kovového prvku.

Posuvu podlieha aj redoxný potenciál vodíkovej elektródy, keď sa zmení koncentrácia oxóniových iónov v roztoku

$$E(H_3O^+/H_2)/V = E^\ominus(H_3O^+/H_2)/V + 0,0592 \log[H_3O^+] = 0 - 0,0592 \cdot \text{pH}$$

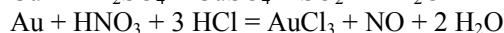
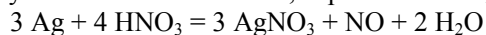
Pri pH = 1 (štandardné podmienky) je posuv nulový, pri pH = 7 je $E(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = -0,41$ V a pri pH = 14 je $E(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = -0,83$ V. Výsledok znamená:

- V čistej vode je redoxný potenciál vodíkovej elektródy posunutý na zápornú hodnotu a v takomto prostredí sa môžu rozpúšťať iba kovy s redoxným potenciálom $E^\ominus(\text{M}^{n+}/\text{M}) < -0,41$ V. Preto olovo a cín sa v čistej vode nerozpúšťajú, ale v silnej kyseline s koncentráciou $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ sa rozpúšťajú.
- Naproti tomu horčík, $E^\ominus(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,37$ V, sa rozpúšťa v čistej horúcej vode, sodík a iné alkalické kovy, ako aj kovy alkalických zemín sa takisto rozpúšťajú v čistej vode.
- Niektoré iné kovy, napr. hliník a zinok, sa v čistej vode nerozpúšťajú, hoci to dovoľuje hodnota ich redoxného potenciálu. Príčinou sú ďalšie sprievodné a povrchové javy.
- V silne zásaditom prostredí sa môžu rozpúšťať kovy s redoxným potenciálom $E^\ominus(\text{M}^{n+}/\text{M}) < -0,83$ V, čomu vyhovuje hliník, alkalické kovy, a kovy alkalických zemín.
- V zásaditom prostredí sa rozpúšťa aj zinok, hoci jeho redoxný potenciál je $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76$ V. Reakcia prebieha preto, lebo vznikajúci hydroxid zinočnatý je amfotérny a vytvárané hydroxokomplexy značne znižujú redoxný potenciál kovu, teda prebieha dej

$$\text{Zn}(\text{s}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$$
- Redoxný potenciál medi sa v prítomnosti kyanidových iónov posúva na zápornú hodnotu, a preto sa meď rozpúšťa v koncentrovanom roztoku kyanidu alkalického kovu

$$\text{Cu}(\text{s}) + 2 \text{CN}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow [\text{Cu}(\text{CN})_2]^- (\text{aq}) + \text{OH}^- + 1/2\text{H}_2(\text{g})$$

Ušľachtilé kovy sa nerozpúšťajú v roztokoch neoxidujúcich kyselín (napr. HCl). Možno ich rozpúšťať v roztokoch oxidujúcich kyselín, kde oxidačným činidlom nie je ión H_3O^+ , ale atóm nekovového prvku vo vysokom oxidačnom stave, napr. N^{V} v HNO_3 , S^{VI} v H_2SO_4 a Cl^{VII} v HClO_4



Nernstova-Petersova rovnica vyjadruje závislosť redoxného potenciálu od aktivity iónov prítomných v roztoku. Jej tvar je

$$E(\text{o}_1 / \text{r}_1) = E^\ominus(\text{o}_1 / \text{r}_1) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(\text{o}_1)\dots}{a(\text{r}_1)\dots} \right)$$

V čitateli podielu aktivít vystupuje oxidovaná forma (reaktant) polreakcie. Po vyčíslení známych konštánt R , F a T^\ominus dostaneme závislosť v tvare dekadického logaritmu

$$E(\text{o}_1 / \text{r}_1) / \text{V} = E^\ominus(\text{o}_1 / \text{r}_1) / \text{V} + \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{a(\text{o}_1)\dots}{a(\text{r}_1)\dots} \right)$$

Príslušné aktivity sa nahradzujú rovnovážnymi koncentraciami. Do vzťahu vchádzajú všetky v roztoku prítomné ióny, napr. ióny H_3O^+ .

Pri odvodení Nernstovej-Petersovej rovnice vychádzame z vyjadrenia reakčnej Gibbsovej energie prostredníctvom reakčného kvocientu

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

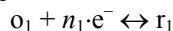
a prevodu reakčnej Gibbsovej energie na redoxný potenciál

$$\Delta_r G^\ominus(\text{o}_1/\text{r}_1) = -n_1 F E^\ominus(\text{o}_1/\text{r}_1)$$

Potom dostaneme

$$E(o_1 / r_1) = E^\ominus(o_1 / r_1) - \frac{RT}{n_1 F} \ln Q$$

Pri polreakcii



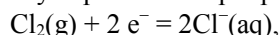
reakčný kvocient je vyjadrený podielom aktivít produktov a reaktantov, teda

$$Q = \frac{a(r_1)}{a(o_1)}$$

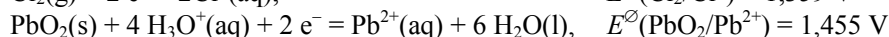
čo vyústi do hľadaného vzťahu

$$E(o_1 / r_1) = E^\ominus(o_1 / r_1) - \frac{RT}{n_1 F} \ln \left(\frac{a(r_1)}{a(o_1)} \right) = E^\ominus(o_1 / r_1) + \frac{RT}{n_1 F} \ln \left(\frac{a(o_1)}{a(r_1)} \right)$$

Príklad: Posuv redoxného potenciálu zmenou pH. V tabuľkách nájdeme hodnoty štandardných redoxných potenciálov pre polreakcie



$$E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,359 \text{ V}$$



$$E^\ominus(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1,455 \text{ V}$$

Na základe týchto hodnôt oxidovadlom je PbO_2 a za štandardných podmienok samovoľne prebieha reakcia za vývoja dichlóru



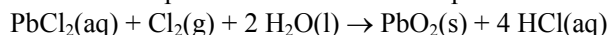
Redoxný potenciál však závisí od pH roztoku, pretože podľa Nernstovej-Petersovej rovnice platí

$$\begin{aligned} E(\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}) / \text{V} &= E^\ominus(\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}) / \text{V} + \frac{0,0592}{2} \log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{Pb}^{2+}]} \right) \\ &= E^\ominus(\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}) / \text{V} - \frac{0,0592}{2} (4 \cdot \text{pH} + \log[\text{Pb}^{2+}]) \end{aligned}$$

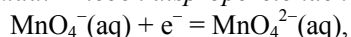
Napr. pri koncentrácii $[\text{Pb}^{2+}] = 1$ a $\text{pH} = 13$ (silne zásadité prostredie) redoxný potenciál je

$$E(\text{PbO}_2 / \text{Pb}^{2+}) / \text{V} = (1,455 - \frac{0,0592}{2} 4 \cdot 13) = -0,084$$

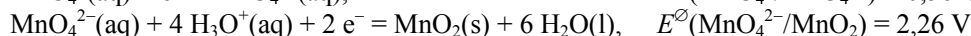
Za týchto podmienok je redoxný potenciál $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ kladnejší, a preto oxidovadlom bude dichlór. V silne zásaditom prostredí teda samovoľne prebieha reakcia vzniku PbO_2



Príklad: Priebeh disproportionačnej reakcie. Na základe tabuľkových hodnôt

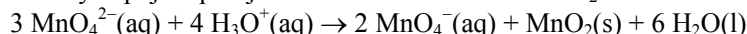


$$E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = 0,56 \text{ V}$$



$$E^\ominus(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2) = 2,26 \text{ V}$$

môžno predpovedať, že za štandardných podmienok oxidovadlom o_1 bude mangánanový ión MnO_4^{2-} vystupujúci v druhej rovnici, pretože jeho redoxný potenciál má väčšiu hodnotu. Zaujímavosťou je, že tento ión vystupuje v prvej rovnici v úlohe redukovača r_2 . Zostavená samovoľná redoxná reakcia je



Výsledok hovorí, že za štandardných podmienok (v kyslom prostredí pri $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) prebieha disproportionácia: rozklad stredného oxidačného čísla na dva krajné, teda rozklad Mn^{VI} na Mn^{VII} a Mn^{IV} . Redoxný potenciál sa podľa Nernstovej-Petersovej rovnice posúva vplyvom pH nasledovne

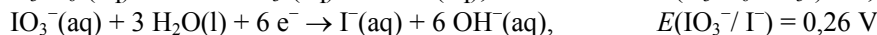
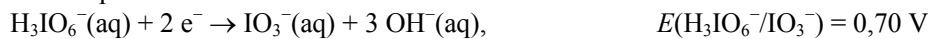
$$\begin{aligned} E(\text{MnO}_4^{2-} / \text{MnO}_2) / \text{V} &= E^\ominus(\text{MnO}_4^{2-} / \text{MnO}_2) / \text{V} + \frac{0,0592}{2} \log ([\text{MnO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^4) \\ &= E^\ominus(\text{MnO}_4^{2-} / \text{MnO}_2) / \text{V} - \frac{0,0592}{2} (4 \cdot \text{pH} - \log[\text{MnO}_4^{2-}]) \end{aligned}$$

Napr. pri koncentrácii $[\text{MnO}_4^{2-}] = 1$ a $\text{pH} = 14$ (silne zásadité prostredie) redoxný potenciál je

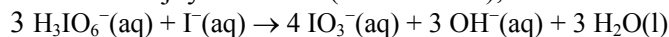
$$E(\text{MnO}_4^{2-} / \text{MnO}_2) = (2,26 - \frac{0,0592}{2} 4 \cdot 14) \text{ V} = +0,60 \text{ V}$$

a teda mangánanový ión sa vzhľadom k manganistanovému iónu správa ako redukovačlo. Disproportionácia za týchto podmienok neprebieha.

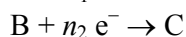
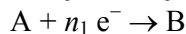
Příklad: Priebeh synproporcionačnej reakcie. Z tabuľkových hodnôt redoxných potenciálov meraných v zásaditom prostredí



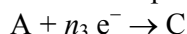
vyplýva, že za týchto podmienok oxidovadlom o_1 je H_3IO_6^- (vyššia hodnota redoxného potenciálu) a redukovadlom r_2 je I^- . Samovoľne prebieha synproporcionácia: vznik stredného oxidačného čísla z dvoch krajných hodnôt (I^{V} z I^{VII} a I^{-1}), teda



Lutherov vzťah vyjadruje prepočet redoxných potenciálov známych polreakcií na potenciál neznámej, želanej reakcie. Z dvoch polreakcií



hľadáme vzťah pre tretiu polreakciu



Keďže táto je súčtom dvoch predošlých, pre bilanciu elektrónov máme

$$n_3 = n_1 + n_2$$

a pre bilanciu reakčných Gibbsových energií podobne máme

$$\Delta_r G^\ominus(\text{A/C}) = \Delta_r G^\ominus(\text{A/B}) + \Delta_r G^\ominus(\text{B/C})$$

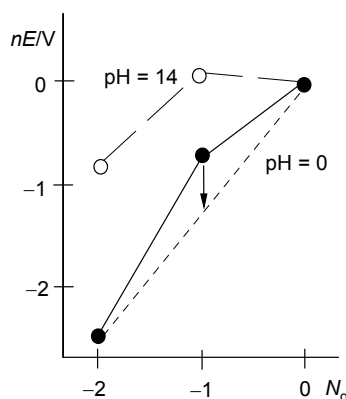
Potom po nahradení $\Delta_r G^\ominus = -n F E^\ominus$ dostaneme Lutherov vzťah v tvare

$$(n_1 + n_2)E^\ominus(\text{A/C}) = n_1E^\ominus(\text{A/B}) + n_2E^\ominus(\text{B/C})$$

Frostov diagram prvku X je závislosť hodnoty nE^\ominus pre redoxný pár X^{n+}/X^0 od oxidačného čísla prvku N_o . Vynášaná hodnota je teda priamo úmerná reakčnej Gibbsovej energii polreakcie, $nE^\ominus = -\Delta_r G^\ominus/F$. Frostove diagramy sa zvyknú konštruovať (obr. 9.5):

- pre kyslé prostredie (štandardné podmienky, $\text{pH} = 0$) a body sa spájajú plnou čiarou,
- pre zásadité prostredie ($\text{pH} = 14$) a body sa spájajú prerušovanou čiarou.

Význam tohto zobrazenia spočíva v tom, že čím je strmšia čiara spájajúca dva body diagramu (čím je väčšia jej smernica), tým väčší je rozdiel redoxných potenciálov. Teda oxidovadlo s väčšou smernicou (väčšou hodnotou E^\ominus) podlieha redukcii a redukovadlo s menšou smernicou (menšou hodnotou E^\ominus) sa oxiduje.



Obr. 9.5. Frostov diagram pre dikyslík.

Ak vo Frostovom diagrame činidlo leží nad čiarou spájajúcou polohy príahľých činidiel, potom takáto látka disproporcionuje (napr. H_2O_2 disproporcionuje v kyslom prostredí na H_2O a O_2). V tomto prípade je priemerná Gibbsova energia pre dve činidlá s okrajovými

oxidačnými číslami menšia, než pre činidlo so stredným oxidačným číslom. Reakcia teda prebieha v smere zníženia celkovej Gibbsovej energie.

Okrem kovových elektród (elektród 1. druhu) a vodíkovej elektródy poznáme rôzne dômyselné konštrukcie iných elektród (kalomelová, argentictrioborná, a i.), ktoré sa používajú v elektrochémii na stanovenie redoxných potenciálov a na meranie elektrických vlastností elektrolytov. Z týchto meraní možno stanoviť vodivosť, súčiny rozpustnosti, ionizačné konštanty a iné veličiny.

Elektrolýza je nesamovoľná redoxná reakcia vynútená zapojením vonkajšieho zdroja do roztoku elektrolytu.

Pomery v elektrolytickom článku sú obrátené vzhľadom ku galvanickému článku: anóda je stále miesto oxidácie, ale je záporne nabitá a katóda je miestom redukcie pričom je kladne nabitá. Elektrolýza prebieha vo vodných roztokoch elektrolytov, alebo v taveninách.

Pri elektrolýze sú splnené dva Faradayove zákony (M. Faraday, 1833):

1. Hmotnosť $m(L)$ chemicky premenenej látky L je úmerná elektrickému náboju q , ktorý prešiel elektrolytom

$$m(L) = A(L) \cdot q$$

Konštanta úmernosti $A(L)$ sa nazýva elektrochemický ekvivalent. Znamená hmotnosť látky vylúčené jednotkovým nábojom (nábojom 1 C). V grafickej závislosti $m = f(q)$ určuje smernicu.

2. Na premenu jedného *valu* látky treba vždy rovnaký náboj F (F – Faradayova konštanta). (Val látky n_v je látkové množstvo vydelené počtom vymenených elektrónov z , $n_v = n/z$). Náboj q prešlý elektrolytom premení látkové množstvo $n(L)$ podľa vzťahu

$$q = z F n(L)$$

Spojením oboch Faradayových zákonov, pri vyjadrení látkového množstva pomocou molovej hmotnosti $n(L) = m(L)/M(L)$, dostaneme

$$m(L) = \frac{M(L)}{zF} q$$

Vzťah nám bližšie identifikuje elektrochemický ekvivalent ako veličinu závislú od molovej hmotnosti látky.

V koncepcii *acido-bázických reakcií* podľa Brönsteda:

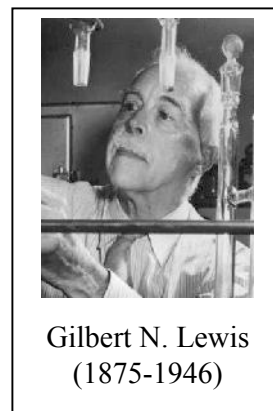
- kyselina je častica uvoľňujúca protón (donor protónu),
- zásada je častica prijímajúca protón (akceptor protónu).

V koncepcii *oxidačne-redukčných reakcií*:

- redukovadlo je častica uvoľňujúca elektrón (donor elektrónu),
- oxidovadlo je častica prijímajúca elektrón (akceptor elektrónu).

V koncepcii *komplexotvorných reakcií* podľa Lewisa (G. N. Lewis, 1923):

- kyselina je častica prijímajúca elektrónový pár (akceptor elektrónového páru),
- zásada je častica odovzdávajúca elektrónový pár (donor elektrónového páru).



Gilbert N. Lewis
(1875-1946)

Najvšeobecnejšiu koncepciu kyselín a zásad podal Usanovič (1939). Jej podstatné črty sú uvedené v tab. 9.4. Podľa tejto koncepcie:

- kyselina je donor protónu, alebo kationu a akceptor elektrónu alebo aniónu,
- zásada je akceptor protónu, alebo kationu a donor elektrónu alebo aniónu.

Tabuľka 9.4. Zovšeobecnená koncepcia kyselín a zásad

Koncepcia	Kyselina	Zásada
Arrhenius	$AH \leftrightarrow A^- + H^+$ donor protónu	$BOH \leftrightarrow B^+ + OH^-$ donor OH^-
Brönsted	$AH \leftrightarrow A^- + H^+$ donor protónu	$B + H^+ \leftrightarrow BH^+$ akceptor protónu
redoxný dej	$A + e^- \leftrightarrow A^-$ akceptor elektrónu – oxidovadlo	$B \leftrightarrow B^+ + e^-$ donor elektrónu – redukovadlo
Lewis	$A + 2e^- \leftrightarrow A^{2-}$ akceptor elektrónového páru	$B \leftrightarrow B^{2+} + 2e^-$ donor elektrónového páru
Usanovič	$AH \leftrightarrow A^- + H^+$ donor protónu	$B + H^+ \leftrightarrow BH^+$ akceptor protónu
	$AX \leftrightarrow A^- + X^+$ donor katiónu	$B + X^+ \leftrightarrow BX^+$ akceptor katiónu
	$A + e^- \leftrightarrow A^-$ akceptor elektrónu – oxidovadlo (pri dvoch elektrónoch podľa Lewisa)	$B \leftrightarrow B^+ + e^-$ donor elektrónu – redukovadlo (pri dvoch elektrónoch podľa Lewisa)
	$A + Y^- \leftrightarrow AY^-$ akceptor aniónu	$BY \leftrightarrow B^+ + Y^-$ donor aniónu ($Y^- = OH^-$ podľa Arrhenia)

Komenár. 1. Podľa Usanovičovej teórie zásada sa stáva kyselinou (okysľuje sa), keď: a/ odštiepuje anión (napr. O^{2-} , OH^- , CN^- , F^- ; Arrhenius); b/ priberá protón (H^+ , Brönsted) alebo katión; c/ odovzdáva elektrónový pár (napr. H_2O ; Lewis) d/ oxiduje sa.

2. V zmysle Usanovičovej teórie registrujeme vzrast kyslosti napr. v radoch:

