

TECHNICKÁ CHÉMIA

prof. RNDr. Tatiana Liptáková, PhD.
Katedra materiálového inžinierstva

Literatúra:

**Gažo, J. a kol.: Všeobecná a anorganická chémia,
ALFA SNTL, BA, 1981**

**Ondrejovič, G. a kol.: Anorganická chémia 2, STU
BA 1995**

Kellö, V, Tkáč, A.: Fyzikálna chémia, ALFA, BA, 1972

Moore, W. J.: Fyzikální chemie, SNTL Praha, 1979

**Kohout, J. – Melník, M.: Anorganická chémia I
Základy anorganickej chémie, STU, BA 1994**

PREDMET CHÉMIE A ZÁKLADNÉ POJMY

Chémia patrí medzi prírodné vedy, ktoré skúmajú zákonitosti hmotného sveta.

Základné pojmy a zákony

Hmota – je všetko, čo jestvuje objektívne a nezávisle od našich vnemov a pozorovaní. Existuje vo forme látky alebo poľa.

Látka - je forma hmoty, ktorej pokojová hmotnosť má konečnú hodnotu. Elementy hmoty (atómy, molekuly, elektróny) môžu existovať v relatívnom pokoji, elementy poľa nie.

Zákon zachovania hmotnosti – Hmotnosť izolovanej sústavy je stála a nezávisí od zmien, ktoré v nej prebiehajú. (Lomonosov 1756 a Lavoasier 1779)

$$\sum m = \text{konšt.}$$

Úmernosť hmotnosti a energie – Hmotnosť a energia sú rôzne navzájom úmerné vlastnosti hmoty. Každému množstvu energie sústavy prislúcha určitá hmotnosť a každému množstvu hmotnosti určitá energia.

$$E = mc^2$$

Chemický prvok – je zložený z atómov jedného druhu. Atóm je jeho najmenšou časťou s rovnakými vlastnosťami.

Chemická zlúčenina – je zložená z molekúl, ktoré sú jej najmenšou časťou zlúčeniny s rovnakými vlastnosťami.

ELEMENTÁRNE ČASTICE

Fotoelektrický jav (Stoletov 1887 a Hallwachs (1888))

Pozorovali , že záporne nabitá Zn elektróda stráca účinkom slnečného osvetlenia náboj a kladná elektróda sa nemení – fotoelektrický jav.

Objavení radioaktivity (Becquerel 1896).

α - héliové jadrá s dvoma kladnými nábojmi

β - záporne nabité

γ - krátkovlnné žiarenie bez náboja

Thomsonov objav elektrónu (1897) Thomson zistil, že účinkom dopadajúcej svetelnej energie sa z povrch kovu uvoľňujú elektróny. Neskôr pozoroval aj opačný jav - sledovaním katódového žiarenia dopadajúceho na kov pozoroval šírenie elektromagnetického žiarenia z kovu.

Štúdiom katódového žiarenia zistil, že vysielaný tok častíc má rovnaký charakter bez ohľadu na materiál elektródy alebo plynu v trubici

Rutherford –

sledovaním prechodu α žiarenia zistil, že atómy obsahujú častice, ktoré majú kladný náboj a sú sústredené na malom priestore v strede atómu, čo viedlo aj k popisu prvého modelu atómu tzv. planetárneho (porovnanie so slnečnou sústavou)

Planetárny model nebolo možné popísať klasickou newtonovou fyzikou, aj keď bolo potvrdené sústredenie atómového jadra v strede atómu a záporný náboj v jeho okolí vo väčšom objeme.

Bohrove postuláty

- Elektrón hmotnosti m_e sa môže v atóme v stacionárnom stave pohybovať bez vyžarovania energie len po určitých presne vymedzených dráhach s polomerom r , z ktorých má každá určitú energiu :

$$2\pi \cdot r \cdot m_e \cdot v = n \cdot \hbar$$

$$(n = 1, 2, 3, \dots)$$

konštanta $\hbar = h/2\pi$ sa používa na kvantovanie momentu hybnosti

Číslo n nazval hlavné kvantové číslo

- Elektrón vyžiari, alebo prijme energiu len pri prechode z jedného stacionárneho stavu do druhého.
- Kmitočet elektromagnetického žiarenia vysielaného atómom závisí len od rozdielu energií stavu pred vyžiarením vlnenia a po ňom

$$\Delta E = h\nu$$

Planckova kvantová teória

Zovšeobecnenie vlnovo-korpuskulárneho charakteru poskytuje kvantová mechanika. Jej základným predpokladom je spojenie každej hmotnej častice s periodickým dejom (častice predstavujú fázovú vlnu s určitým kmitočtom ν a vyjadruje ju základný vzťah:

$$E = mc^2 = h\nu$$

h – Planckova konštanta ($6,625 \cdot 10^{-34}$ J s), m – hmotnosť častice, c – rýchlosť svetla, ν - kmitočet

Vzťah medzi vlnovou dĺžkou a rýchlosťou častice odvodíme rovnicou

$$p = mc = E/c = h\nu/c = h/\lambda$$

p = hybnosť fotónu, λ – vlnová dĺžka

Podľa Plancka vibrujúci atóm môže prijímať a odovzdávať len určité hodnoty energie, pre ktoré platí, že sú násobkom min. kvanta $h\nu$.

$$E = nh\nu \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

n – kvantové číslo

Podľa Plancka vibrujúci atóm môže prijímať a odovzdávať len určité hodnoty energie, pre ktoré platí, že sú násobkom min. kvanta $h\nu$.

$$E = nh\nu \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

n – kvantové číslo

Einstein

skúmaním fotoelektrického javu predpokladal, že ak vibrujúci atóm mení energiu, môže byť vysielaná ako kvantum svetelnej energie. Na základe kvantovania energie predpokladal, že pri prechode elektrónu z energetického stavu $3h\nu$ na $2h\nu$, zníži sa jeho energia o $h\nu$ (fotón) a je vyžiarená ako kvantum svetelnej energie.

De Broglieho (1923) vzťah medzi vlnovým charakterom a momentom hybnosti elementárnej častice

$$E = h\nu$$

$$p = mv \Rightarrow mc = h/\lambda \Rightarrow \lambda = h/mv$$

Heisenbergov princíp neurčitosti vyjadruje štatistický charakter kvantovej mechaniky a hovorí, že nie je možné súčasne vyjadriť moment hybnosti a polohu vyjadrenú súradnicou q

$$\Delta p \Delta q \geq h$$

STAVBA ATÓMU

Atóm – najmenšia, chemicky nedeliteľná časť prvku. Zložená z troch zásadných elementárnych častíc (ďalšie elementárne častice nie sú pre vlastnosti atómu podstatné):

Elektrón e s nábojom $-1,602 \cdot 10^{-19}\text{C}$ (elementárny náboj), hmotnosťou $9,109 \cdot 10^{-31}\text{kg}$. Tvorí obal atómového jadra.

Protón p s nábojom $+1,602 \cdot 10^{-19}\text{C}$, hmotnosťou $1,6752 \cdot 10^{-27}\text{kg}$. S neutrónmi tvoria atómové jadro.

Neutrón n bez náboja, s hmotnosťou $1,67482 \cdot 10^{-27}\text{kg}$.

Schrödingerova rovnica

Schrödinger (a tiež Heisenberg) rozpracoval kvantovo-mechanické zákony o pohybe častice a rovnicou vyjadrili zákonitosti šírenia fázových vln s pohybom častice. ψ - vlnová funkcia, popisujúca pohyb elektrónu v kvantovej mechanike. Základnou rovnicou kvantovej mechaniky je Schrödingerova rovnica, ktorá predstavuje všeobecnú formu kinetickej a potenciálnej energie systému

$$\Delta\psi + 2m/h^2 (E - V)\psi = 0$$

Δ – Laplaceov operátor

Kvantové čísla elektrónu

Elektrón v atóme je charakterizovaný 4 kvantovými číslami:

Hlavné kvantové číslo n definuje diskrétne energetické stavy elektrónu a môže nadobúdať kladné hodnoty $1 - \infty$. Čím je n nižšie, tým nižšia je energia elektrónu

Vedľajšie kvantové číslo určuje energetické odlišnosti v rámci energie hlavnej kvantovej sféry a vystihuje tvar orbitálov v ktorých sa elektróny v atóme môžu nachádzať.

Vedľajšie kvantové číslo môže nadobúdať hodnoty od 0 až $n-1$. Názvy hladín pre rôzne hodnoty $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$, a pre každú hodnotu je tvar orbitálu rôzny.

Tvary orbitálov sú označované písmenami s, p, d, f, g, h

Magnetické kvantové číslo m charakterizuje štiepenie energetických hladín a ich orientáciu vo vonkajšom magnetickom poli. Jeho hodnoty sú: $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm (n-1)$ alebo $-l$ až $+l$

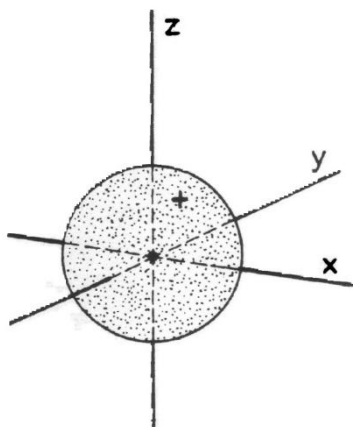
Spinové kvantové číslo elektrónu m_s vyjadruje vnútorný moment hybnosti a vnútorný magnetický moment častice. $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

Pauliho vylučovací princíp

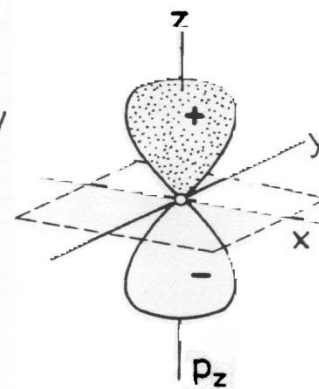
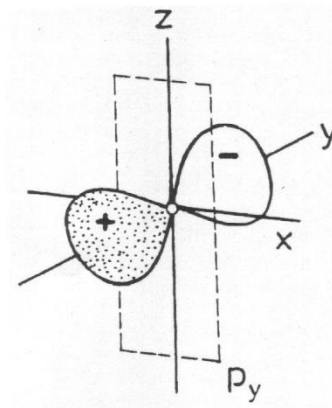
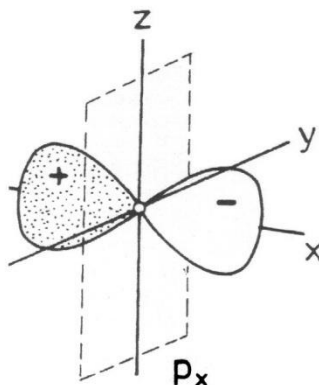
V atóme neexistujú dva elektróny, ktoré by mali všetky štyri kvantové čísla rovnaké. Líšia sa aspoň spinom.

Hundovo pravidlo – maximálnej multiplicity - pravidlo pre výstavbu elektrónových orbitálov. Degenerované hladiny sa obsadzujú tak, aby bol na nich maximálny počet nespárených elektrónov (vtedy je energia atómu najnižšia).

Tvary orbitálov s, p, d,



Uhlová symetria orbitálu s



Uhlová symetria orbitálu p

Uhlová symetria orbitálov d

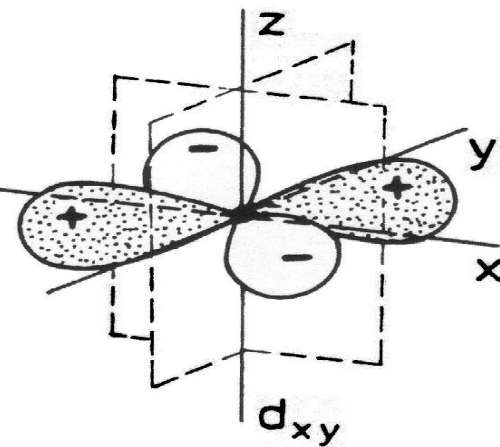
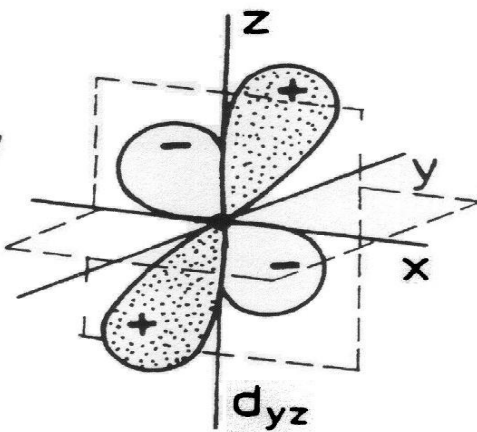
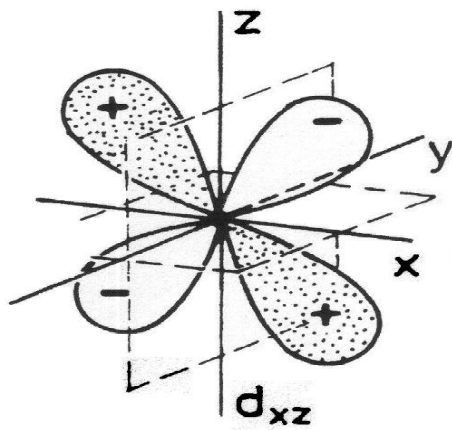
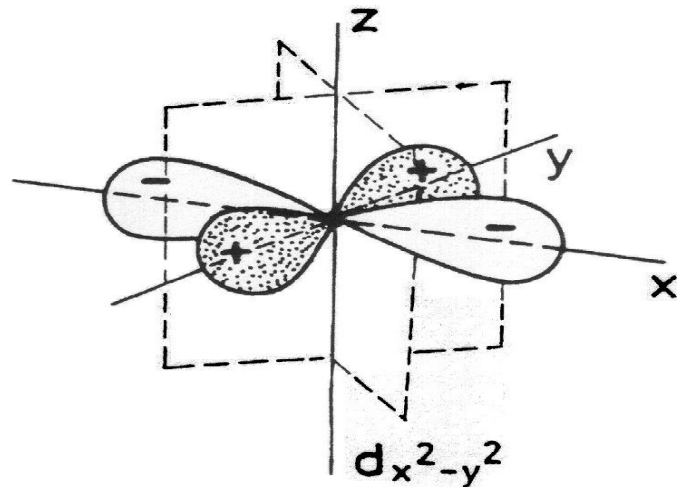
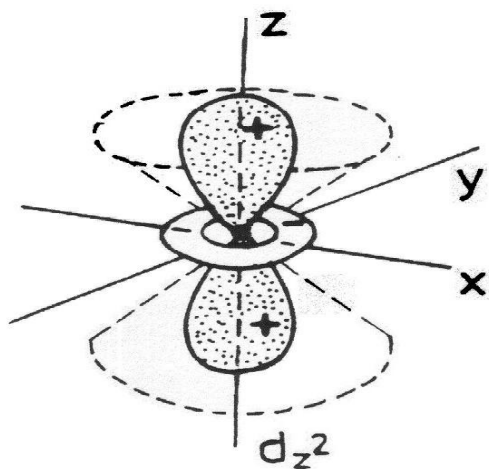


Schéma obsadzovania orbitálov podľa energie elektrónu

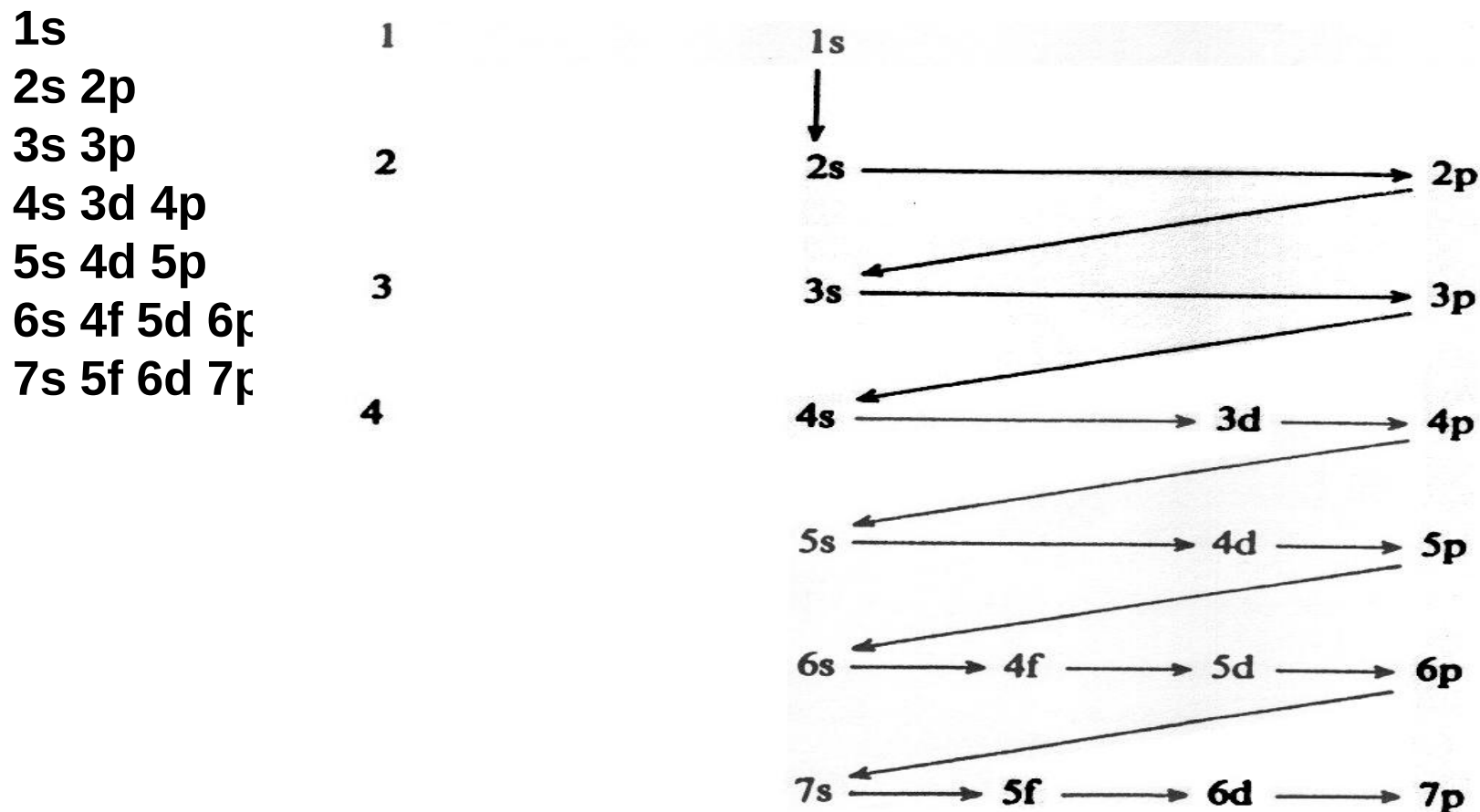


Table 7.1 Ground-State Electron Configurations of Atoms $Z = 1$ to 36*

Z	ELEMENT	CONFIGURATION	Z	ELEMENT	CONFIGURATION
1	H	$1s^1$	19	K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
2	He	$1s^2$	20	Ca	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
3	Li	$1s^2 2s^1$	21	Sc	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
4	Be	$1s^2 2s^2$	22	Ti	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
5	B	$1s^2 2s^2 2p^1$	23	V	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$	24	Cr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$	25	Mn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$	26	Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$	27	Co	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	28	Ni	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
11	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	29	Cu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
12	Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	30	Zn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
13	Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	31	Ga	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
14	Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	32	Ge	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$
15	P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	33	As	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
16	S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	34	Se	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$
17	Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	35	Br	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$
18	Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	36	Kr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

Mendelejevov návrh usporiadania prvkov na základe hmotnosti a chemických vlastností z roku 1823

Reihen	Gruppe I. $\overline{\text{R}^2\text{O}}$	Gruppe II. $\overline{\text{RO}}$	Gruppe III. $\overline{\text{R}^2\text{O}^3}$	Gruppe IV. $\overline{\text{RH}^4}$ $\overline{\text{RO}^2}$	Gruppe V. $\overline{\text{RH}^3}$ $\overline{\text{R}^2\text{O}^5}$	Gruppe VI. $\overline{\text{RH}^2}$ $\overline{\text{RO}^3}$	Gruppe VII. $\overline{\text{RH}}$ $\overline{\text{R}^2\text{O}^7}$	Gruppe VIII. $\overline{\text{RO}^4}$
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27,3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35,5	
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63.
5	(Cu = 63)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108.
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199.
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	—	—	
12	—	—	—	Th = 231	—	U = 240	—	— — — —

Mendelejevov periodický systém

- Podľa elektrónovej konfigurácie sú prvky usporiadané v periodickej tabuľke, ktorá je vyjadrením periodického systému (vlastnosti prvku sú funkciou protónového čísla)
- Periodická tabuľka sa skladá z 18 stĺpcov - skupín a 7 riadkov – periód.
- Prvky v danej skupine majú rovnaký počet valenčných elektrónov v orbitáloch, ale v rôznych valenčných vrstvách. Prvky týchto skupín majú podobné vlastnosti.
- Prvky v danej perióde majú rôzny počet valenčných elektrónov, ale v rovnakej valenčnej vrstve.
- Elektrónová konfigurácia každého prvku je neopakovateľná a to znamená, že i vlastnosti každého prvku sú neopakovateľné.
- Periodicitu vlastností atómov prvkov podmieňuje periodicitu elektrónovej konfigurácie ich atómov. Prejaví sa na každej vlastnosti, ktorá priamo alebo sprostredkovane odráža zmeny elektrónovej konfigurácie.

CHEMICKÉ VÄZBY

Chemická väzba môže byť charakterizovaná ako interakcia dvoch alebo viacerých atómov, ktorá podmieňuje tvorbu stálych viacatómových sústav (molekuly). Chemická väzba je spojená s prestavbou elektrónových obalov v atóme. Prestavba elektrónových obalov ovplyvňuje všetky základné fyzikálne a chemické vlastnosti vzniknuté viacatómovej sústavy.

Pri vzniku väzby nastávajú zmeny kinetickej a potenciálnej energie elektrónov. Nevyhnutnou podmienkou je, aby novovzniknuté sústavy mali nižšiu vnútornú energiu ako je energia voľných atómových sústav.

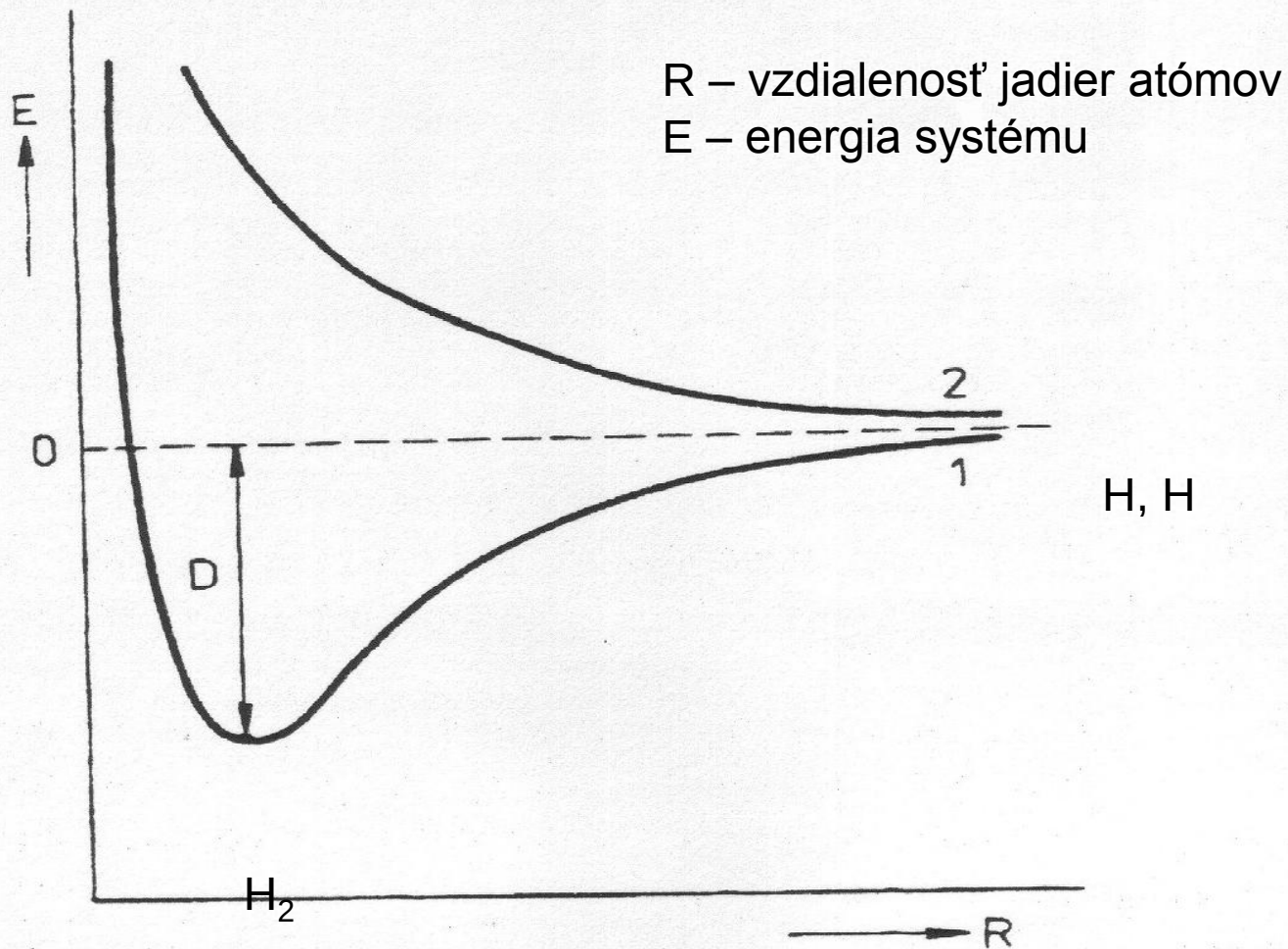
Pri vzniku chemickej väzby kinetická energia elektrónov narastá, ale výrazne klesá energia potenciálna, čím nastáva stabilizácia sústavy.

Chemickou väzbou sa vytvára nový chemický jedinec, ktorého vlastnosti nie sú jednoduchým zložením chemických vlastností jeho zložiek.

Energia väzby – vyjadruje pevnosť väzby medzi atómami (eV , kJ mol^{-1}) a je definovaná ako energia potrebná na rozštiepenie danej väzby.

Energie bežných chemických väzieb sa pohybujú v rozmedzí 150 – 1050 kJ mol^{-1} .

Energia vzniknutého systému v závislosti od vzdialenosti jadier

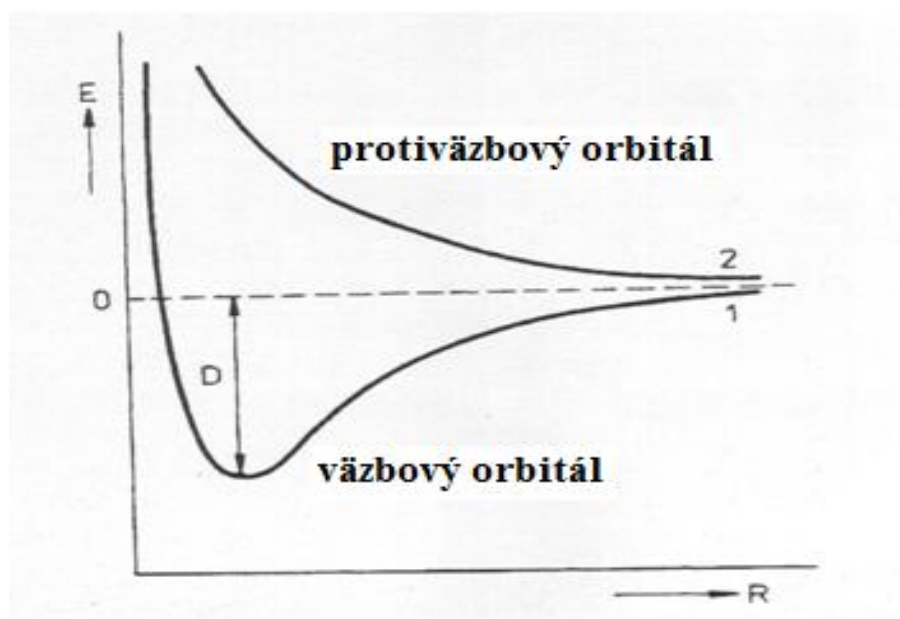


Priebeh zmien energie systému pri priblížení atómov vodíka s rozdielnym kvantovým spinovým číslom (1) a s rovnakým (2), pretože aj pre novovytvorený molekulový orbitál platí Pauliho vylučovací princíp.

Molekulový orbitál φ_μ – je jednoelektrónová funkcia v molekule a vyjadruje sa v tvare lineárnej kombinácie atómových orbitálov z viacerých centier

S atómovými orbitálmi možno uskutočniť dve kombinácie

- **väzbový** (MO má nižšiu energiu ako hociktorý východiskový atómový orbitál)
- **protiväzbový** (MO má vyššiu energiu ako hociktorý východiskový atómový orbitál)



Kovalentná väzba

Je druh chemickej väzby medzi atómami s malým rozdielom elektro-negativít.

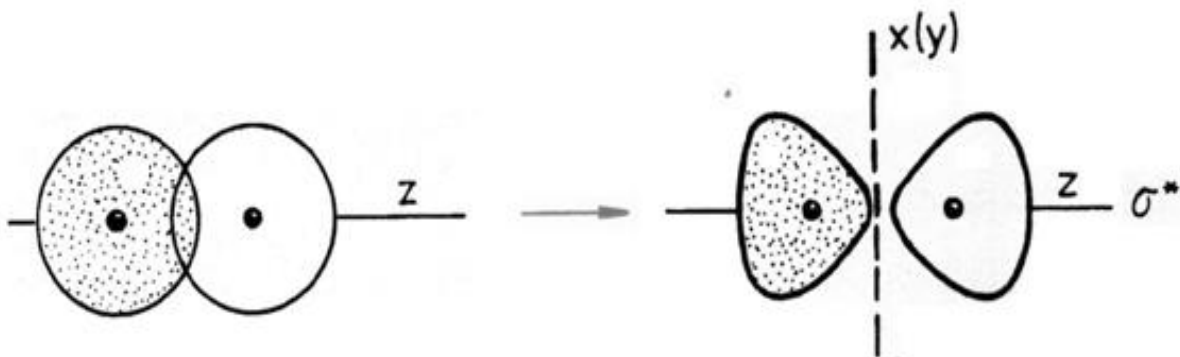
Elektronegativita – schopnosť prvku priťahovať elektrónový pár tvoriaci väzby (je charakteristickou vlastnosťou prvku a je uvedená v periodickej tabuľke).

K vzniku kovalentnej väzby dochádza prekrytím atómových orbitálov a spoločným zdieľaním valenčných elektrónov oboma prvkami, ktoré väzbu tvoria.

Má smerový charakter, sýtnosť, môže byť jednoduchá, násobná. Spravidla jej prislúcha určitá polarita, čo znamená, že ťažisko elektrónovej hustoty je posunuté k elektronegatívnejšiemu atómu podieľajúcemu sa na väzbe. Hodnota energie kovalentnej väzby je cca $400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

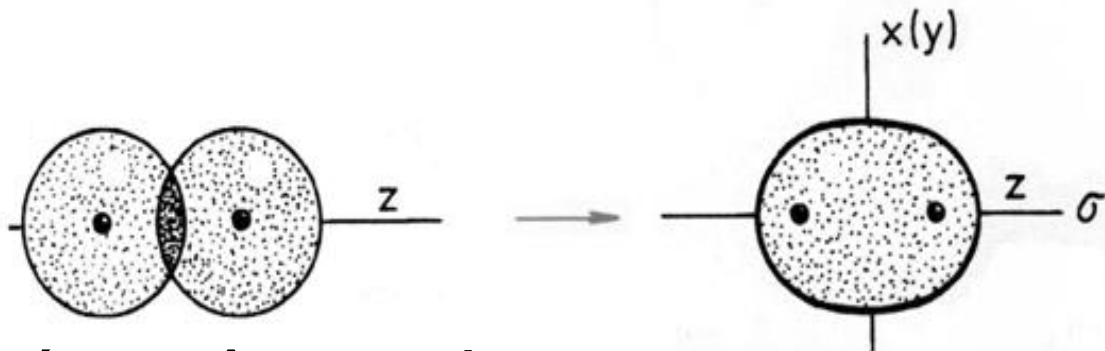
Schéma vzniku molekuly vodíka kovalentnou väzbou

$H + H = H_2$



**Protiväzbový
orbitál**

Atómy s rovnakým spinom

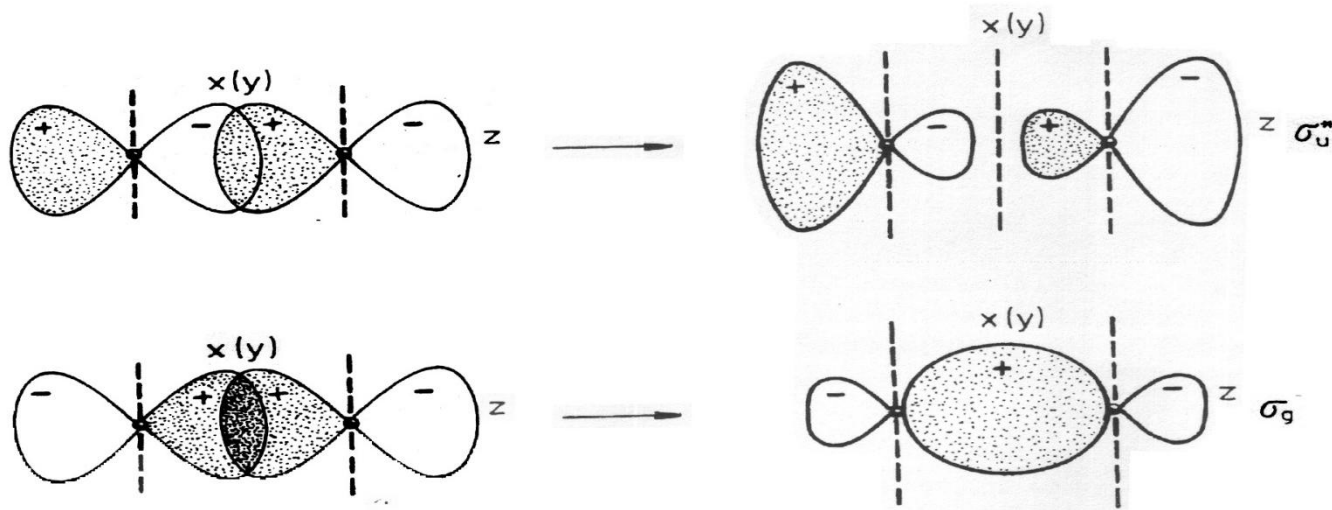


**Väzbový
orbitál**

Atómy s rôznym spinom

Molekula – systém atómových jadier a elektrónov vo vzájomnej interakcii. Elektróny v molekule sú charakterizované 4 kvantovými číslami a tiež platí Pauliho vylučovací princíp - atómy sa môžu v molekule efektívne kombinovať (vytvoriť väzbu), len ak sú splnené podmienky:

- elektrónové orbitály majú rovnakú symetriu vzhľadom na spojnicu jadier
- môžu sa dostatočne prekrývať
- zodpovedajú stavom blízkej energie



Vznik molekulových väzbových a protiväzbových orbitálov z atómových 2p

Polarita kovalentnej väzby – vzniká ak nie sú kovalentnou väzbou viazané atómy s rovnakou elektronegativitou.

Elektornegativita – schopnosť atómu priťahovať elektrónový pár tvoriaci väzbu. Podľa Mullikena meradlom elektronegativity prvku je aritmetický priemer ionizačnej energie V_i a elektrónovej afinity A_e .

$$x_m = \frac{1}{2} (V_i + A_e)$$

Napr. elektronegativity vybraných atómov:

H – 2,1 kJ mol⁻¹ O – 3,5 kJ mol⁻¹ Cl – 3 kJ mol⁻¹ , Na – 0,9 3 kJ mol⁻¹

Kovalentná väzba tohto druhu sa nazýva polárna. Má merateľný dipólový moment μ , ktorý je úmerný veľkosti náboja polárnej väzby (Q) a vzdialenosti jadier spojených atómov (r):

$$\mu = Q \cdot r$$

Polárna väzba má teda čiastočne iónový charakter.

Smerový charakter kovalentnej väzby – usporiadanie kovalentných väzieb v určitých smeroch súvisí s uhlovým rozložením atómových orbitálov, ktoré vstupujú do vzájomnej interakcie. Závisí od toho integrál prekryvu, ktorý je úmerný jej pevnosti.

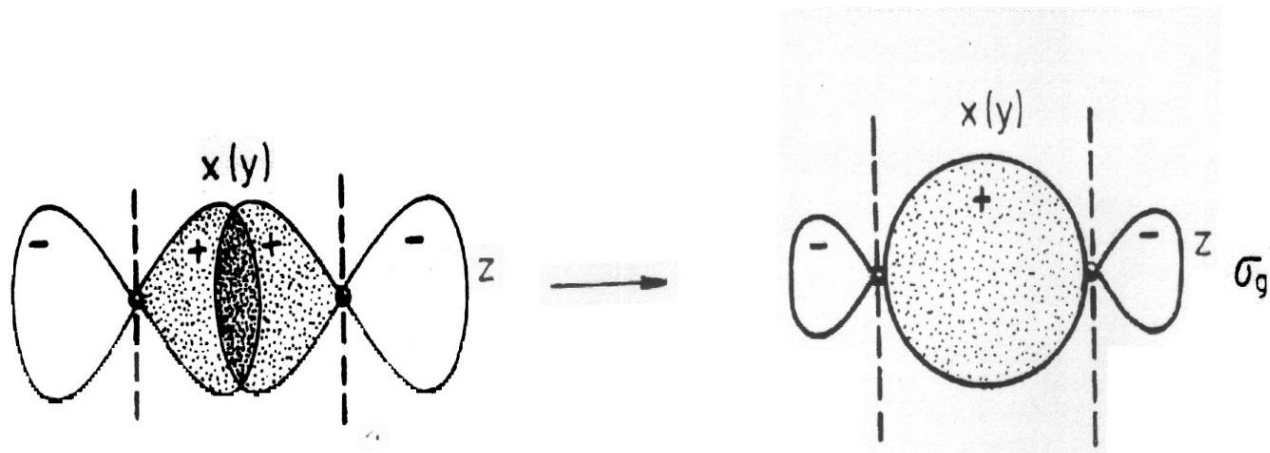
$$S = \int (\psi_A \psi_B) dV$$

Atómy sa pri zlučovaní orientujú tak, aby integrál prekryvu bol čo najväčší.

σ a π väzby

σ - väzba vzniká prekrytím orbitálov na spojnici jadier (s-s, sp, p-p.) Ide o pevnú jednoduchú väzbu.

π - väzba vzniká prekrytím orbitálov v smere kolmom k spojnici jadier (p-p, p-d, d-d) Ide o násobné väzby (dvojitá, trojitá), ktoré sú menej stabilné a zlúčeniny s týmito väzbami sú reaktívne.



Vznik σ orbitálu – prekryvom na spojnici jadier



Vznik π orbitálu – prekryvom kolmo k spojnici jadier

Iónová väzba

Je druh chemickej väzby, ktorá vzniká elektrostatickým priťahovaním opačne nabitých častíc – iónov (katiónov a aniónov) na základe coulombových zákonov.

Katión vzniká odovzdaním valenčného elektrónu.

Ionizačná energia (ionizačný potenciál) – energia potrebná na odtrhnutie jedného elektrónu z atómu v základnom stave. Prvá, druhá, tretia ionizačná energia je potrebná na odtrhnutie elektrónov z 1, 2, 3, mocného iónu



Anión vzniká, ak prvok priberie do svojej valenčnej sféry elektrón a má záporný náboj.

Elektrónová afinita – energia, ktorá sa uvoľní ak voľný atóm prijme elektrón



Dĺžka iónovej väzby - sa berie ako súčet rovnajúci sa medzijadrovej vzdialenosti iónov

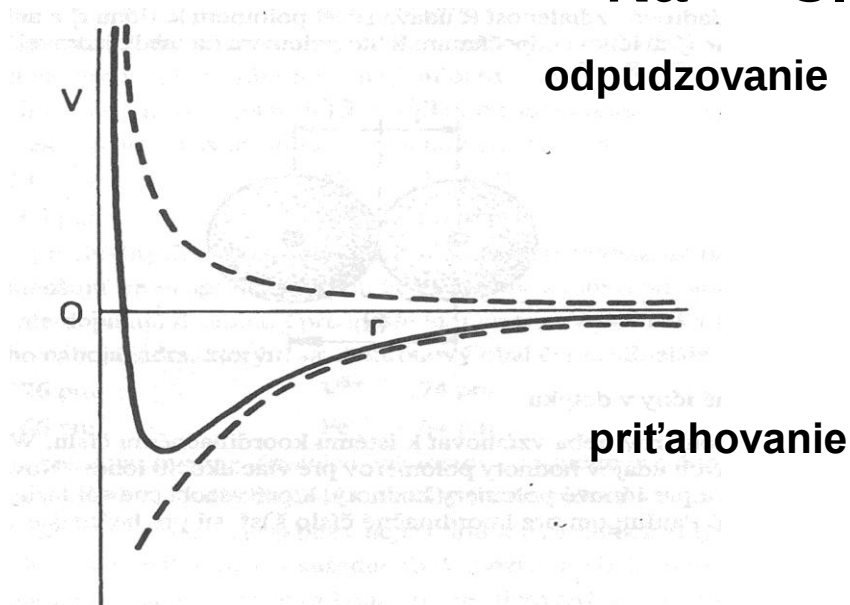
$$l = r_a + r_k$$

Energia väzby

Na energiu väzby okrem ionizačnej energie a afinity vplýva veľkosť elektrostatickej príťažlivej sily, pre ktorú z Coulombovho zákona vyplýva vzťah pre potenciálnu energiu :

$$V = N_A z_1 z_2 e^2 / 4\pi \varepsilon_0 l$$

N_A – Avogadrova konštanta ($6,022 \cdot 10^{23}$), $z_1 z_2$ – nábojové čísla iónov,
 ε_0 – dielektrická konštanta vákua, e – elementárny náboj, l - vzdialenosť jadier
Energia väzby stúpa s rozdielom elektronegativít atómov tvoriacich ióny.

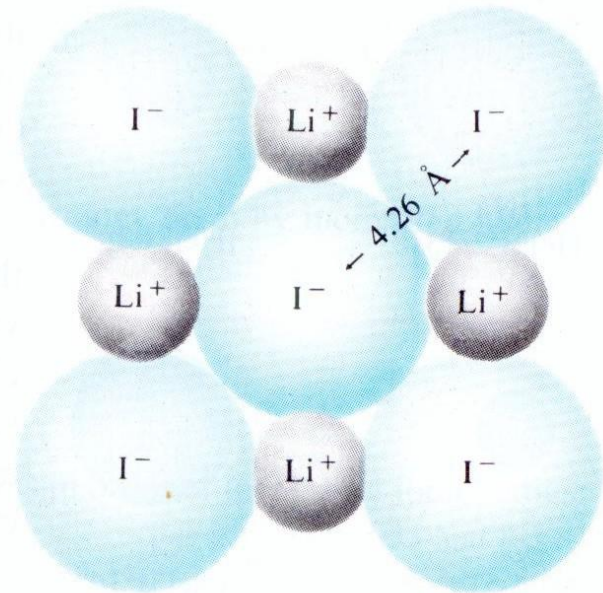


Energia iónovej väzby (V)
pre rovnako a rôzne nabité
ióny v závislosti od
vzdialenosti jadier r

Deformácia a polarizačný účinok iónov – nastáva pri zoskupení katiónov a aniónov účinkom elektrického poľa. Pri deformácii zvyčajne dochádza k prekryvu elektrónových orbitálov iónov, väzba nadobúda čiastočne kovalentný charakter. Každá iónová väzba má vždy určitý stupeň kovalencie, pretože dochádza k čiastočnému prekryvu vlnových funkcií iónov.



A



B

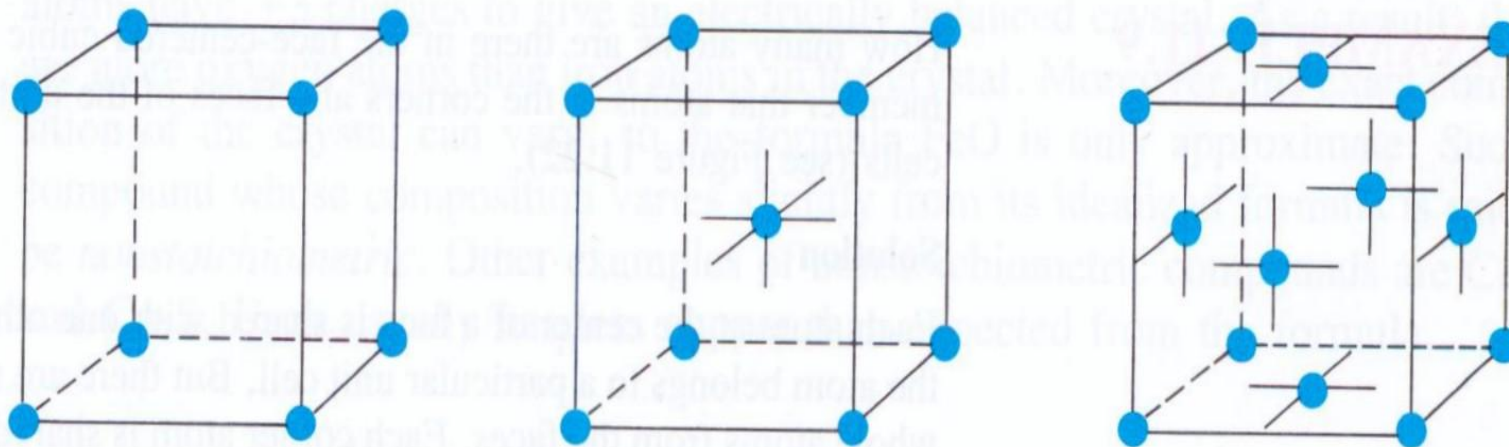
Iónový kryštál jodidu lítneho (LiI)

Kovová väzba

Kovovú väzbu je potrebné považovať za extrémny prípad kovalentnej väzby, ktorej podstatou je prekrývanie valenčných orbitálov v atóme s obdobnými, ktoré ho v kryštálovej mriežke obklopujú (počet určuje koordinačné číslo), nemá smerový charakter. Atómy kovu majú vysoké koordinačné číslo (N), ktoré vyplýva z najtesnejšieho usporiadania v kryštálovej mriežke.

Meradlom pevnosti kovovej väzby je atomizačné teplo ΔH , ktoré je potrebné, aby sa kov premenil na izolované atómov plynnom stave za normálnych podmienok.

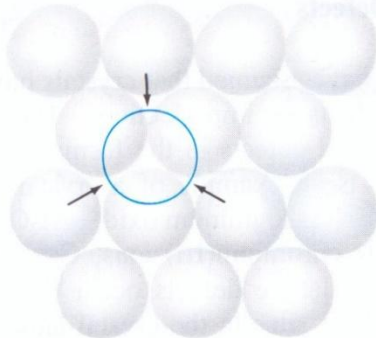
Charakter kovovej väzby určuje typické fyzikálne vlastnosti kovov ako napr.: kovový lesk, elektrická vodivosť, tvárnosť, vysoká pevnosť, tepelná vodivosť a pod.



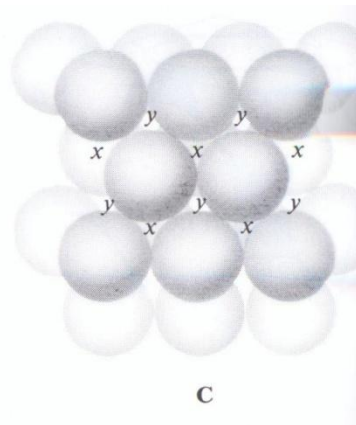
Jednoduchá mriežka Priestorovo centrovaná Plošne centrovaná



A

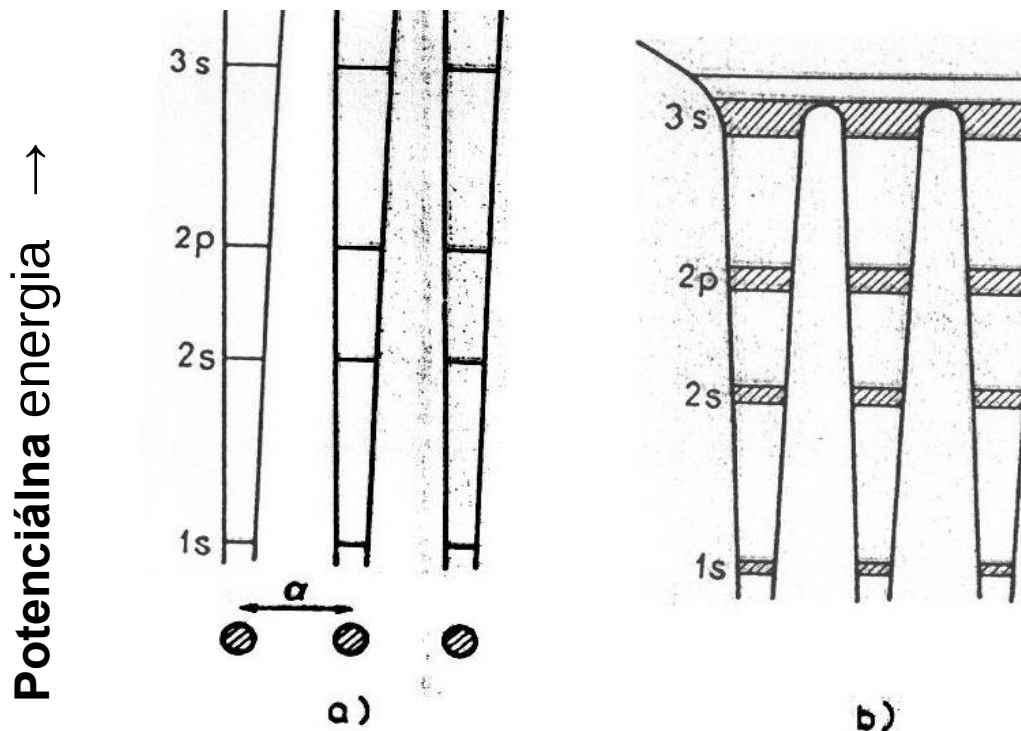


B



C

Štiepenie energetických hladín v kryštále Na

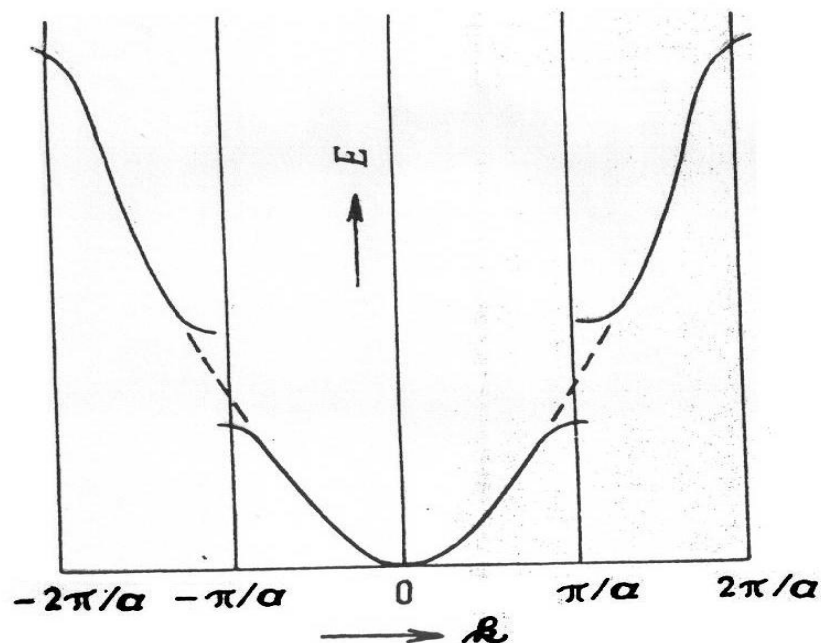


Pásová teória kovovej väzby

V sústave s N_a atómami sa vytvorí degenerovaný takmer spojitý energetický pás rozplývaním diskretných energetických hladín jednotlivých atómov. Najväčšie je vo valenčnej sfére. Dôležitou veličinou je počet energetických hladín, ktorý v danom páse pripadá na jednotkový interval energie. Táto veličina sa označuje hustota stavov $\rho(E) = dN/dE$ (N je počet stavov, ktoré majú energiu nižšiu ako E).

Šírka energetického pásu narastá so zmenšujúcou sa vzdialenosťou atómov v kryštále. Energia **E** jednotlivých hladín tiež podlieha zmenám aké nastávajú pri chemickej väzbe, pričom rovnovážnej vzdialenosti atómov **I** zodpovedá minimum energie valenčných orbitálov. V zmysle tejto teórie si možno kovový kryštál predstaviť ako katióny kovu umiestnené v uzloch mriežky medzi nimi sa voľne pohybujú valenčné .

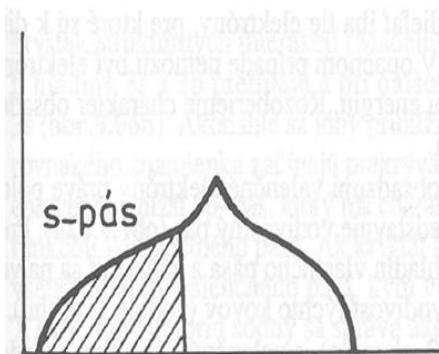
$$\rho(E) = dN/dE$$



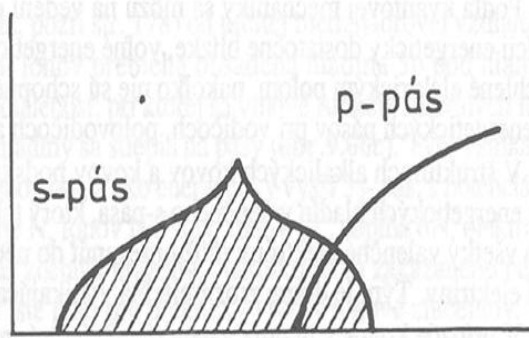
Usporiadanie valenčných elektrónov v kove študovali Bloch a Brillouin, ktorí mali predstavu voľného elektrónu v priestore potenciálu katiónu v uzlových polohách. Elektróny sa pohybujú v elektrickom poli pravidelne usporiadaných katiónov kovu, ktoré im udeľujú periodicky sa meniacu potenciálnu energiu mení, takže vznikajú diskontinuity v energii voľných elektrónov, ktoré nemôžu nadobúdať. Tieto zóny sa nazývajú zakázané pás , ktoré vymedzujú hodnoty energie, ktoré elektróny nemôžu nadobúdať.

Elektrická vodivosť podľa pásovej teórie

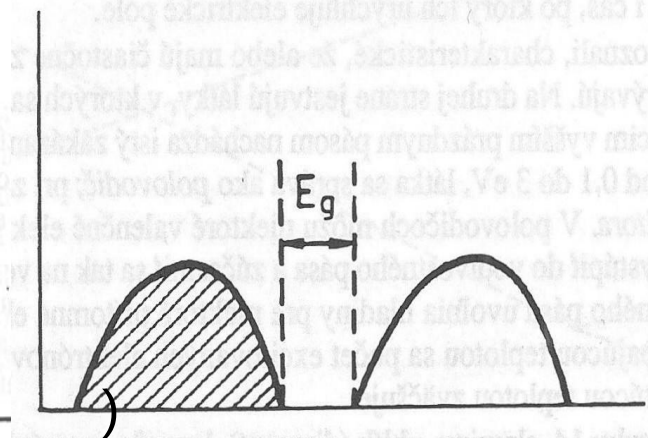
Vedenie elektriny je spôsobené pohybom elektrónov kryštálovou štruktúrou účinkom elektrického poľa. Elektrická vodivosť závisí od obsadenia jednotlivých energetických pásov elektrónmi, prípadne od veľkosti zakázaných pásov. Podľa charakteru viazaných prvkov je zaplnenie energetického pásu elektrónmi rôzne. Na obr. je vodič a) s neúplne zaplneným energetickým pásom, v ktorom môžu byť elektróny el. poľom urýchľované alebo b) kde sa energetický pás zaplnený prekrýva s prázdny s blízkou energiou. Na obr. C je zaplnený energetický pás oddelený od prázdneho zakázaným pásom. Od jeho šírky závisí, či bude mať prvok charakter polovodiča (úzky zak. pás) alebo nevodiča (široký zak. pás)



a)



b)



c)

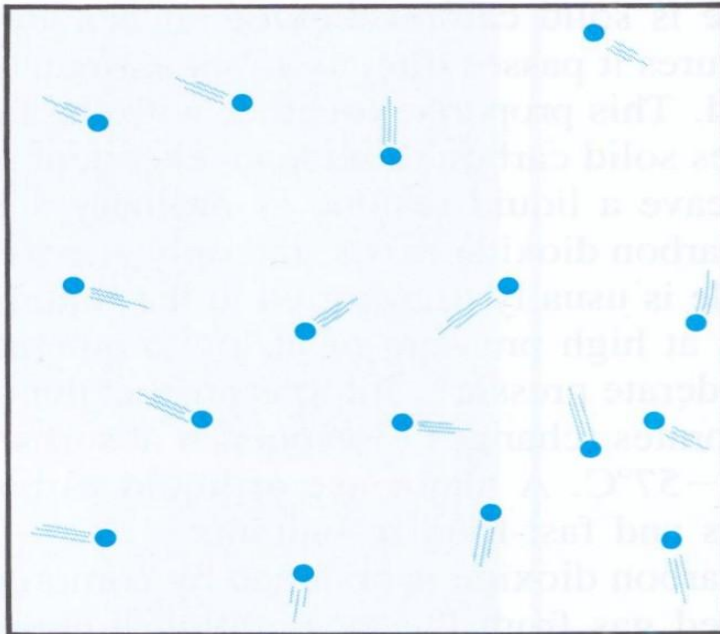
Podľa vodivosti a látky rozdeľujú do troch kategórií:

- 1. Vodiče alebo kovy, ktoré kladú malý odpor toku elektrónov, ak je na ne aplikovaný malý potenciálový rozdiel. Merný odpor sa pohybuje v rozmedzí $10^{-6} - 10^{-8} \Omega\text{m}$. So vzrastajúcou teplotou vodivosť klesá a s čistotou kovov stúpa.**
- 2. Izolátory, ktoré majú vysoký merný odpor $10^8 - 10^{20} \Omega\text{m}$.**
- 3. Polovodiče, ktorých hodnoty sa pohybujú medzi uvedenými dvomi. So stúpajúcou teplotou ich vodivosť stúpa, alebo sa zvyšuje pridávaním iných prvkov (dopovanie polovodičov)**

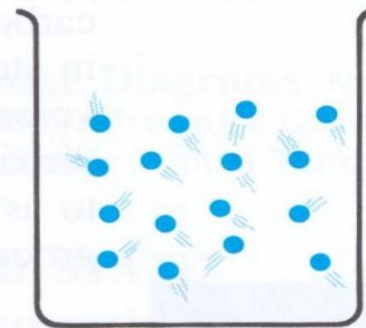
Skupenské stavy látok

- Plynné
- Kvapalné
- Tuhé

Charakter skupenstva závisí od stavových podmienok (teplota, tlak) a súdržných síl medzi časticami



Plyn



Kvapalina



Tuhá látka

Plyny

Medzi molekulami prakticky neexistujú takmer žiadne príťažlivé sily. Molekuly sa pohybujú veľkou rýchlosťou, neusporiadane, menia tvaru sú silno stlačiteľné.

Fyzikálny stav plynu určujú tri stavové veličiny:

teplota T (K), *tlak* p (Pa) a *objem* V (m³), ktoré sú spojené do **stavovej rovnice**:

$$\frac{pV}{T} = R$$

(R – univerzálna plynová konštanta)

Zákony pre ideálne plyny (zanedbáva sa objem molekúl plynu a ich vzájomné pôsobenie.)

Boyle – Mariottov zákon – pri konštantnej teplote (izotermický dej) platí:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \Rightarrow \quad pV = \text{konšt.} \quad T = \text{konšt.}$$

Gay – Lussacov zákon platí pri **konštantnom tlaku (izobarický dej)**

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 \quad \Rightarrow \quad V/T = \text{konšt.} \quad p = \text{konšt.}$$

Zákon pre plyn pri konštantnom objeme(izochorický dej)

$$P_1/T_1 = p_2/T_2 \quad \Rightarrow \quad p/T = \text{konšt.} \quad V = \text{konšt.}$$

Zo zákona vyplýva, ak sa zvýši teplota o 1K, zmení sa jeho objem pri stálom tlaku podľa rovnice:

$$V_t = V_0 (1 + \alpha_t) \qquad \alpha = 1/273,15$$

a tlak pri konšt objeme:

$$p_t = p_0 (1 + \alpha_t) \qquad \alpha = 1/273,15$$

Ak uvažujeme 1 mól ideálneho plynu, možno stavovú rovnicu napísať v tvare:

$$p V_m = R T$$

Univerzálna plynová konštanta $R = 8,31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Ak máme n mólov plynu, stavová rovnica má tvar:

$$p V = n R T = m/M R T$$

Avogadrov zákon – 1 mól akéhokoľvek plynu zaberá pri rovnakej teplote a tlaku rovnaký objem. Pri $t = 0^\circ\text{C}$ a tlaku 1 atm. zaberajú plyny objem 22,4 dm³. V tomto objeme sa nachádza rovnaký počet častíc $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$.

Plyn O₂
Objem 22,4 dm³
počet molekúl
 $6,022 \cdot 10^{23}$

Plyn CO
Objem 22,4 dm³
počet molekúl
 $6,022 \cdot 10^{23}$
hmotnosť 28 g

Plyn He
Objem 22,4 dm³
počet atómov
 $6,022 \cdot 10^{23}$
hmotnosť 2 g

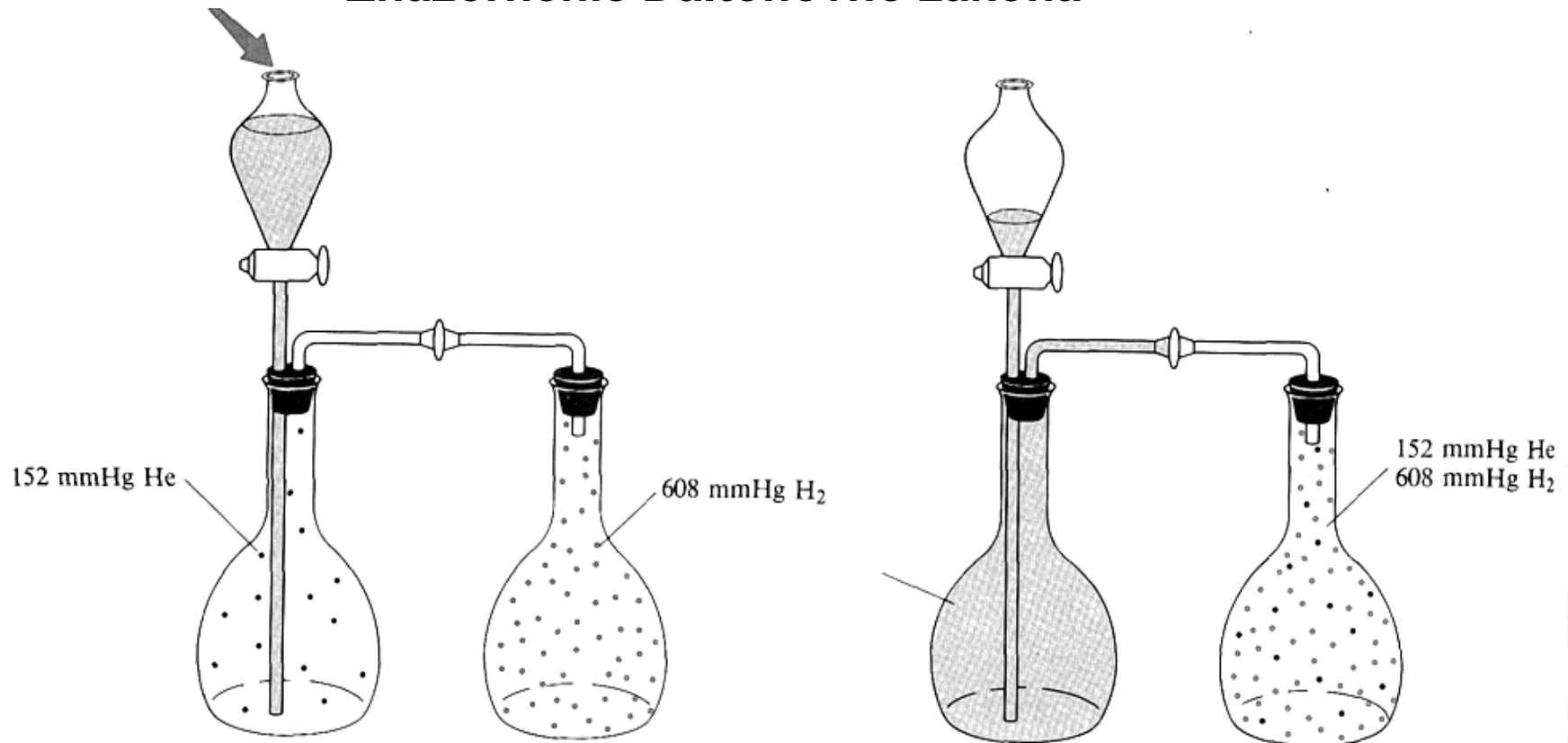
Daltonov zákon platí pre zmesi plynov a hovorí, že súčet všetkých parciálnych tlakov všetkých zložiek plynu sa rovná celkovému tlaku zmesi.

$$p = p_1 + p_2 + p_3 \dots + p_i = \sum p_i \Rightarrow p_b = n_b / \sum n_i p = x_b p$$

a platí i pre objem:

$$V = V_1 + V_2 \dots + V_i = \sum V_i \Rightarrow V_b = n_b / \sum n_i V = x_b V$$

Znázornenie Daltonovho zákona



Reálne plyny

U reálnych plynov nemožno úplne zanedbať objem vlastných molekúl plynu a ich vzájomné pôsobenie, preto zákony pre ideálne plyny platia s určitými korekciami. Najviac sa ideálnemu plynu približujú veľmi zriedené plyny pri nízkych tlakoch a vyšších teplotách.

Van der Waals zaviedol korekcie do stavovej rovnice ktorá nadobúda pre reálny plyn tvar:

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

člen a/V_m^2 zahŕňa korekciu na príťažlivé sily medzi molekulami a b korekciu na objem molekúl.

Kinetická teória plynov – popisuje mechanický pohyb molekúl plynu na základe predpokladov:

- plyn je súbor rovnakých guľovitých dokonale pružných molekúl
- molekuly plynu sú v neustálom pohybe a ich veľkosť je oproti vzdialenosti medzi nimi zanedbateľná
- zrážky molekúl sa riadia zákonmi pre zrážky pružných guľí
- v čase medzi zrážkami na seba nepôsobia
- ich pohyb je dokonale neusporiadaný a nepravidelný

Kinetická energia plynov (ε je funkciou teploty):

$$\varepsilon = \frac{3}{2} k T$$

k – Boltzmann. konšt. = $R / N_a = 1,3804 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

Pre 1 mol ideálneho jednoatómového plynu platí

$$E = \frac{3}{2} RT$$

Rýchlosť pohybu je vysoká (napr. H_2 – 1700m/s, O_2 - 425 m/s, Cl_2 – 290 m/s), difúzia je pomalá)

Transportné javy v plynach

- vnútorné trenie (prenos hybnosti)
- tepelná vodivosť (prenos energie)
- difúzia (prenos hmotnosti)

Kritický stav plynov

Zvyšovaním tlaku a znižovaním teploty možno plyn skvapalniť.

Reálne plyny však pri určitej teplote (kritická teplota) nemôžu byť skvapalnené. Je to preto, že v blízkosti kritického bodu sú fyzikálne vlastnosti oboch fáz (plynnej i kvapalnej) veľmi podobné.

Kvapaliny

- Zachovávajú svoj objem (sú málo stlačiteľné),
- tvoria prechod medzi usporiadaným (tuhé látky) a neusporiadaným (plyny) stavom
- vzdialenosti medzi molekulami sú menšie ako u plynov, vzájomne na seba pôsobia – vytvárajú tzv. cybotaktické útvary krátkeho trvania

Platí pre kvapaliny stavová rovnica:

$$(p + \pi) (V - b) = K$$

π , b , K sú konštanty, ktoré charakterizujú kvapalinu

Charakteristické veličiny: bod varu, bod topenia (tuhnutia)

Tlak nasýtených pár nad kvapalinou — je po dosiahnutí rovnováhy medzi počtom vyparených molekúl a vrátených. Ak tlak nasýtených pár prekoná vonkajší tlak, nastáva **var**.

Povrchové napätie kvapalín – sa prejaví snahou o zachovanie čo najmenšieho objemu.

Povrchové napätie γ sa rovná sile potrebnej na posun o jednotkovú dĺžku (N/m)

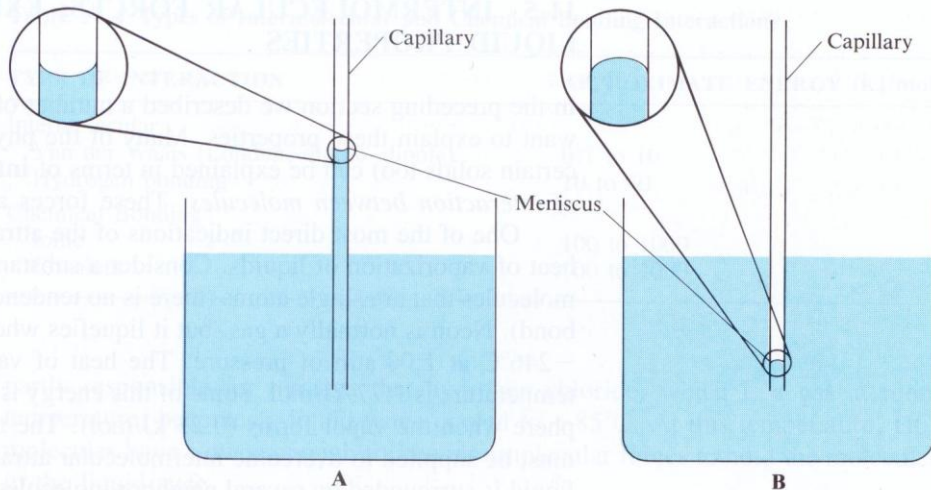
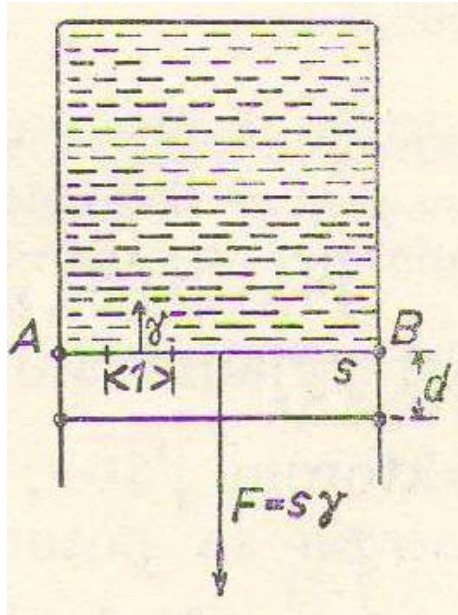
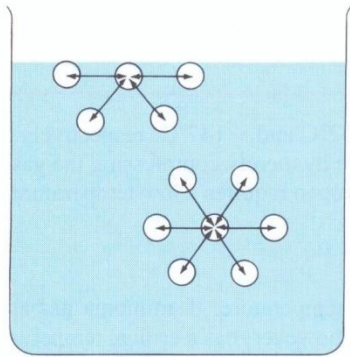
Povrchová energia σ je práca potrebná na zväčšenie povrchu kvapaliny o jednotkové množstvo plochy (Jm^{-2})

Kapilarita je jav vzťahnutý k povrchovému napätiu a vlastnostiach oboch povrchov

Viskozita

je fyzikálna charakteristika a je definovaná ako odpor prostredia pri pohybe častíc (miera vnútorného trenia). η - dynamický koeficient vnútorného trenia

($P = \text{Poison}, = \text{N.m}^{-2}\text{s}^{-1} = 0,1 \text{ Pa.s}$),
 μ - kinematický koeficient vnútorného trenia $\mu = \eta / \rho$ (ρ - merná hmotnosť)



Hrúbka vrstvy kvapaliny na nezmáčanom povrchu je daná vzťahom:

$$h = 2\sqrt{\frac{\gamma}{g\rho}}$$

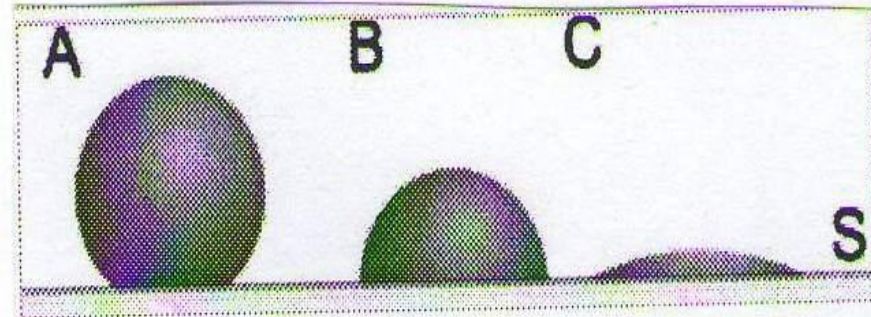
kde

h je hrúbka vrstvy.

γ je povrchové napätie kvapaliny.

g je gravitačné zrýchlenie

ρ je hustota kvapaliny



Tvar kvapky kvapaliny na
A - málo alebo vôbec nezmáčanom
povrchu

B - mierne zmäčanom povrchu

C - dobre zmäčanom povrchu.

Tuhé látky

Majú pravidelné usporiadanie v kryštálovej mriežke, ktorej stavebnou jednotkou môže byť atóm, molekula, ión.

Molekulové kryštály – stavebné častice (molekuly) sú vzájomne pútané medzimolekulovými (fyzikálnymi) silami (ľad, tuhý CO_2 , a i.)

Kovové kryštály – atómy v mriežke sú spojené kovovou väzbou

Iónové kryštály – ióny sú viazané iónovou väzbou (NaCl , ZnCl_2 a i.)

Kovalentné sieťové kryštály atómy v mriežke alebo reťazcoch sú viazané kovalentnou väzbou (grafit, diamant, azbest a i.)

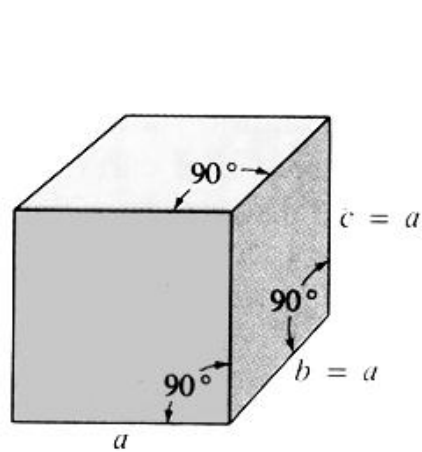
Energia kryštálovej mriežky je definovaná ako práca vynaložená na vzdialenie stavebných častíc mriežky do nekonečna.

Geometria kryštálov – kryštály určitej látky majú vždy ten istý uhol medzi susednými stenami, bez ohľadu na veľkosť a dokonalosť vyvinutia.

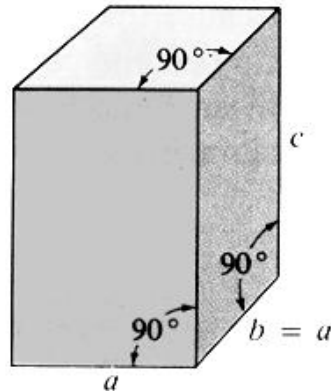
Základné kryštalografické sústavy

Sústava	Osi	Uhly	Príklad
Kocková (kubická)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Chlorid sodný
Štvorcová (tetragonálna)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Biely cín
Kosoštvorcová (rombická)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Kosoštvorcová síra
Jednoklonná (monoklinická)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma \neq 90^\circ$	Jednoklonná síra
Trojklonná (triklinická)	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Dvojchróman draselný
Romboedrická	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Kalcit
Šesťuhlníková (exagonálna)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Grafit

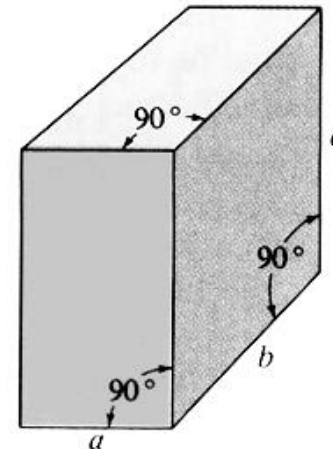
Schéma kryštalografických sústav



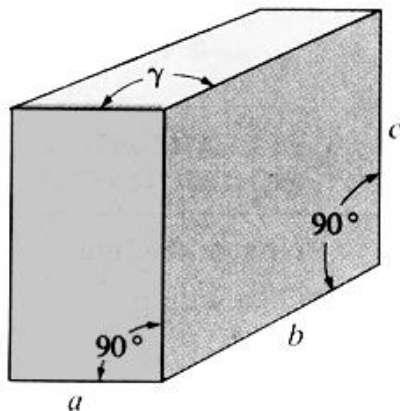
kubická



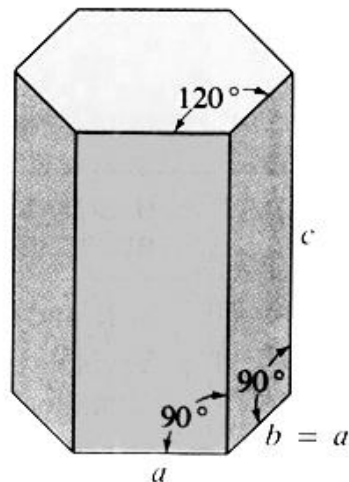
tetragonálna



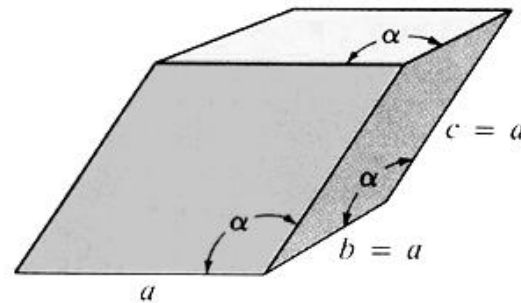
ortorombická



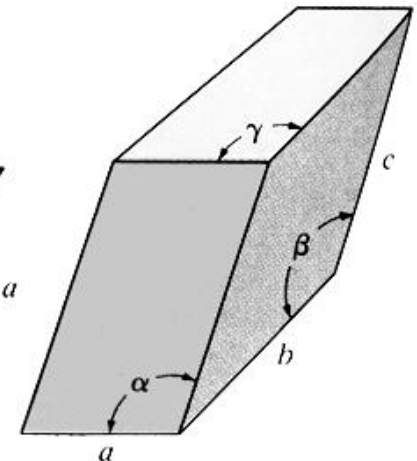
monoklinická



hexagonálna



romboedrická



triklinická

Charakteristiky kryštálovej mriežky

Osový kríž – sústava kryštalografických osí, ktoré sa pretínajú v strede kryštálu (jedna os vertikálna, dve horizontálne).

Parametre mriežky - úseky, ktoré vytínajú kryštálové plochy na osiach osového kríža v určitých vzdialenostiach od jeho stredu. Všetky plochy v kryštáli možno definovať racionálnymi násobkami parametrov (ma:nb:pc)

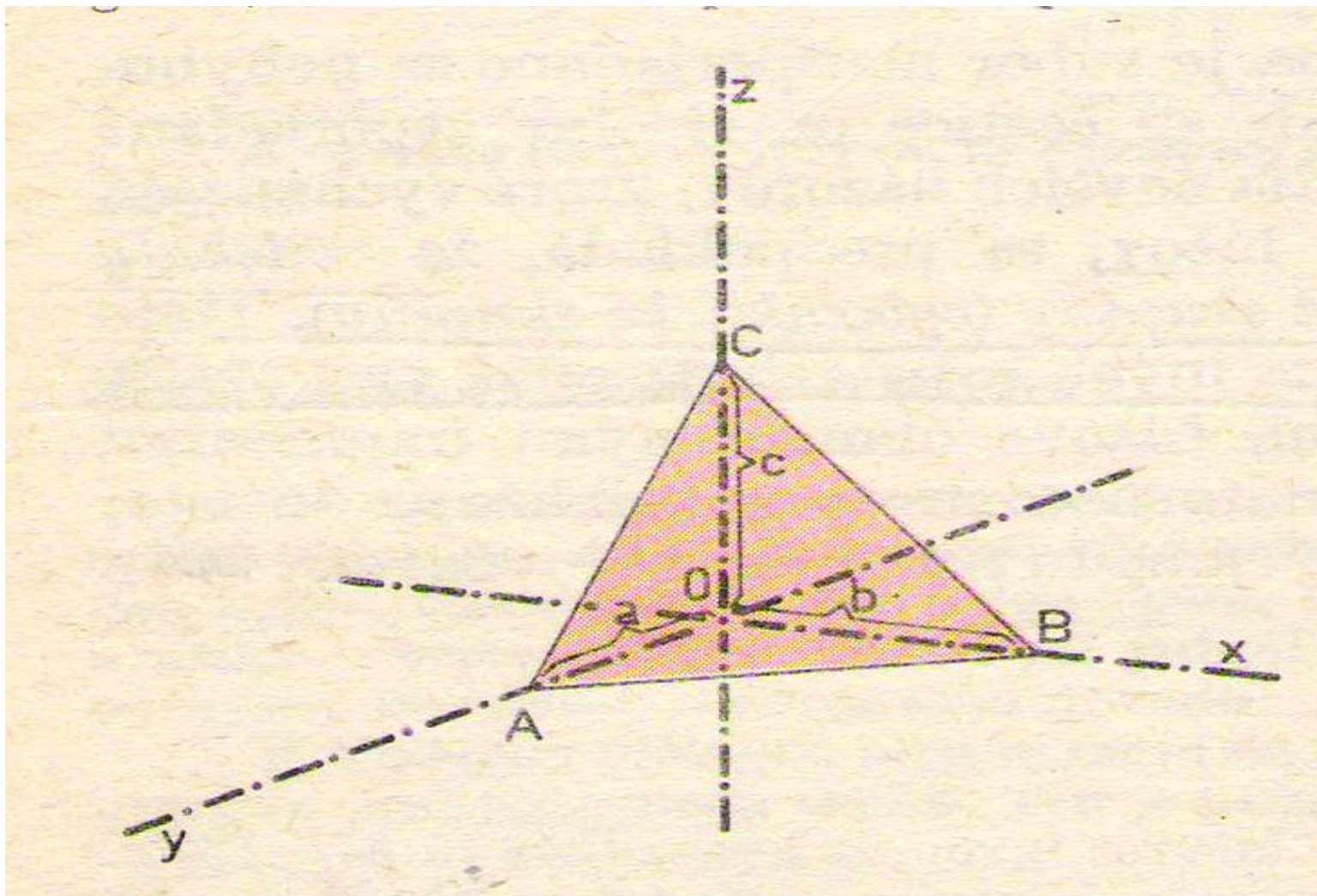
Millerove indexy sú recipročné hodnoty koeficientov m,n,p a označujú sa h,k,l

Súmernosť kryštálov je určená **počtom prvkov súmernosti**, ktoré sú: **Rovina súmernosti** – delí kryštál na dve polovice, ktoré sú navzájom zrkadlovým obrazom

Os súmernosti – myslená priamka, okolo ktorej možno kryštál otočiť do polohy zhodnej s východiskovou

Stred súmernosti – je bod, ktorý sa vyznačuje tým, že na každej priamke ním vedenej, vytínajú plochy rovnaké úseky v oboch smeroch. Väčšinou to býva stred osového kríža

Podľa počtu prvkov súmernosti rozlišujeme 7 kryštalografických sústav a 32 oddelení.

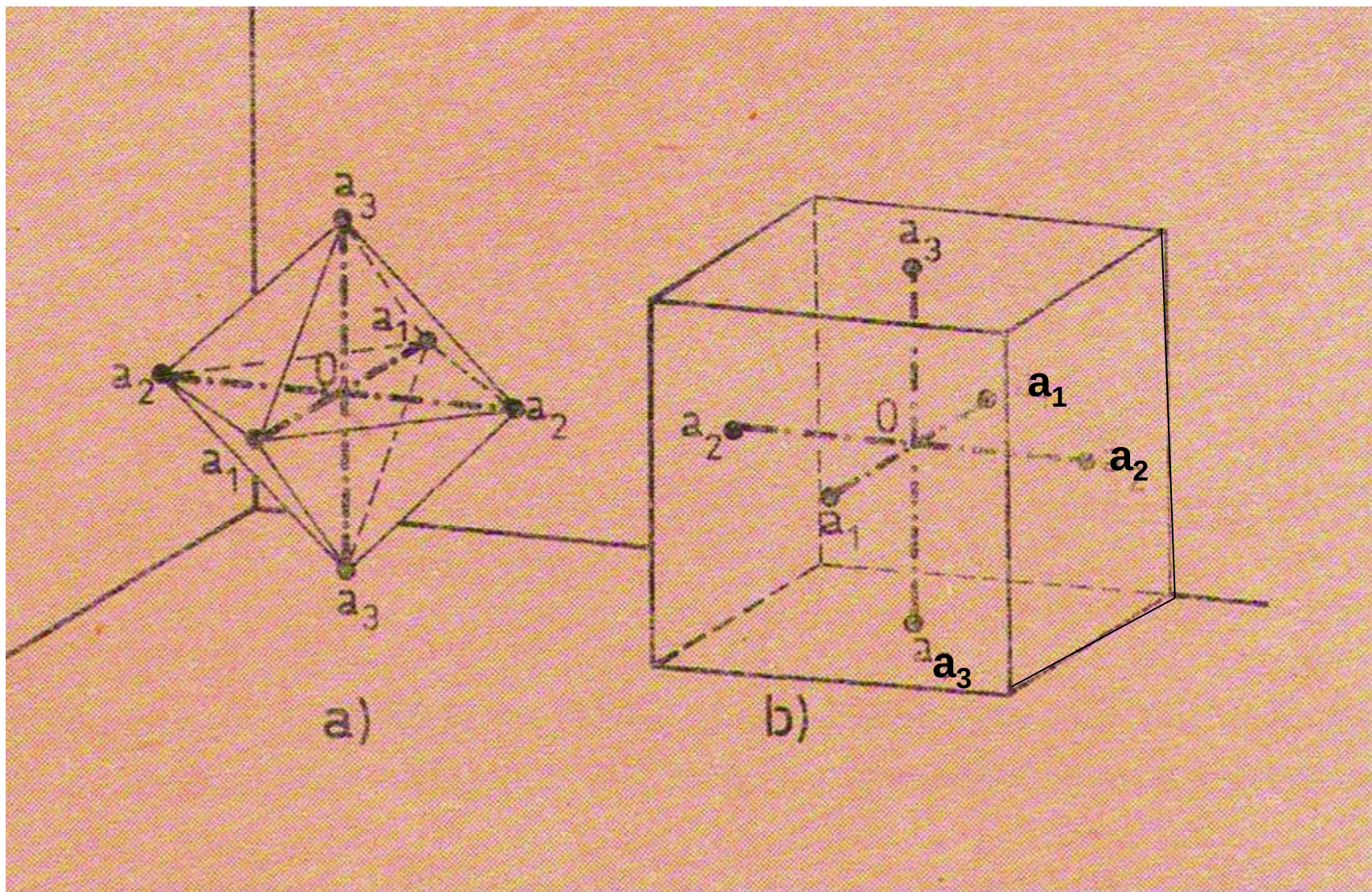


Osový kríž charakterizujúci kryštalografickú sústavu

Polohu plôch kryštálov určitej látky možno vyjadriť pomocou úsekov, ktoré tieto plochy vytínajú na osiach kryštalickej mriežky. Ak ide napr. o pyramídu, na horizontálnych osiach i na vertikálnej osi vytína plocha pyramídy úseky a , b , c . Ak vyberieme v tom istom kryštáli rovnakú pyramídu iného rozmeru, úseky budú racionálnym násobkom pôvodných parametrov a , b , c .

Parametre mriežky - úseky, ktoré vytínajú kryštálové plochy na osiach osového kríža v určitých vzdialenostiach od jeho stredu. Všetky plochy v kryštáli možno definovať racionálnymi násobkami parametrov ($ma:nb:pc$)

Millerove indexy sú recipročné hodnoty koeficientov m, n, p a označujú sa h, k, l



Osový kríž osemstena a kocky

Základná bunka je základnou stavebnou jednotkou kryštálovej sústavy, ktorá spĺňa Bravaisove podmienky:

- Základná bunka má rovnakú súmernosť ako celá štruktúra
- Počet pravých uhlov v základnej bunke je maximálny
- Pri dodržaní predchádzajúcich podmienok je objem musí byť minimálny

Môže byť: *primitívna, bazálne centrovaná, plošne centrovaná, priestorovo centrovaná*

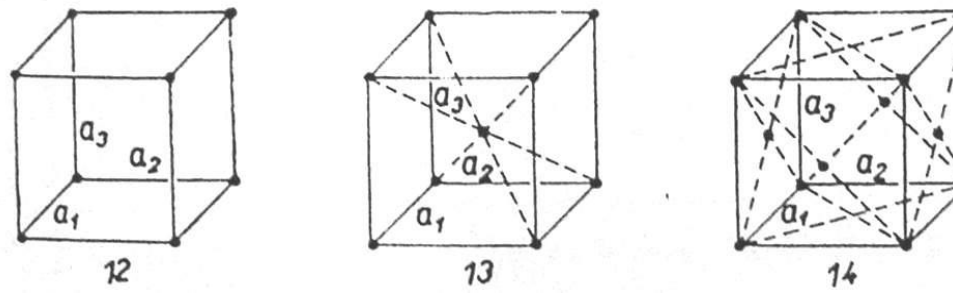
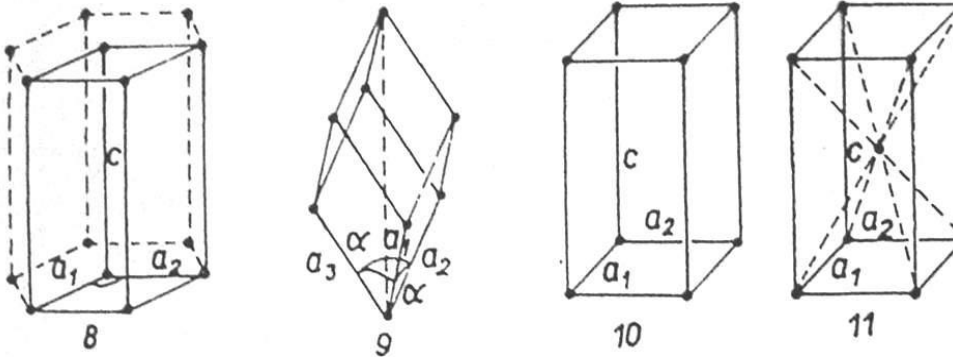
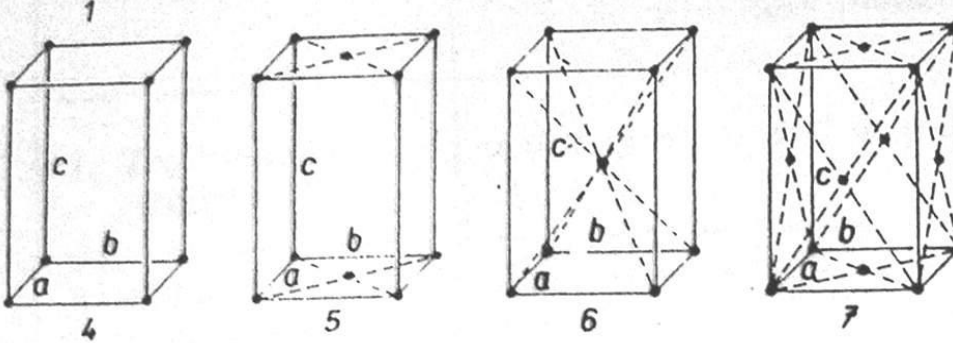
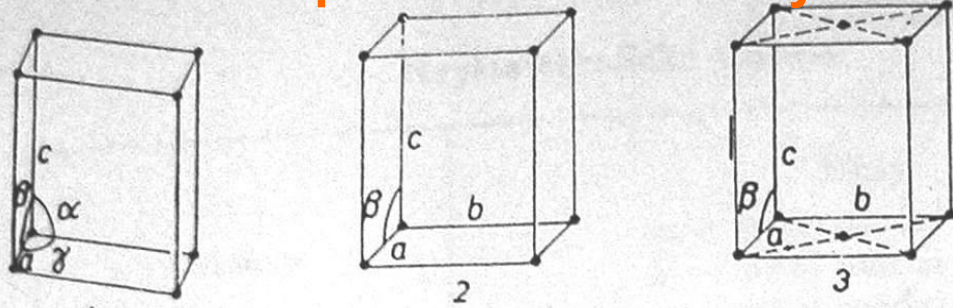
Poruchy kryštálových mriežok vznikajú pri kryštalizácii :

Vakencie v mriežke chýbajú ióny, atómy, molekuly prebytok stavebných jednotiek

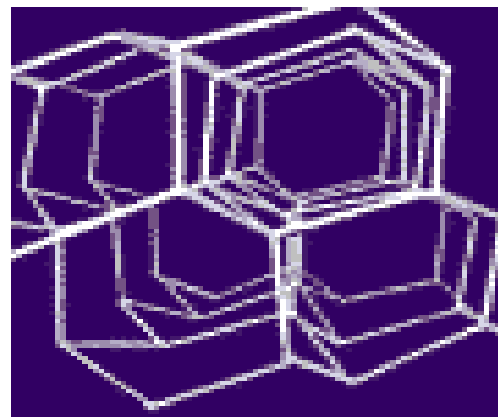
Polymorfia – rovnaké látky existujú vo viacerých kryštalografických formách – modifikáciách.

Izomorfia - rôzne látky existujú v rovnakých kryštalografických formách (FeSO_4 , MgSO_4 , MgCO_3 , FeCO_3) majú schopnosť vytvárať zmesové kryštály.

Bravaisove priestorové mriežky a ich základné bunky



- 1- trojklonná
- 2- jednoklonná, jednoduchá
- 3- jednoklonná, bazálne centrovaná
- 4- kosoštvorcová, jednoduchá
- 5- kosoštvorcová, baz. centrovaná
- 6- kosoštorc. priestor. centrovaná
- 7- kosoštorc. plošne centrovaná
- 8- šesťuholníková
- 9- klencová
- 10- štvorcová, jednoduchá
- 11- štvorcová, priestor. centrovaná
- 12- kocková, jednoduchá
- 13- kocková priestor. centrovaná
- 14- kocková plošne centrovaná



DIAMANT (kubická sústava

**GRAFIT – hexagonálna
sústava**



Poruchy kryštálových mriežok vznikajú pri kryštalizácii :

Vakencie - v mriežke chýbajú ióny, atómy, molekuly alebo prebytok stavebných jednotiek

Podľa charakteru môžu byť poruchy bodové, čiarové, plošné

Polymorfia – rovnaké látky existujú vo viacerých kryštalografických formách – modifikáciách (grafit – diamant, síra).

Izomorfia - rôzne látky existujú v rovnakých kryštalografických formách (FeSO_4 , MgSO_4 , MgCO_3 , FeCO_3) majú schopnosť vytvárať zmesové kryštály.

Gibbsov zákon fáz

Každá sústava samovoľne prechádza pri nezmenených vonkajších podmienkach do stavu najnižšej energie – *stabilnej rovnováhy*.

Podmienky akejkolvek rovnováhy v heterogénnej sústave odvodil J. W. Gibbs – tzv. **Gibbsov zákon fáz**:

$$f + v = s + 2$$

f – počet fáz v sústave, s – najmenší počet nezávislých zložiek, v – počet stupňov voľnosti sústavy

Stupeň voľnosti – počet vnútorných premenných (teplota, tlak, zloženie), ktoré sa môžu meniť bez toho, aby sa narušila rovnováha sústavy.

Fázový diagram – vyjadruje rovnovážne pomery sústavy.

1 – oblasť plynnej fázy, 2 – oblasť kvapalnej fázy,

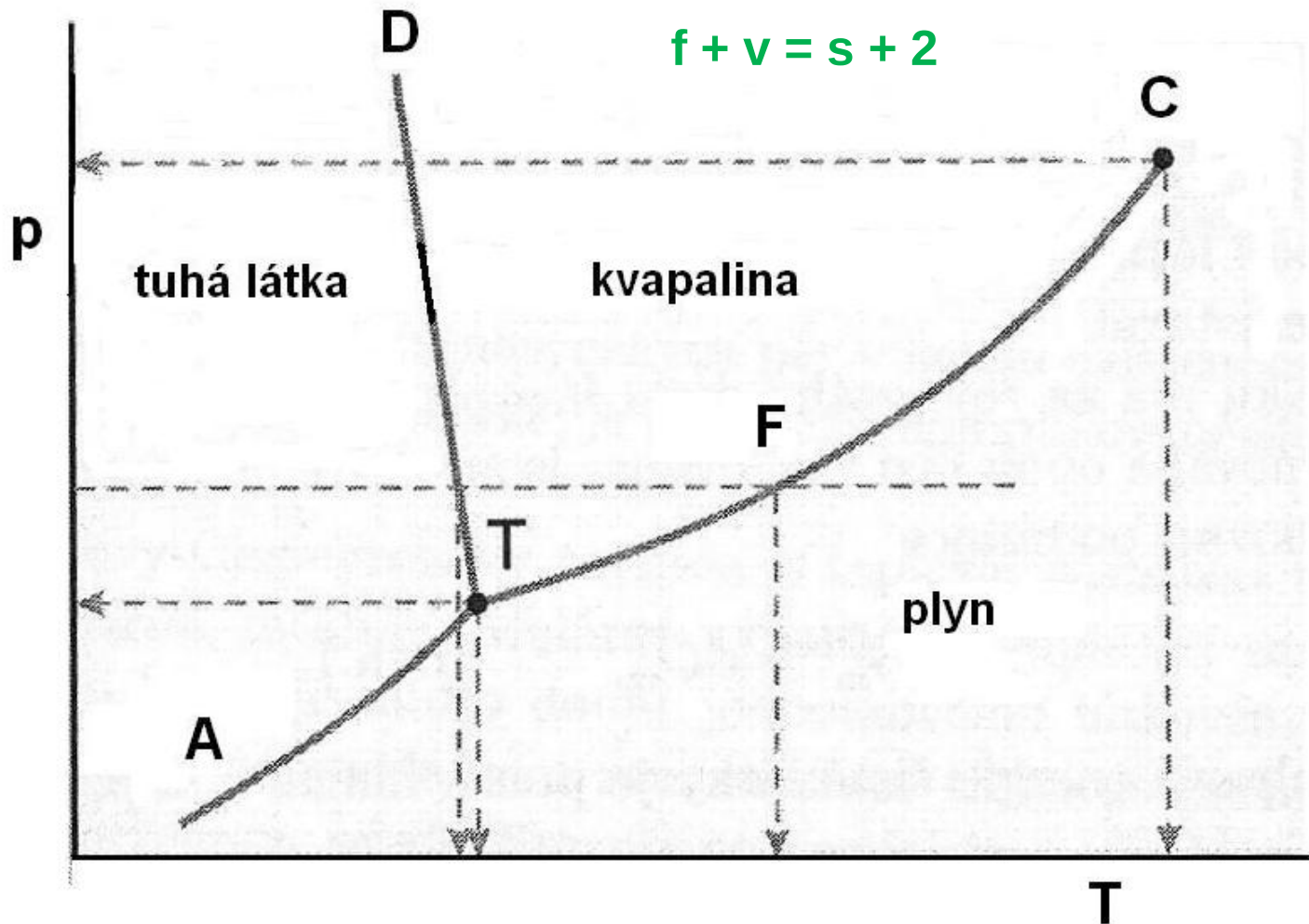
3 – oblasť tuhej fázy, T – trojitý bod, K – kritický bod

Pozri nasledujúci obrázok.

Fázový diagram – vyjadruje rovnovážne pomery sústavy.

1 – oblasť plynnej fázy, 2 – oblasť kvapalnej fázy,

3 – oblasť ruhej fázy, T – trojitý bod, K – kritický bod



Fázový diagram sumarizuje graficky podmienky, pri ktorých sú rozličné stavy látky stabilné. Ako príklad uvádzame fázový diagram vody (zložka)

V jednozložkovom systéme môžu nastať tri prípady:

Systém tvorí jedna fáza (plyn, kvapalina alebo tuhá látka), čo znamená, že má dva stupne voľnosti ($f = 1$, $s = 1$, z rovnice vyplýva $v = 2$). Vo fázovom diagrame sú jednofázové oblasti znázornené plochou.

Systém tvoria dve fázy a z rovnice teda vyplýva, že má len jeden stupeň voľnosti. Vo fázovom diagrame sú znázornené krivkami.

Systém tvoria tri fázy a vtedy nemá podľa Gibsovej rovnice žiaden stupeň voľnosti. Trojfázová rovnováha je v diagrame znázornená bodom. V prípade jednozložkového systému sa nazýva *trojitý bod*.

CHEMICKÉ REAKCIE

Chemické reakcie sú látkové zmeny, ktoré prebiehajú medzi prvkami a zlúčeninami vzájomným pôsobením alebo účinkom rôznych druhov energií. Pre chemickú reakciu platí, že počet prvkov vstupujúcich do reakcie je rovnaký ako po reakcii.

Prvky chemickou reakciou nemenia svoju podstatu.

Rozdelenie chemických reakcií podľa chemickej podstaty:

- protolytické reakcie (výmena protónu medzi reaktantami)
- oxidačno – redukčné reakcie (výmena elektrónov medzi reaktantami)
- vylučovacie reakcie – vzniká pre nich málo rozpustný produkt
- reakcie tvorby a rozkladu komplexu

Rozdelenie podľa energetickej bilancie:

- exotermické – pri reakcii sa uvoľňuje teplo
- endotermické – pre reakciu sa teplo spotrebováva

Rozdelenie podľa fázového charakteru reaktantov:

- homogénne
- heterogénne

Termodynamika chemických procesov

Termodynamika študuje vzťahy medzi formami energií v chemických a fyzikálnych procesoch.

Základné pojmy

Sústava (systém) – súbor telies, ktoré sú od okolia oddelené, stenami určujúcimi charakter procesov, ktoré v nej prebiehajú. Môže byť:

- otvorená - môže si vymieňať energiu i látky s okolím
- uzavretá – nevymieňa si s okolím ani energiu ani látky
- homogénna – má vo všetkých častiach rovnaké vlastnosti
- heterogénna – sa skladá z niekoľkých homogénnych fáz

Stav sústavy – je definovaný súborom vhodne zvolených fyzikálnych veličín. Termodynamické vlastnosti sústavy závisia od stavu a nie od spôsobu, akým sa do neho dostali.

Stavové funkcie - napr. teplota, tlak, objem, koncentrácia a pod.

extenzitné – sú úmerné množstvu látky v sústave. Sú aditívne (hmotnosť, energia, látkové množstvo,)

intenzitné – nezávisia od množstva látky (tlak, teplota, koncentrácia, merné veličiny)

Termodynamický dej - proces, ktorým sa mení stav sústavy

Termodynamická rovnováha - stavové veličiny sú nezmenené

Vnútoraná energia – úhrnný obsah energie sústavy za definovaných podmienok. Závisí od charakteru zložiek a od stavu sústavy. Zmenou stavu sústavy sa mení. Vydaní do okolia sa zmenší (teplom alebo prácou), dodaním zvonka sa zväčšuje. Závislosť vnútornej energie od stavových veličín možno vyjadriť funkciou:

$$U = f(T, p, V)$$

Vratný dej (reverzibilný) - ak sa dej uskutoční priamym i opačným smerom tak, aby sústava i okolie zostali v pôvodnom stave

Aby dej bol vratný, musí byť v každom svojom štádiu nekonečne blízko rovnovážnemu stavu. Nekonečne malou zmenou vonkajších podmienok možno zmeniť smer vratného deja na opačný.

Nevratný dej (ireverzibilný) – ak po uskutočnení priameho a spätného deja nastali v sústave a okolí trvalé zmeny

Energia systému sa môže s okolím meniť dvomi spôsobmi: teplom a prácou

Práca a teplo – zabezpečujú výmenu energií medzi sústavami. Nie sú formami energie. 1 Joul (J) – je množstvo tepla, ktorým sa ohreje 1g vody z 0°C na 1°C.

Teplo – umožňuje výmenu energie medzi sústavou a okolím v dôsledku ich rôznych teplôt.

Práca – vyjadruje silu pôsobiacu na objekt po dráhe

$$w = F \cdot d$$

Formálne sa znamienkom **+** označuje energia (teplo, práca) **do systému** dodaná a znamienkom **–** energia **zo systému** odčerpaná

PRVÝ TERMODYNAMICKÝ ZÁKON

Zákon zachovania energie – energia izolovaného systému je konštantná, ak z okolia neprijme prácu a teplo alebo ich nevydá. Pre jednoduchú sústavu (ktorá si s okolím vymieňa len objemovú prácu a teplo) možno vyjadriť rovnicou:

$$\Delta U = q + w$$

Pri nekonečne malej stavovej zmene možno napísať:

$$dU = dq + dw$$

U – vnútorná energia, q – teplo, w – práca

Diferenciál U je exaktný, pretože je stavovou veličinou a jeho integrál = 0. Zmena vnútornej energie nezávisí od dráhy a spôsobu, akým nastala, ale len od počiatočného a konečného stavu.

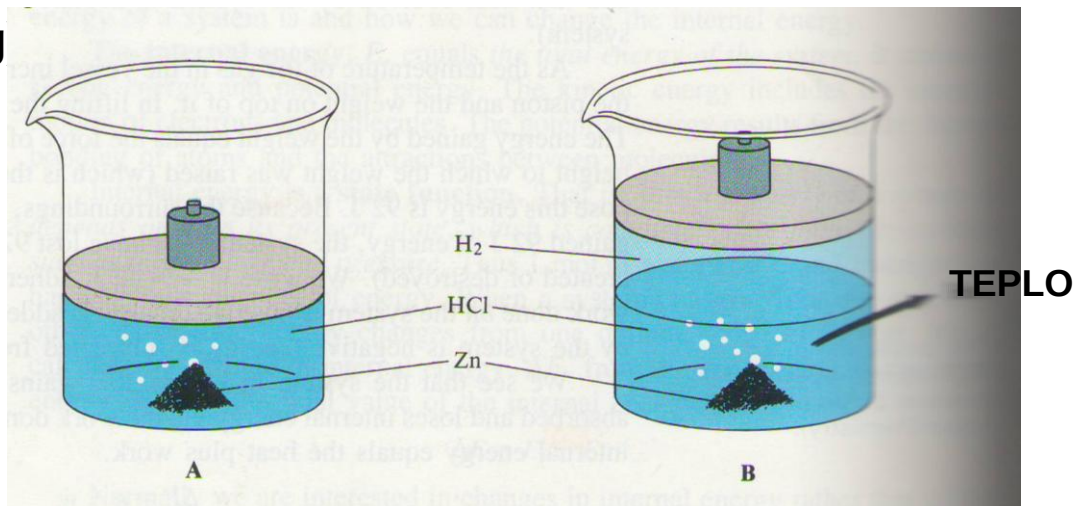
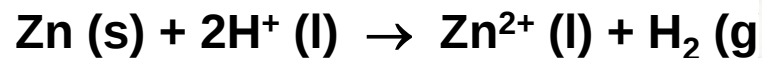
(Nemožno zostrojiť perpetuum mobile prvého druhu.)

Napr. :



Pri reakcii sa uvoľní teplo – 215,06 kJ. Ak prebehne reakcia v galvanickom článku, produkuje sa el. práca -213,68 kJ a uvoľní sa teplo -1,38 kJ. Vidno, že nezáleží na spôsobe premeny, energetická bilancia je rovnaká.

REAKČNÉ TEPLLO



V neuzavretom systéme sa pri reakcii uvoľní **teplo $Q = -152,43 \text{ kJ}$ na 1 mol** zreagovaného zinku.

V uzavretom systéme vzniknutý vodík musí prekonať atmosférický tlak.

Reakciou vznikne 1 mol vodíka, $V = 24,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Objem sa o tú hodnotu zmení, systém vykoná prácu.

$$w = - p \Delta V$$

$$(1,1 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 24,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3) = \textbf{-2,47 kJ}$$

$$\Delta E = q + w = q - p \Delta V$$

$$\Delta E = - 152,4 \text{ kJ} - 2,47 \text{ kJ} = \textbf{-154,9 kJ}$$

$$q = \Delta E + p \Delta V$$

ENTALPIA

Entalpiu H definujeme ako reakčné teplo pri konštantnom tlaku a matematicky vyjadríme:

$$H = E + pV$$

V , p , E sú stavové veličiny $\Rightarrow H$ je stavová veličina

$$\Delta H = H_f - H_i$$

H_f - entalpia na konci, H_i - entalpia na začiatku reakcie

$$\begin{aligned}\Delta H &= (E_f + pV_f) - (E_i + pV_i) = (E_f - E_i) + p(V_f - V_i) = \\ &= \Delta E + p\Delta V\end{aligned}$$

$$\Delta E = q - p \Delta V \Rightarrow \Delta H = (q - p \Delta V) + p \Delta V$$

$$\Delta H = q$$

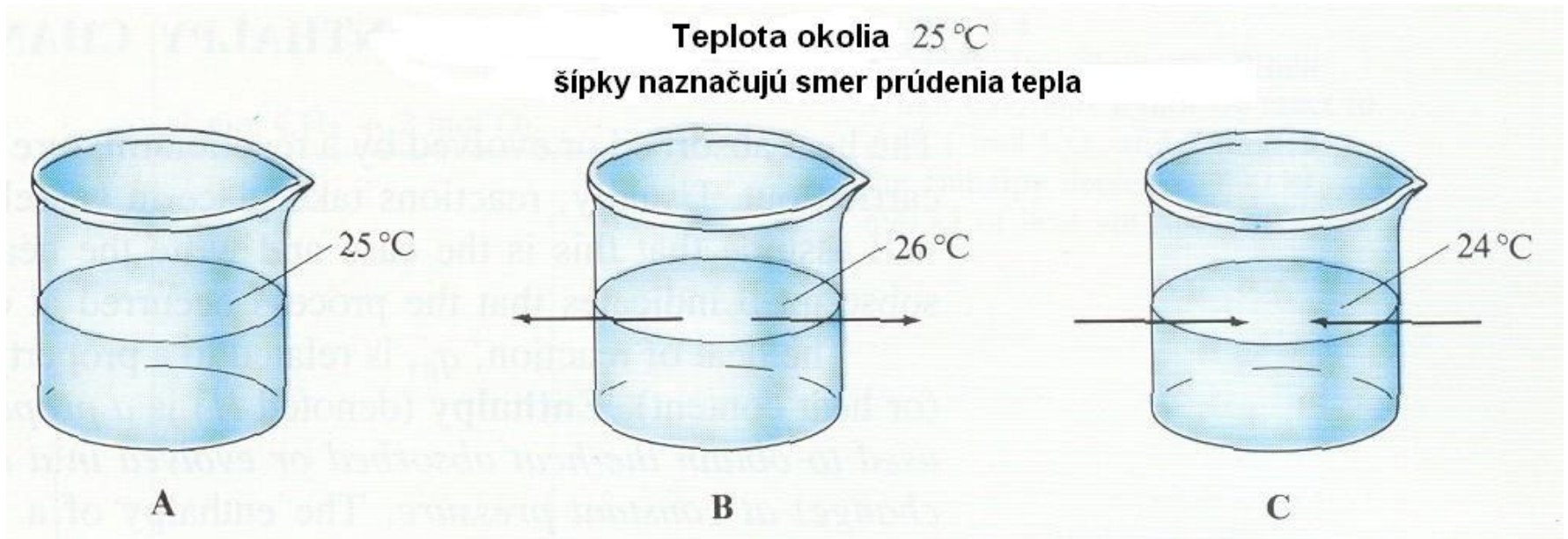
Pri štandardných podmienkach a konšt. tlaku sa merajú štandardné hodnoty zmien entalpie ΔH_0 a sú pre konkrétne reakcie uvádzané v tabuľkách. (teplo uvoľnené pri reakcii pri konšt. p)

Reakcie exotermické – teplo sa pri reakcii uvoľňuje

Reakcie endotermické – teplo sa pri reakcii spotrebúva

II. Termodynamický zákon

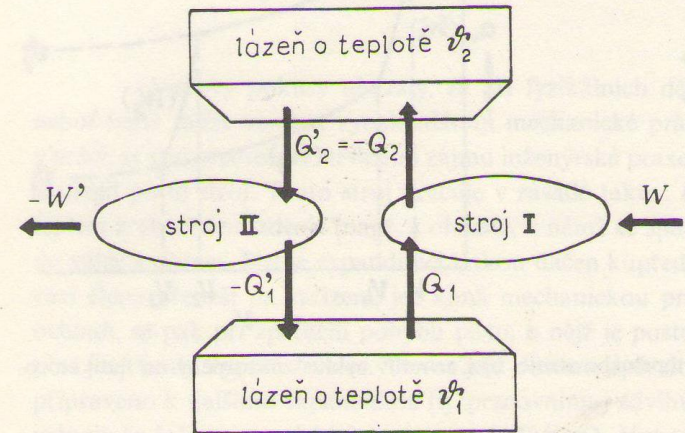
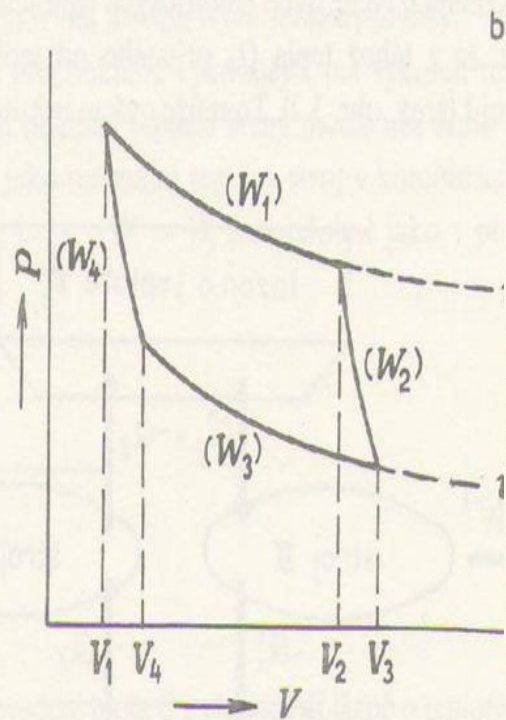
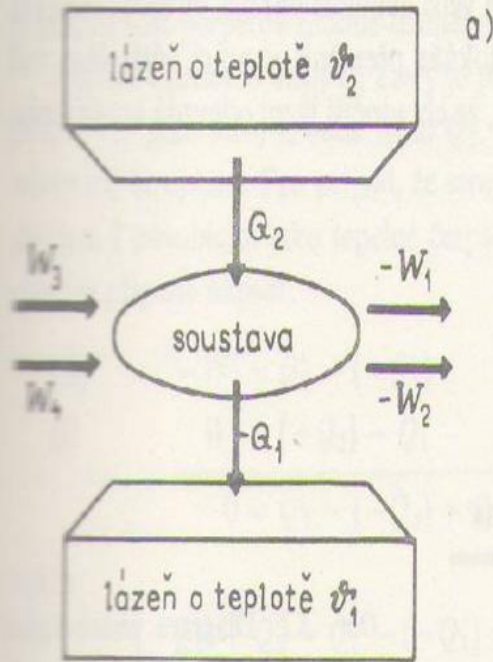
Teplo prechádza len z telesa teplejšieho na chladnejšie



Prúdenie tepla zo systému $-Q$ (B) a do systému $+Q$ (C)

Carnotov cyklus

Účinnost' stroja II je vyššia ako stroja I



1. Plyn teploty kúpeľa izotermicky expanduje ($V_1 - V_2$) ($+Q_2$)
2. Izolovaný plyn vykoná adiabatickú prácu (V_2-V_3)
3. Plyn sa spája s kúpeľom 2 a je stlačený na V_4 ($-Q_1$)
4. Izolovaný plyn je adiabaticky stlačený
5. Podľa I. Termodynamického zákona $\Delta E = 0$

DRUHÝ TERMODYNAMICKÝ ZÁKON – ENTROPIA

Vyplynul zo štúdia účinnosti tepelných strojov (S. Carnot 1824)

$$\frac{q_{T1}}{T_1} + \frac{q_{T2}}{T_2} \leq 0$$

1.formulácia II.TDZ podľa R. Clausia: Teplo nemôže prejsť z chladnejšieho telesa na teplejšie.

Zákon viedol k definovaniu novej stavovej veličiny – **entropie S**, ktorá vyjadruje spontánnosť procesu a je mierou neusporiadanosti systému.

2. formulácia II. TDZ – všetky fyzikálne i chemické procesy prebiehajú samovoľne do stavu väčšej neusporiadanosti, čo znamená, že entropia systému rastie. Entropia je mierou neusporiadanosti systému.

Pre izotermický dej platí:

$$\Delta S = S_f - S_i = q/T \quad (T = \text{konšt.})$$

Q – teplo prijaté sústavou, T – termodynamická teplota

Pre nevratný izotermický dej platí:

$$\Delta S > q/T \quad (T = \text{konšt.})$$

Pre tepelne izolovanú sústavu je $q = 0$ a dostávame:

$$\Delta S = S_f - S_i \geq 0, \text{ alebo } S_i \geq S_f$$

V izolovanej sústave sú spontánne len procesy, pri ktorých entropia rastie, alebo je rovnaká (pozri obrázok na nasledujúcej strane).

Ak prebieha v sústave, ktorá nie je izolovaná od okolia vratný dej, vtedy zväčšenie entropie ΔS je sprevádzané takým istým zmenšením entropie okolia.

Napr. vratný dej pri topení ľadu pri konšt. tlaku.

$$\Delta S_t = \Delta H_t / T_t = 6016,6 \text{ J/mol} / 273,15 \text{ K} = 22 \text{ JK}^{-1}$$

$$1 \text{ mol H}_2\text{O}, 0^\circ \text{ C, tlak } 1,01 \text{ MPa} \quad S = 63 \text{ JK}^{-1}$$

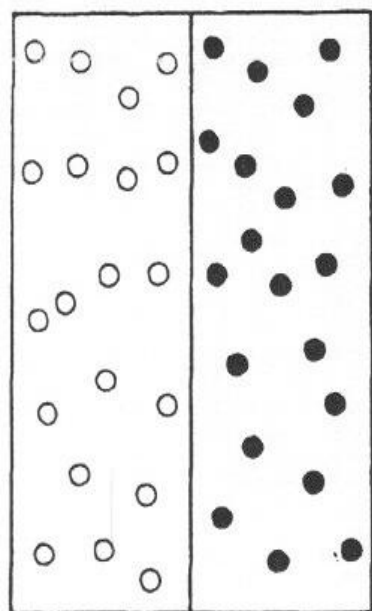
$$1 \text{ mol ľadu}, 0^\circ \text{ C, tlak } 1,01 \text{ MPa} \quad S = 41 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = (63 - 41) = 22 \text{ JK}^{-1}$$

Entropia a pravdepodobnosť

Entropia je v priamej súvislosti s termodynamickou pravdepodobnosťou W daného stavu a platí Boltzmannov vzťah:

$$S = k \ln W \quad (k - \text{B. konštanta})$$

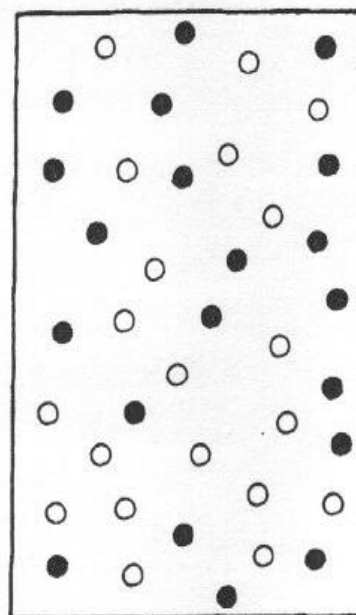


usporiadanejší
stav

a)

$$S_1 < S_2$$

samovoľný
→
dej $\Delta S > 0$



neusporiadanejší
stav

b)

rovnováha
 $\Delta S = 0$

SAMOVOL'NOSŤ DEJOV - GIBBSOVA ENERGIA

Pri väčšine chemických dejov dochádza k zmene entalpie i entropie. Obe sú navzájom nezávislé a sústava bude podporená smerom väčšej zmeny. Teda hybná sila procesu bude daná rozdielom týchto dvoch zmien a vyjadruje ho stavová veličina – Gibbsova energia , ktorá je definovaná:

$$G = H - TS$$

Pre dej prebiehajúci pri konšt. teplote a tlaku zmena Gibbsovej energie je:

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

ΔH – udáva energiu vymenenú medzi sústavou a okolím, $T\Delta S$ – predstavuje energiu spotrebovanú alebo uvoľnenú pri prechode do stavu menšej či väčšej usporiadanosti.

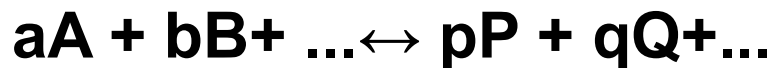
Zmena Gibbsovej energie ΔG znamená maximálnu užitočnú prácu, spojenú s izobaricko-izotermickým dejom.

$\Delta G < 0$ – nastáva úbytok g. energie, dej prebieha samovoľne.

$\Delta G = 0$ dej dosahuje rovnovážny stav

$\Delta G > 0$ dej neprebieha samovoľne

Chemické reakcie



Každá chemická reakcia môže prebiehať v jednom i druhom smere, ale rýchlosť je v rôznych smeroch rozdielna. V niektorých prípadoch napr. koncentrácia východiskových zlúčenín je zanedbateľná a reakcia sa prakticky pokladá za jednosmernú. Po určitom čase každá reakcia dospeje do stavu rovnováhy, čo znamená, že, rýchlosť v oboch smeroch sa vyrovná – nastáva rovnovážny stav, ktorý možno vyjadriť rovnovážnou konštantou.

K_c – rovnovážna konštanta, ktorá je pre danú chemickú reakciu závislá od teploty a možno ju vyjadriť :

$$K_c = [P]^p [Q]^q / [A]^a [B]^b$$

[] - vyjadrujú koncentráciu.

K_c - Rovnovážna konštanta poskytuje informácie o smere a stupni priebehu reakcie.

$K_c \gg 1$ rovnovážny stav je posunutý na stranu produktov

$K_c \ll 1$ rovnovážny stav je posunutý na stranu reaktantov

Pridávaním alebo odoberaním reagujúcich látok možno podporiť, či obmedziť niektorý smer reakcie

KINETIKA CHEMICKÝCH RAKCIÍ

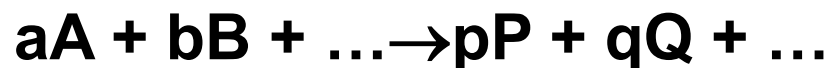
Na vyjadrenie rýchlosti chemickej reakcie sú zavedené dve veličiny:

Reakčná rýchlosť J definovaná ako časová zmena rozsahu reakcie, t. j. zmena rozsahu reakcie za jednotku času.

$$J = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

ξ - rozsah reakcie = dn / ν_i , ν – stechiometrický koeficient, n - počet mólov, t - čas

Pre všeobecnú reakciu ,



ktorá prebieha pri stálom objeme platí:

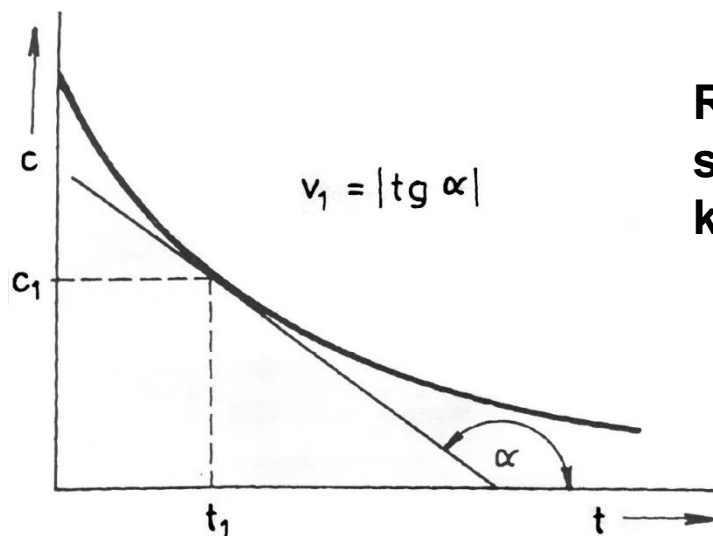
$$J = -\frac{1}{a} \frac{dn(A)}{dt} = \dots = \frac{1}{p} \frac{dn(P)}{dt} = \dots$$

$$J = -\frac{V}{a} \frac{dc(A)}{dt} = \dots = \frac{V}{a} \frac{dc(P)}{dt} = \dots$$

V sústavách s konštantným objemom sa často používa reakčná rýchlosť vztiahnutá na jednotku objemu, teda J/V sa označuje ako reakčná rýchlosť'.

Rýchlosť' homogénnych reakcií v plynnom alebo kvapalnom stave sa určuje pomocou zmeny koncentrácie niektorej reakčnej zložky i s časom:

$$v_i = | dc_i / dt |$$



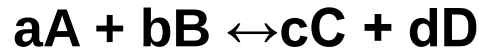
Rýchlosť' zmeny koncentrácie je daná smernicou dotýčnice ku krivke závislosti koncentrácie reakčnej zložky od času.

Rýchlosti chemických reakcií môžu byť rôzne a ovplyvňuje ich viac činiteľov, z ktorých najpodstatnejšie sú:

- koncentrácia reagujúcich látok,
- teplota,
- prítomnosť katalyzátorov

Vplyv koncentrácie na kinetiku chemických reakcií

Čím je vyššia koncentrácia reagujúcich látok, tým vyšší je počet ich zrážok, tým je reakčná rýchlosť vyššia. Vyjadruje ho Guldberg – Waageho zákon účinku hmotnosti pre reakciu



$$v_i = k [A]^a \cdot [B]^b$$

k – koeficient úmernosti (rýchlostná konštanta) udáva rýchlosť zmeny koncentrácie pri jednotkovej koncentrácii východiskových látok

Ak je dej vratný, v_1 priamej reakcie a spätnej reakcie v_2 sú v stave rovnováhy a rovnovážnu konštantu možno vyjadriť:

$$K_c = k_1/k_2$$

k_1 , k_2 nie sú závislé od koncentrácie a teda ani K_c .

Vplyv teploty na kinetiku chemických reakcií

Vplyv teploty na rýchlosť chemickej reakcie je výrazný. Vzrast teploty zvyšuje rýchlosť pohybu reaktantov a teda i pravdepodobnosť ich zrážok. Podľa toho by mala rýchlosť rásť lineárne, ale rastie exponenciálne. Pretože k reakcii dochádza len vtedy, ak majú reaktanty určitý minimálny obsah energie, ktorý sa nazýva **aktivačná energia** E_a . Pri každej teplote je definovaný zlomok z celkového počtu molekúl, ktoré ju majú a to podmieňuje počet účinných zrážok. Zlomok je podľa štatistickej mechaniky určený výrazom:

$$e^{-E_a / RT}$$

e – základ prirodzených logaritmov, E_a – aktivačná energia, T teplota (K), R – univ. plyn. konšt.

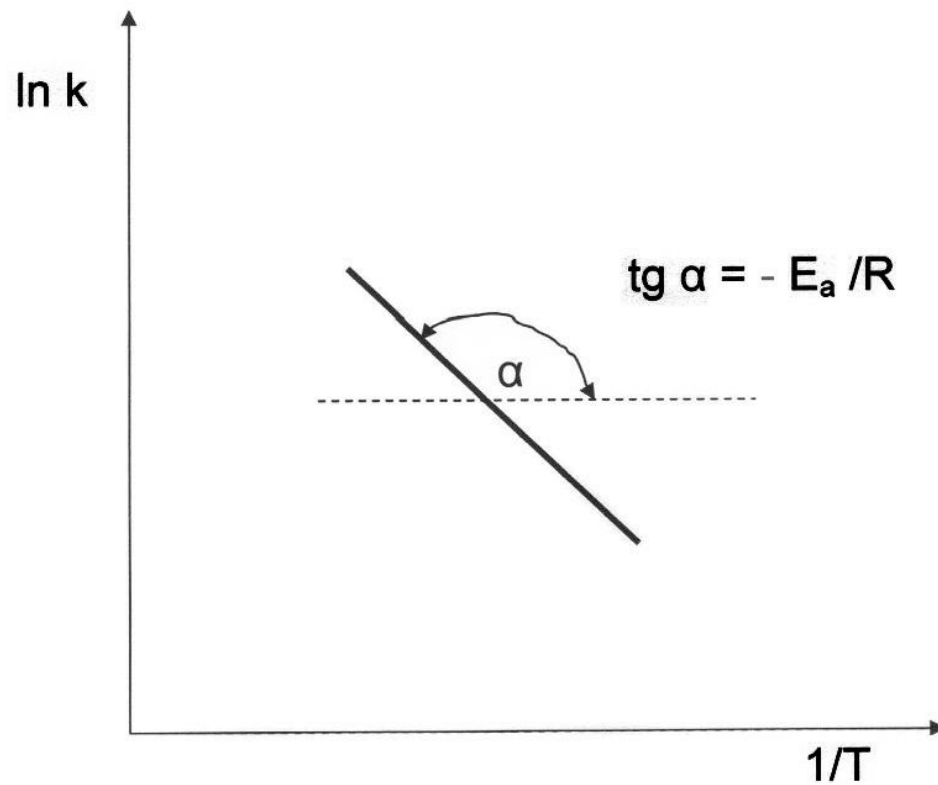
Ak Z – počet účinných zrážok a P – pravdepodobnostný (stérický) faktor, potom k (reakčná rýchlosť pri jednotkovej koncentrácii reagujúcich látok) je:

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-E_a / RT}$$

Arheniova rovnica v logaritmickom tvare je:

$$\ln k = \text{konšt.} - E_a / RT$$

Grafické znázornenie stanovenia aktivačnej energie je na nasledujúcom obrázku.



Vplyv katalýzy na kinetiku chemických reakcií

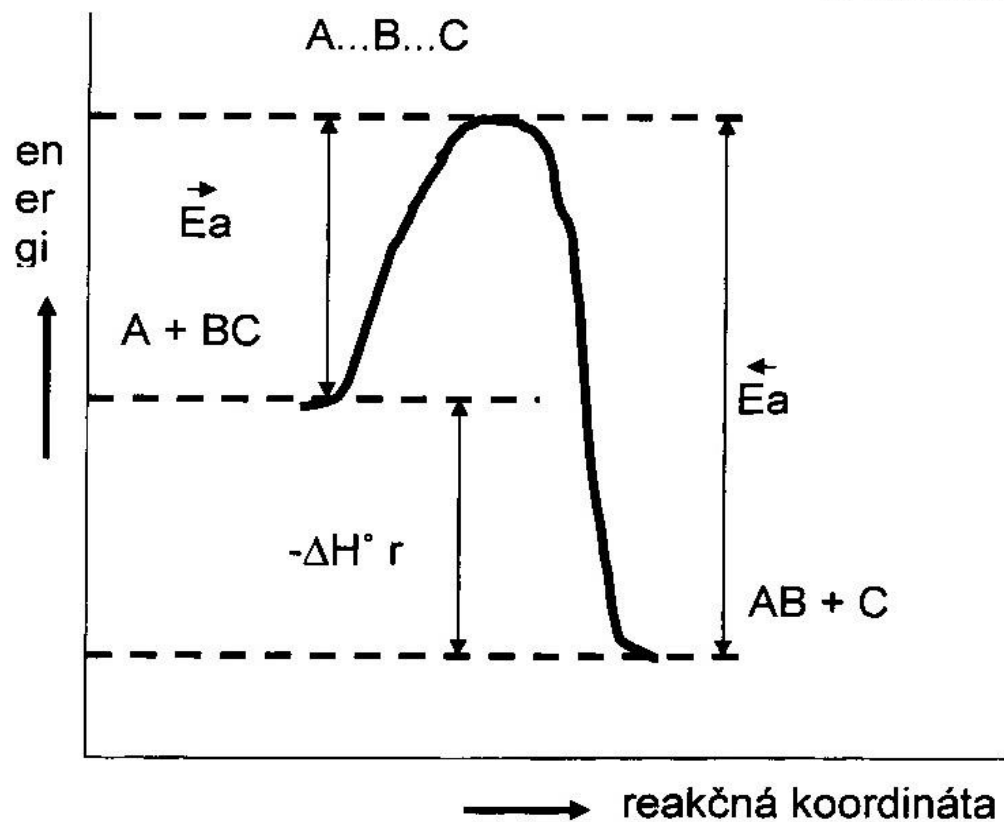
Princíp katalýzy

Podľa teoretického predpokladu po účinnej zrážke dvoch častíc vzniká prechodne **aktivovaný komplex**, ktorý predstavuje nestály vzbudený útvar, rozpadá sa a vzniká reakčný produkt:



Na vznik aktivovaného komplexu je potrebné prekonať určitú energetickú bariéru, ktorá sa v porovnaní s energiou východiskových látok udáva ako aktivačná energia. Aktivovaný komplex je teda také zoskupenie atómov, pri ktorom sa dosahuje na reakčnej ceste energetické maximum E_a . Z reakčných ciest sa uplatňuje tá, pri ktorej je E_a najmenšia. Energetický rozdiel medzi východiskovými a reakčnými produktmi sa rovná reakčnej entalpii ΔH°_r .

Energetické zmeny v priebehu tejto reakcie sú vyjadrené v nasledujúcom obrázku.



Katalýza

Rýchlosť chemických reakcií ovplyvňuje prítomnosť katalyzátora, látky ktorá chemickou reakciou zostáva nezmenená. Pozitívne katalyzátory reakciu urýchľujú, negatívne katalyzátory – inhibítory reakciu spomaľujú.

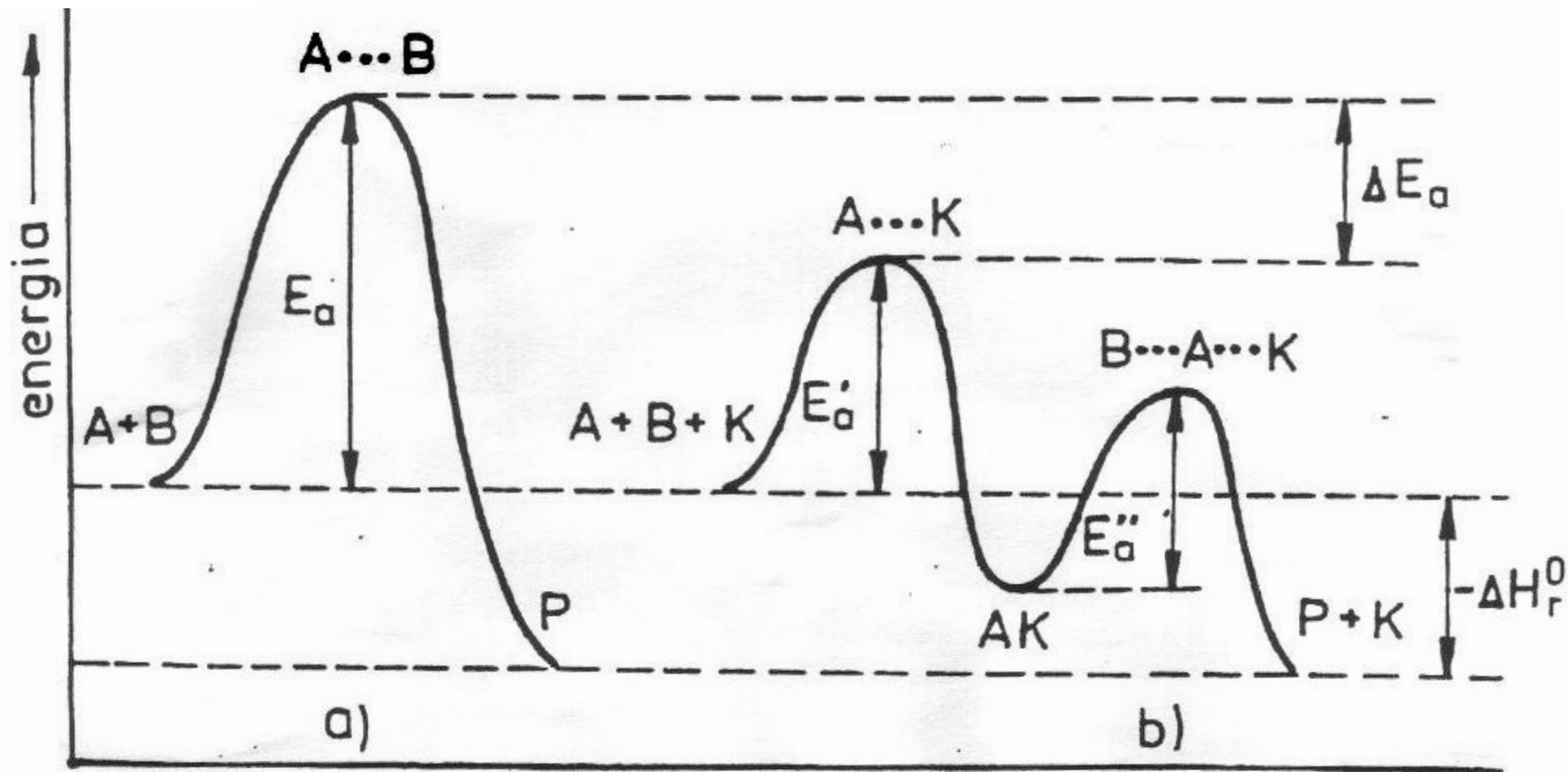
Všeobecný princíp katalýzy možno vysvetliť na reakciách:



Po pridaní katalyzátora K vzniká medziprodukt s veľmi nízkou aktivačnou energiou podľa rovníc:



Grafický priebeh katalýzy je na obrázku



TYPY CHEMICKÝCH REAKCIÍ

Protolytické reakcie (reakcie kyselín a zásad)

Arheniova teória kyselín a zásad

Kyseliny sú látky, ktoré vo vodnom prostredí ionizujú za vzniku vodíkových katiónov $\text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{H}^{+1} + \text{NO}_3^{-1}$

Zásady sú látky, ktoré ionizujú za vzniku hydroxidových iónov

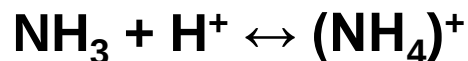


Pri reakcii kyselín a zásad vzniká voda $\text{H}^{+1} + (\text{OH})^{-1} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Tento dej sa nazýva **neutralizácia** a väčšinou sa pri ňom uvoľňuje neutralizačné teplo (entalpia) ΔH .

Brönstedtova teória kyselín a zásad

Podľa tejto teórie je kyselina látka schopná odštepovať protón (donor protónov) a zásada látka schopná protón prijať (akceptor protónov).

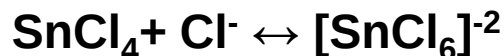


Kyseliny a zásady sa označujú ako protolyty a reakcie medzi nimi protolytické. Vytvárajú konjugovaný pár, preto kyseliny odšepujú protón len v prítomnosti zásady, ktorá ho príjme, pričom vzniká nová kyselina a nová zásada. Voda sa podľa prostredia môže správať ako kyselina i ako zásada. Teória vystihuje vzťah K a Z k rozpúšťadlu.



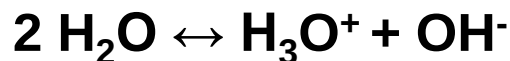
Lewisova teória kyselín a zásad

Za kyseliny považuje látky, schopné viazať elektrónový pár a za zásady látky, ktoré ho poskytujú. Reakcia je podmienená vznikom koordinačnej väzby.



Autoprotolýza a výpočet pH

Autoprotolýza je reakcia, pri ktorej si dve molekuly tej istej látky môžu vymeniť protón (vlastná ionizácia). Napr. voda sa účinkom vlastných iónov rozkladá na ióny:



Rovnovážna konštanta reakcie bude:

$$K = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]^2 \quad [\text{H}_2\text{O}]^2 \text{ je konšt.}$$

$$K_v = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

K_v – iónový súčin vody

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-7}$$

Vodíkový exponent pH

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-7}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 10^{-7}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_v$$

pH = 7 neutrálne prostredie

pH < 7 kyslé prostredie

pH > 7 zásadité prostredie

Z toho vyplýva, že sila kyselín a zásad je určená hodnotou ich ionizačnej konštanty v danom rozpúšťadle, ktorým je u anorganických zlúčenín najčastejšie voda.

Sila kyselín a zásad

Určuje sa podľa veľkosti rovnovážnych ionizačných konštát K_k .

1. HClO , H_3BO_3 , H_4SiO_4 a i. sú veľmi slabé kyseliny
2. HNO_2 , H_2SO_3 , H_3PO_4 , H_5IO_6 sú silnejšie ako z prvej skupiny, ale stále považované za slabé
3. HNO_3 , H_2SO_4 , H_2SeO_4 , a i. sú vo vode takmer úplne ionizované a považujú sa za silné kyseliny, rovnako ako v štvrtej skupine
4. HClO_4 , HMnO_4 , a i.

Sila bezkyslíkových kyselín je určovaná:

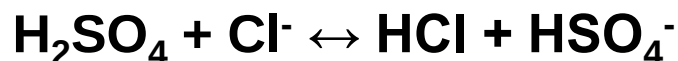
- Energiou väzby $\text{H} - \text{X}$
- Elektrónovou afinitou zostávajúceho atómu alebo radikálu
- Hydratačným teplom zostávajúceho radikálu

Amfotérne látky

Sú látky schopné odštepovať i viazať protón v závislosti od prostredia. Napr. voda je amfotérne rozpúšťadlo, pretože v prítomnosti kyselín sa správa ako zásada v prítomnosti zásad ako kyselina.

Vylučovacie reakcie

Sú také reakcie, pri ktorých sa aspoň jeden z reakčných produktov vylučuje z reakčnej sústavy. Tým sa znižuje jeho koncentrácia v sústave a nastáva plynulý posun rovnováhy v prospech produktov reakcie. Typickým príkladom je vznik plynného produktu napr. pri reakcii:



Alebo veľmi nerozpustnej látky:



Súčin rozpustnosti

Pri zrážacích reakciách časť málo rozpustného produktu zostáva v roztoku a nad zrazeninou tvorí nasýtený roztok. V stave rovnováhy nastáva rovnováha medzi tuhou fázou a silným elektrolytom a pre rovnovážnu konštantu platí:



$$K_s = [A^{j+}]^m [B^{j-}]^n$$

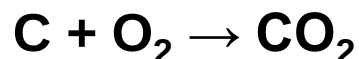
K_s ($A_m B_n$) sa nazýva súčin rozpustnosti a $[A^{j+}]$ a $[B^{j-}]$ sú koncentrácie iónov. Súčin rozpustnosti je pri danej teplote stála veličina a býva uvedená v tabuľkách.

Ak sa vyskytne v roztoku nadbytok jedného z iónov, koncentrácia druhého iónu klesá, pretože hodnota K_s je konštantná.

Oxidačno-redukčné reakcie sú tie, pri ktorých dochádza k výmene elektrónov medzi dvomi alebo viacerými atómami, ktorým sa tým zmení oxidačné číslo.

Oxidácia – reakcia pri ktorej atóm odovzdáva elektrón a zvyšuje svoje oxidačné číslo.

Redukcia – reakcia, pri ktorej atóm prijíma elektrón a znižuje svoje oxidačné číslo.



Oxidačné číslo C sa z 0 zmenilo na +4

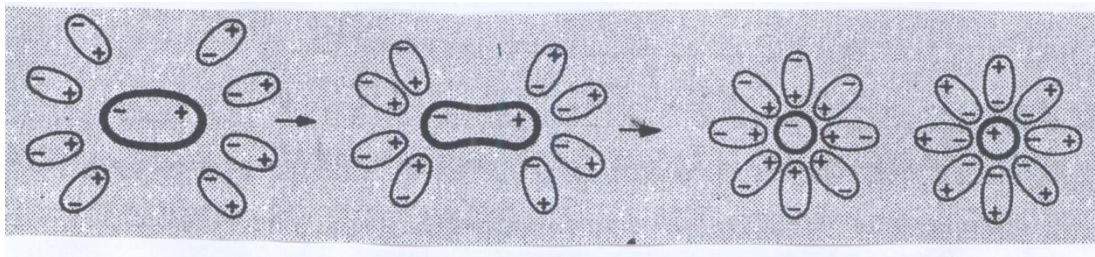
Oxidačné číslo O sa z 0 zmenilo na -2 (x2)

Počet odovzdaných a prijatých elektrónov je rovnaký.

Základy elektrochémie

Elektrolyty

Roztoky sú homogénne sústavy, ktoré sa skladajú najmenej z dvoch zložiek – rozpúšťadla a rozpustenej látky. Ich pomer sa môže v roztoku plynule meniť a kvantitatívne zloženie roztokov sa vyjadrujeme koncentráciou. Niektoré látky sa v roztoku rozpadajú na ióny - dej sa nazýva ionizácia (v literatúre niekedy disociácia) a tieto roztoky sa nazývajú elektrolyty a sú schopné viesť elektrický prúd (vodiče II. radu).



Intenzitu ionizácie definuje ionizačný stupeň α . Jeho hodnota udáva podiel počtu mólov ionizovanej látky k počtu mólov neionizovanej zlúčeniny elektrolytu B. Podľa jeho hodnoty sa elektrolyty delia na silné a slabé.

$$\alpha = (n_B)_{\text{ioniz}} / n_{B \text{ neionizovanej}}$$

Elektrochemické deje

Deje, ktoré prebiehajú vo vodivom prostredí označujeme – **elektrochemické**. Typickým príkladom elektrochemického deja je rozpúšťanie kovu v elektrolyte a možno ho zjednodušene vyjadriť chemickou rovnicou, ktorá charakterizuje jeho trvalú premenu:

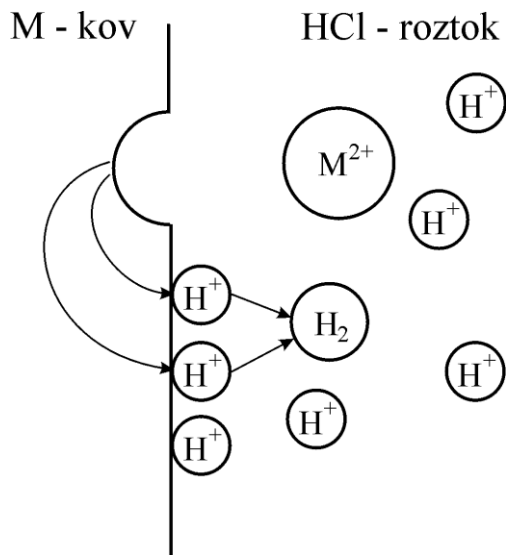


M^0 - čistý kov (metal), M^{n+} - oxidovaný kov, e - elektrón, n - počet elektrónov

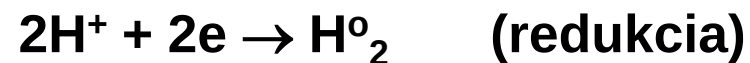
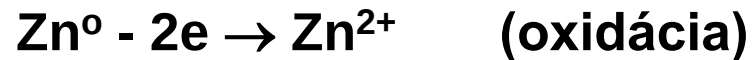
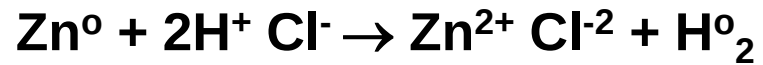
Oxidácia kovu (odovzdávanie elektrónov) môže prebiehať len v prostredí, kde sa nachádza látka schopná elektróny prijímať (redukovať sa). Napríklad v roztoku vlastných iónov, ktoré sa redukujú podľa rovnice



Oxidácia a redukcia sú teda deje prebiehajúce súčasne a nazývame ich spriahnuté. Počet vymenených elektrónov, odovzdaných a prijatých, je rovnaký .



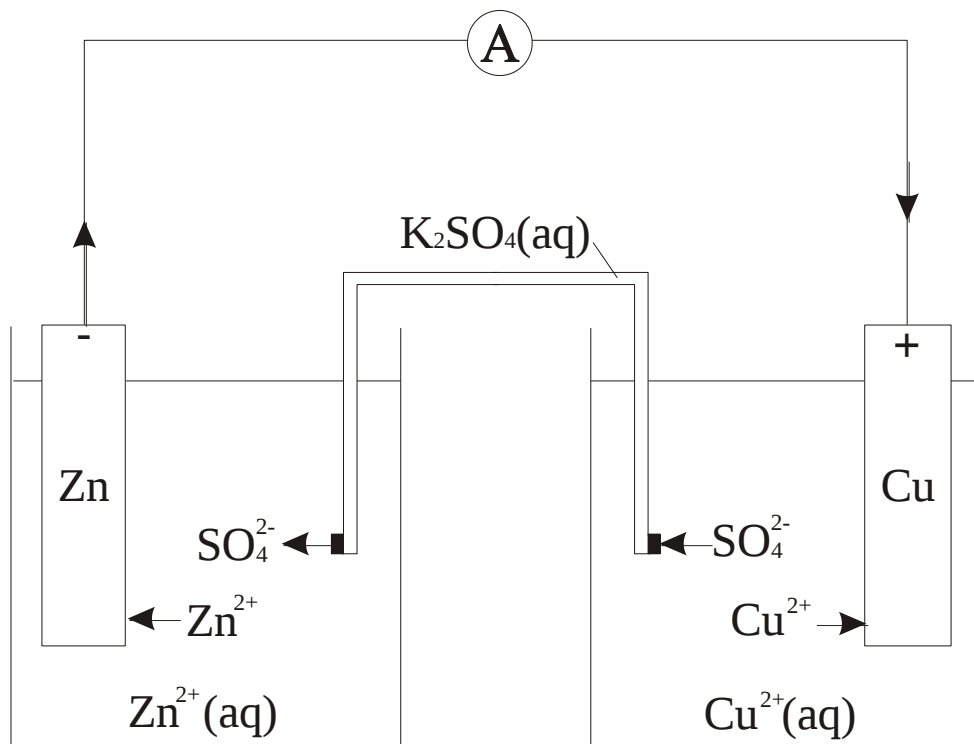
Príkladom reálneho elektrochemického deja môže byť reakcia zinku ponoreného do roztoku kyseliny chlór vodíkovej. Reakcia prebieha podľa nasledujúcich rovníc:



Popísanú reakciu schematicky vyjadruje obrázok

Elektrochemický článok

Principiálne elektrochemické reakcie prebiehajúce pri koróznom procese možno vysvetliť na činnosti Daniellovho galvanického článku (obr. 1.2) [20]. Jednu elektródu tvorí meď ponorená v roztoku CuSO_4 a druhú elektródu zinok ponorený v roztoku ZnSO_4 . Elektricky vodivé prepojenie medzi roztokmi je zabezpečené soľným mostíkom. Na oba póly (elektródy) článku je pripojená odporová záťaž.

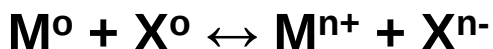


Elektromotorická sila galvanického článku

Elektromotorická sila (**EMN**) článku je vlastne rozdielom potenciálov elektród, ktoré článok tvorí:

$$EMN = E_k - E_a$$

Oxidácia kovu znamená jeho chemickú premenu v prítomnosti redukujúcej sa látky podľa všeobecnej rovnice



v_1 , - rýchlosť oxidácie kovu, v_2 – rýchlosť redukcie kovu, M^0 - kov, X^0 - redukujúca sa látka

Samovoľne prebiehajú reakcie, ktorými daná sústava speje do termodynamickej rovnováhy ($v_1=v_2$), čo znamená posun do stavu energeticky výhodnejšieho (zníženie energie systému). Pri reakcii kovu v elektricky vodivom prostredí sa premiestňujú valenčné elektróny, teda sa vykonáva elektrická práca, čo možno vyjadriť rovnicou:

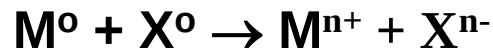
$$A = nFE$$

A - práca, n - počet vymenených elektrónov v rámci 1 atómu, E -potenciál kovu (V), F - Faradayova konštanta 96487C.

Ak dej prebieha pri konštantnom tlaku a teplote sa rovná zmene Gibbsovej energie ΔG

$$\Delta G = A$$

Iný spôsob, akým sa dá vyjadriť zmena Gibbsovej energie takejto sústavy je Nernst - Petersonova rovnica pre prebiehajúcu elektrochemickú reakciu:



$$\Delta G = \Delta G_o + RT \ln a_{M^{n+}}/a_{X^{n-}}$$

ΔG_o - Gibbsova energia pri štandardných podmienkach, $a_{M^{n+}}, a_{X^{n-}} = 1$,
 $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 101,3\text{ kPa}$,

$a_{M^{n+}}, a_{X^{n-}}$ - aktívne koncentrácie oxidujúcej sa (M) a redukujúcej sa látky (X), T - teplota (K),

R - univerzálna plynová konštanta $8,314\text{ Jk}^{-1}\text{mol}^{-1}$,

Podľa hodnoty zmeny Gibbsovej energie ΔG možno určiť, či daný dej je spontánny [5]:

$\Delta G > 0$, systém prácu prijíma, vnútorná energia systému rastie, dej nie je spontánny,

$\Delta G < 0$, systém prácu vykonáva, vnútorná energia systému klesá, dej prebieha spontánne,

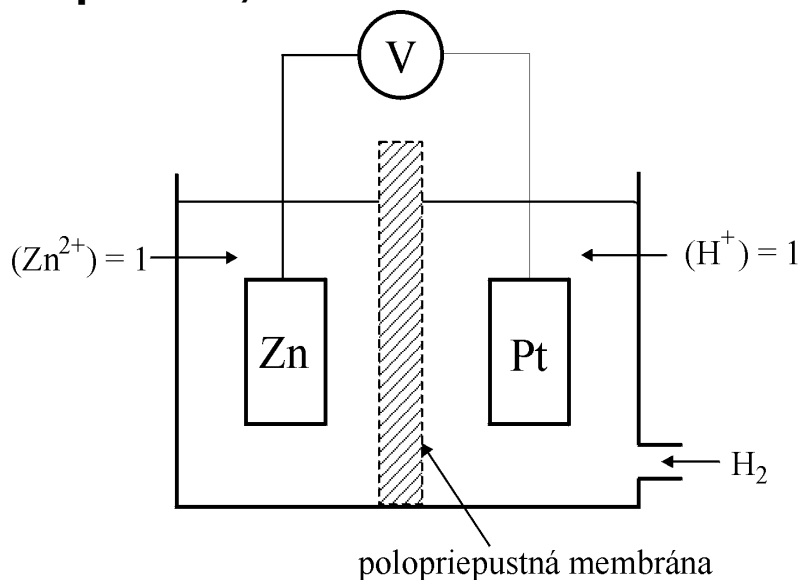
$\Delta G = 0$, systém je v stave termodynamickej rovnováhy, vnútorná energia systému je konštantná.

Kombináciu rovníc na výpočet Gibbsovej energie získame rovnicu na vyjadrenie štandardného potenciálu kovu:

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_{X^{n-}}}$$

Štandardné potenciály kovov

Hodnoty potenciálov kovov, tvoriacich článok sa priamo merať nedajú, ale vytvorením galvanického článku (na obrázku) s vodíkovou elektródou a meraným kovom sa potenciál meraného kovu E° stotožňuje s jeho elektromotorickou silou. Je to preto, že potenciál štandardnej vodíkovej elektródy $E^\circ_{\text{H}_2}$ je dohodou považovaný za nulový. Schému merania potenciálu kovu je znázornená na obrázku. Veličina E° , nazývaná štandardný potenciál je potenciál kovu (elektródy) ponoreného do roztoku obsahujúceho vlastné ióny o jednotkovej koncentrácii, pri teplote $25 \pm 2^\circ\text{C}$ a tlaku $p = 101,3\text{ kPa}$.



Kovy podľa hodnoty štandardných potenciálov sú zoradené do elektrochemického radu napätia kovov, v ktorom so stúpajúcou hodnotou potenciálu rastie ich elektrochemická ušľachtilosť. V nasledujúcej tabuľke sú uvedené hodnoty štandardných potenciálov najpoužívanejších kovov a je tam i uvedená ich korózna odolnosť

Štandardné potenciály kovov.

Tvorba katiónov	Štandard. potenciál (V)	Korózna odolnosť
Pt $\rightarrow$ Pt ²⁺	+1,60	Pt
Au $\rightarrow$ Au ³⁺	+1,38	Au
Ag $\rightarrow$ Ag ⁺	+0,81	Zr
Cu $\rightarrow$ Cu ²⁺	+0,35	Ti
Pb $\rightarrow$ Pb ²⁺	-0,13	Ag
Sn $\rightarrow$ Sn ²⁺	-0,16	Cr
Ni $\rightarrow$ Ni ²⁺	-0,25	Cu
Cd $\rightarrow$ Cd ²⁺	-0,40	Ni
Fe $\rightarrow$ Fe ²⁺	-0,44	Pb
Cr $\rightarrow$ Cr ³⁺	-0,51	Al
Zn $\rightarrow$ Zn ²⁺	-0,76	Sn
Mn $\rightarrow$ Mn ²⁺	-1,10	Fe
Zr $\rightarrow$ Zr ⁴⁺	-1,53	Cd
Ti $\rightarrow$ Ti ²⁺	-1,63	Zn
Al $\rightarrow$ Al ³⁺	-1,69	Mg
Mg $\rightarrow$ Mg ²⁺	-2,40	Mn

Elektrolýza a Faradayove zákony

Elektrolýza

je dej, pri ktorom chemickú reakciu vyvoláva elektrický prúd a prebiehajú opačné deje ako v galvanickom článku. (napr. rozklad vody, príprava NaOH, KOH, a pod.)

Zákony elektrolýzy

Faraday odvodil dva základné zákony:

Hmotnosť chemicky premenenej látky B je úmerná elektrickému náboju Q, ktorý prešiel elektrolytom. Vyjadruje ho rovnica:

$$m_{(B)} = A_{(B)} Q$$

$m_{(B)}$ - hmotnosť látky, A – elektrochemický ekvivalent

Na premenu jedného mólu akejkoľvek látky je potrebný náboj o veľkosti Faradayovej konštanty $F = N_A \cdot e = 96\,484,56 \text{ C}$. Medzi nábojom Q, ktorý prešiel elektrolytom s látkovým množstvom $n(B)$ elektrochemicky zreagovanej látky je priama úmernosť ako vidieť podľa rovnice:

$$n_{(B)} = 1/\nu \cdot Q/F$$

$$n_{(B)} = 1/v \cdot Q/F$$

$$m_{(B)} = M_{(B)}Q/vF$$

v – nábojové číslo, čo je počet elektrónov vymenených na premenu 1 atómu, alebo iónu, M (B) – mólová hmotnosť látky

Pomer hmotnosti skutočne vzniknutej pri elektrolýze a vypočítanej podľa Faradayovho zákona sa nazýva prúdový výťažok.