

OBSAH

Zoznam použitých symbolov	5
Predslov	9
1. Predmet chémie, základné zákony, pojmy a veličiny v chémii	11
1.1 Základné pojmy a veličiny	12
2. Stavba atómu	17
2.1 Atómové jadro	18
2.1.1 Rádioaktivita	18
2.2 Elektronový obal atómu	22
2.2.1 Kvantové čísla	26
2.2.2 Pravidlá výstavby elektronového obalu	28
3. Periodická sústava prvkov	31
3.1 Mendelejevova periodická sústava prvkov v dnešnej podobe	31
4. Chemické väzby	39
4.1 Kovalentná väzba	40
4.1.1 Teória valenčných väzieb	40
4.1.2 Teória molekulových orbitálov	47
4.1.3 Koordináčna kovalentná väzba	50
4.2 Iónová väzba	50
4.3 Kovová väzba	54
4.3.1 Pásová teória kovovej väzby	54
4.4 Medzimolekulové (van der Waalsove) sily	58
4.5 Vodíková väzba	60
5. Skupenské stavy látok.	63
5.1 Plyny	63
5.1.1 Stavová rovnica a zákony ideálneho plynu	65
5.1.2 Transportné javy v plynoch	69
5.1.3 Reálne plyny	71
5.2 Kvapaliny	71
5.2.1 Povrchové napätie	72
5.2.2 Viskozita	73
5.3 Tuhé látky	76
5.3.1 Kryštalografické sústavy	76
5.3.2 Základné typy kryštálových štruktúr	80
5.3.3 Polymorfia a izomorfia	81

5.3.3	Reálne kryštály	81
5.4	Skupenské (fázové) premeny	83
5.4.1	Topenie a tuhnutie	83
5.4.2	Vyparovanie a kondenzácia	84
5.4.3	Sublimácia	85
5.4.4	Fázové diagramy a Gibbsov zákon fáz	85
6.	Chemické reakcie	89
6.1	Termodynamika chemických procesov	89
6.1.1	Prvý termodynamický zákon	91
6.1.2	Entalpia	92
6.1.3	Druhý termodynamický zákon, entropia	95
6.1.4	Gibbsova energia (voľná entalpia)	97
6.1.5	Tretí termodynamický zákon	98
6.2	Kinetika chemických reakcií	98
6.2.1	Vplyv koncentrácie na rýchlosť chemických reakcií	100
6.2.2	Vplyv teploty na rýchlosť chemických reakcií	100
6.2.3	Vplyv katalyzátorov na rýchlosť chemických reakcií	102
6.3	Chemická rovnováha a rovnovážna konštanta	103
6.3.1	Princíp pohyblivej rovnováhy	104
7.	Roztoky	107
7.1	Rozpustnosť látok a krivky rozpustnosti	108
7.2	Vlastnosti zriedených roztokov	109
7.2.1	Raoultov zákon a jeho dôsledky	110
7.3	Najbežnejšie spôsoby vyjadrenia zloženia roztokov	113
8.	Elektrolyty	115
8.1	Mechanizmus procesu ionizácie, slabé a silné elektrolyty	115
8.1.2	Slabé elektrolyty	117
8.1.3	Silné elektrolyty	117
8.2	Kyseliny a zásady	118
8.2.1	Arrheniova teória kyselín a zásad	118
8.2.2	Brönstedova teória kyselín a zásad	119
8.2.3	Autoprotolýza, vodíkový exponent pH	120
8.2.4	Sila Brönstedových kyselín a zásad	122
8.2.5	Lewisova teória kyselín a zásad	124
8.3	Reakcie iónov v roztokoch	124
8.3.1	Súčin rozpustnosti	124

8.3.2	Hydrolýza solí	126
8.3.3	Tlmivé roztoky (pufry)	127
8.4	Oxidačno – redukčné deje	127
8.4.1	Elektródový potenciál	128
8.4.2	Elektrochemický rad napätia kovov	130
8.4.3	Elektromotorické napätie, galvanické články	133
8.4.4	Oxidačno - redukčné potenciály	135
8.4.5	Elektrolýza	136
	Slovník dôležitých pojmov	139
	Zoznam použitej a odporúčanej literatúry	157



Agentúra
Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR
pre štrukturálne fondy EÚ



Publikácia je vydaná s finančnou podporou Európskej únie.

“Moderné vzdelávanie pre vedomostnú spoločnosť/Projekt je spolufinancovaný zo zdrojov EÚ“

Názov projektu: Zvýšenie konkurencieschopnosti technických študijných programov reflektujúc
aktuálne potreby podnikateľskej praxe ITMS 26110230052

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV

a	-	aktivita (aktívna koncentrácia) [mol.dm ⁻³]
b	-	korekcia na vlastný objem molekúl
c	-	rýchlosť svetla vo vákuu [3.10 ⁸ m.s ⁻¹]
c	-	koncentrácia [mol.dm ⁻³]
c	-	merná tepelná kapacita [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
c_m	-	molalita [mol.kg ⁻¹]
c_i	-	koncentrácia i -tej rozpustenej látky v roztoku [mol.dm ⁻³]
d	-	medziatómová vzdialenosť v mriežke
e	-	elementárny náboj [C]
e	-	základ prirodzených logaritmov
e^-	-	elektrón
e^+	-	pozitrón
f	-	počet fáz v sústave
f	-	aktivitný koeficient
h	-	Planckova konštanta [6,626069 . 10 ⁻³⁴ J.s]
k	-	Boltzmannova konštanta [1,3804.10 ⁻²³ J.K ⁻¹]
k	-	rýchlostná konštanta chemickej reakcie
k_s	-	krivka sublimácie
k_t	-	krivka topenia
k_v	-	krivka vyparovania
l	-	vedľajšie kvantové číslo
l	-	vzdialenosť medzi ťažiskami kladného a záporného náboja [m]
m	-	hmotnosť [kg]
m_0	-	pokojuv hmotnosť hmotného objektu [kg]
m_A	-	skutočná hmotnosť atómu [kg]
m_e	-	hmotnosť elektrónu [kg]
m_i	-	hmotnosť i -tej zložky roztoku (zlúčeniny, zmesi) [kg]
m_l	-	magnetické kvantové číslo
m_M	-	skutočná hmotnosť molekuly [kg]
$m_{rozp.}$	-	hmotnosť rozpúšťadla [kg]
m_s	-	spinové kvantové číslo
n	-	látkové množstvo [mol]
n	-	hlavné kvantové číslo
n	-	celé číslo

n^0	-	neutrón
n_i	-	látkové množstvo i -tej rozpustenej látky v roztoku [mol]
p	-	tlak [Pa]
pH	-	vodíkový exponent
p^+	-	protón
r	-	polomer kružnice [m]
r	-	prúdový výťahok [%]
r_a	-	polomer aniónu [m]
r_k	-	polomer katiónu [m]
r_0	-	dĺžka chemickej väzby [m]
s	-	najmenší počet nezávislých zložiek (t. j. chemických látok)
s	-	dráha [m]
t	-	teplota [°C]
t	-	čas [s]
u	-	atómová hmotnostná jednotka [$1,66053 \cdot 10^{-27}$ kg]
v	-	počet stupňov voľnosti sústavy
v_i	-	reakčná rýchlosť (rýchlosť zmeny koncentrácie) [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]
w	-	práca [J]
w_i	-	hmotnostný zlomok i -tej zložky roztoku (zlúčeniny, zmesi)
x	-	elektronegativita
x_i	-	molárny zlomok i -tej zložky roztoku (zmesi)
z	-	nábojové číslo iónu
z	-	počet vymenených elektrónov
A	-	nukleónové (hmotnostné) číslo
A	-	konštanta kapilárneho viskozimetra
A	-	frekvenčný faktor
A_e	-	elektrochemický ekvivalent [$\text{g} \cdot \text{C}^{-1}$]
A_r	-	relatívna atómová hmotnosť
C	-	tepelná kapacita [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$]
C_m	-	mólová tepelná kapacita (mólové teplo) [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
E	-	energia [J]
E	-	potenciál [V]
E	-	elektromotorické napätie [V]
E	-	ebulioskopická konštanta [$\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]
E_a	-	aktivačná energia [J]

E_d	-	disociačná energia chemickej väzby [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
E_g	-	energetická bariéra („zakázaný pás“) [eV]
E_j	-	väzbová energia jadra [MeV]
E°	-	štandardný elektródový potenciál [V]
F	-	sila [N]
F	-	Faradayova konštanta [$96\,487\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$]
G	-	Gibbsova energia (voľná entalpia) [J]
ΔG_r°	-	štandardná zmena Gibbsovej energie [J]
H	-	entalpia [J]
ΔH_{top}	-	mólové teplo topenia [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
ΔH_{tuh}	-	mólové teplo tuhnutia [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
ΔH_{298}^0	-	štandardné reakčné teplo [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
I	-	intenzita prúdu [A]
J	-	rýchlosť chemickej reakcie [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$]
K	-	kritický bod
K	-	kryoskopická konštanta [$\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$]
K	-	ionizačná (disociačná) konštanta slabého elektrolytu
K	-	autoprotolytická konštanta
K_c	-	rovnovážna konštanta
K_k	-	konštanta kyslosti [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]
K_z	-	konštanta zásaditosti [$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$]
K_V	-	iónový súčin vody [$\text{mol}^2\cdot\text{dm}^{-6}$]
M	-	mólová hmotnosť [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
M_r	-	relatívna molekulová hmotnosť
N	-	neutrónové číslo
N	-	počet častíc
N_A	-	Avogadrova konštanta [$6,0221415 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$]
P	-	pravdepodobnostný (sférický) faktor
Q	-	teplo [J]
Q	-	náboj [C]
Q_{rozp}	-	rozpúšťacie teplo [J]
R	-	univerzálna plynová konštanta [$8,3143\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]
R_i	-	vnútorný odpor galvanického článku [Ω]
S	-	integrál prekryvania
S	-	entropia [J]
S	-	súčin rozpustnosti [$\text{mol}^2\cdot\text{dm}^{-6}$]

T	-	absolútna teplota [K]
T	-	trojný bod
$T_{1/2}$	-	polčas rozpadu [s]
U	-	vnútorná energia [J]
U	-	svorkové napätie [V]
V	-	objem [m ³]
V	-	energia iónovej väzby [J.mol ⁻¹]
V_0	-	normálny mólový objem [2,24.10 ⁻² m ³ mol ⁻¹]
V_m	-	objem 1 molu reálneho plynu [m ³ mol ⁻¹]
W	-	pravdepodobnosť daného stavu
Z	-	protónové (atómové) číslo
α	-	koeficient tepelnej rozťažnosti plynov
α	-	konštanta charakterizujúca medzimolekulové príťažlivé sily
α	-	ionizačný (disociačný) stupeň elektrolytu
δ^+, δ^-	-	čiasťkové náboje [C]
ε	-	kinetická energia plynu [J]
ε_0	-	permitivita vákua [8,854187.10 ⁻¹² F.m ⁻¹]
η	-	dynamická viskozita [Pa.s]
λ	-	premenová konštanta [s ⁻¹]
λ	-	vlnová dĺžka [m]
μ	-	dipólový moment [C.m]
μ_i	-	stechiometrický koeficient i -tej látky
ν	-	kmitočet (frekvencia) [s ⁻¹]
ν	-	kinematická viskozita [m ² s ⁻¹]
ζ	-	rozsah reakcie [mol]
π	-	osmotický tlak [Pa]
ρ	-	hustota [g.cm ⁻³]
τ	-	tangenciálne (šmykové napätie) [Pa]
v	-	rýchlosť hmotného objektu [m.s ⁻¹]
v	-	rýchlosť prúdenia kvapaliny [m.s ⁻¹]
φ_i	-	objemový zlomok i -tej zložky roztoku
Ψ	-	vlnová funkcia
θ	-	uhol dopadu [rad]

PREDSLOV

Počas pedagogickej praxe sme sa stretli nespočetnekrát so slovami „chémiu nemám rád(a) a nikdy som nemal(a)“. Myslíme si, že hlavný dôvod je ten, že jej študenti nerozumejú. A čomu nerozumieme, nemôžeme si obľúbiť. Nemyslíme si, že po preštudovaní tejto knižky sa stane chémia hneď obľúbená, ale veľmi dobré by bolo, aby študenti porozumeli aspoň základom, ktoré sú nevyhnutné pre ich ďalšie štúdium na technických odboroch.

Chémia študuje látky z atómovej alebo molekulovej perspektívy. Základné chemické zloženie akýchkoľvek látok anorganického alebo organického pôvodu určuje ich vlastnosti a tie sú významné pre ich využívanie. Znamená to, že chémia je východiskom pre pochopenie dejov a súvislostí prebiehajúcich na atómovej alebo molekulovej úrovni vo väčšine odborov napr. potravinárstve, zdravotníctve, strojárstve, elektrotechnike, energetike a i. V tejto knihe sa budeme venovať vybraným oblastiam všeobecnej a fyzikálnej chémie tak, aby boli poskytnuté základy, na ktorých sú budované ďalšie súvisiace odborné predmety v technicky zameraných študijných odboroch. V tejto učebnici sa pri preberaní niektorých náročných oblastí určite nevyhneme pedagogickému zjednodušeniu a zostrúčeniu. Veríme, že to nezvedie k nesprávnemu pochopeniu, ale naopak, získate dobré východiskové vedomosti na štúdium iných predmetov. Prajeme vám veľa chuti do štúdia nielen chémie, ale všetkého, čo zvyšuje vaše znalosti v odbore a intelektuálnu vyspelosť.

Autori

1. PREDMET CHÉMIE, ZÁKLADNÉ ZÁKONY, POJMY A VELIČINY V CHÉMII

Chémia je prírodná veda, ktorá skúma zloženie a vnútornú stavbu (štruktúru) látok, ich vlastnosti, deje (reakcie), pri ktorých pôvodné látky zanikajú a vznikajú nové látky. Študuje podmienky a mechanizmy reakcií a javy, ktoré ich sprevádzajú. Takáto charakteristika najpresnejšie zodpovedá *všeobecnej chémii*, ktorá je teoretickým základom pre ostatné chemické disciplíny.

Chémia je tesne spätá s ostatnými prírodnými vedami, najmä s biológiou a fyzikou, a tiež s technickými vedami, ktoré skúmajú a využívajú materiály so stupňujúcimi sa požiadavkami na kvalitu a ekologickú prijateľnosť.

Každý hmotný objekt (látku alebo pole) charakterizujú kvantitatívne miery jeho pohybu – hmotnosť a energia. O nich platia zákony, ktoré sú základnými zákonmi chémie:

- **Zákon zachovania hmotnosti** (formulovali ho nezávisle Lomonosov a Lavoisier, 2. polovica 18. st.): *Hmotnosť izolovanej sústavy je stála a nezávisí od zmien, ktoré v nej prebiehajú:*

$$\sum m = konst. \quad (1.1)$$

- **Zákon zachovania energie** (Mayer, 1842): *Energia izolovanej sústavy je stála a nezávisí od zmien, ktoré v nej prebiehajú:*

$$\sum E = konst. \quad (1.2)$$

Energia jedného druhu sa môže meniť na energiu druhého druhu (mechanická, tepelná, chemická ...), celková energia zostáva stála.

- **Zákon ekvivalencie hmoty a energie** (Einstein, 1905) – vyjadruje vzťah medzi hmotnosťou a energiou toho istého hmotného objektu:

$$\Delta E = \Delta mc^2 \quad (1.3)$$

kde c je rýchlosť svetla vo vákuu ($3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). Z tohto vzťahu vyplýva, že hmotnosť a energia sú navzájom úmerné vlastnosti hmoty. Pri odvodení tohto vzťahu vychádzal Einstein z teórie relativity, konkrétne zo vzťahu medzi zotrvačnou (m) a pokojovou hmotnosťou (m_0)

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (1.4)$$

kde v je rýchlosť hmotného objektu, c je rýchlosť svetla. Pri rýchlostiach $v \ll c$ sa $m = m_0$. Ak sa v blíži k c , $m \gg m_0$.

Energetické zmeny pri chemických dejoch nevyvolávajú merateľné zmeny hmotnosti. Experimentálne sa dajú dokázať zmeny hmotnosti pri premenách atómových jadier (pri jadrových reakciách).

1.1 Základné pojmy a veličiny v chémii

Látka (chemická látka) – je formou existencie hmoty, ktorej častice majú pokojovú hmotnosť rôznu od nuly (druhou formou existencie hmoty sú fyzikálne polia, ich častice majú pokojovú hmotnosť nulovú). Predstavuje súbor častíc v rôznych skupenstvách. Určité, priestorovo ohraničené množstvo látky sa nazýva teleso. Látky sa delia na zmesi a chemicky čisté látky (zmes možno fyzikálnymi metódami deliť na chemicky čisté látky). Zmesi môžu byť heterogénne a homogénne, chemicky čisté látky sú prvky a zlúčeniny

Chemicky čistá látka – je to látka určitých fyzikálnych a chemických vlastností, ktoré sa ďalším čistením nemenia (napr. teplota varu, hustota).

Atóm – základná stavebná častica látky, zložená z jadra a elektrónového obalu. Jadro obsahuje protóny a neutróny. Počet protónov udáva **protónové (atómové) číslo Z** , počet neutrónov **neutrónové číslo N** . Súčet protónov a neutrónov udáva **nukleónové (hmotnostné) číslo A , $A = Z + N$** . Atóm je elektricky neutrálny, počet kladne nabitých protónov v jadre sa rovná počtu záporne nabitých elektrónov v obale. Atóm, kde sa počet elektrónov odlišuje od počtu protónov, sa označuje ako **ión**. Kladne nabitý ión (počet elektrónov je menší ako počet protónov) sa označuje ako **katión**, ión s prevahou elektrónov ako **anión**.

Chemický prvok – látka zložená z atómov, ktoré majú zhodný počet protónov v jadre, teda rovnaké protónové číslo.

Nuklid – látka zložená z úplne zhodných atómov (rovnaký počet protónov aj neutrónov v jadre).

Izotopy – atómy s rovnakým protónovým číslom Z (teda atómy toho istého prvku) a odlišným nukleónovým číslom A (napr. izotopy vodíka ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$, ${}^3_1\text{H}$).

Molekula – stavebná častica látky, zložená z dvoch a viacerých atómov, ktoré sú navzájom viazané chemickými väzbami. Je to najmenšia častica zlúčeniny, ktorá je nositeľkou jej chemických vlastností.

Chemická zlúčenina – zložená chemická látka obsahujúca rôzne atómy (ióny) viazané chemickými väzbami, podmieňujúcimi jej štruktúru (zjednodušene možno povedať, že základnými časticami zlúčeniny sú molekuly). Pre každú zlúčeninu platí **zákon stálych zlučovacích pomerov**: hmotnostný pomer prvkov v zlúčenine je stály a nemenný.

Osobitným prípadom zlúčeniny je **jednoduchá látka (singulárna zlúčenina)**, ktorá je zložená z atómov toho istého prvku (napr. O₂, H₂).

Atómová hmotnostná jednotka u predstavuje $\frac{1}{12}$ hmotnosti atómu uhlíka $^{12}_6\text{C}$, $u = 1,66053 \cdot 10^{-27}$ kg. Je to štandard, pomocou ktorého sa vyjadrujú relatívne hmotnosti atómov a molekúl.

Relatívna atómová hmotnosť A_r je podielom medzi skutočnou hmotnosťou atómu a atómovou hmotnostnou jednotkou u :

$$A_r = \frac{m_A}{u} \quad (1.5)$$

kde m_A je skutočná hmotnosť atómu [kg]. Priemerné relatívne atómové hmotnosti prvkov sú uvedené pri každom prvku v periodickej sústave prvkov.

Tab. 1.1 Stredné relatívne atómové hmotnosti niektorých prvkov odvodené z percentuálneho zastúpenia v prírodnej zmesi ich izotopov

Symbol prvku	Protónové číslo	Stredná relatívna atómová hmotnosť $A_r(X)$	Nukleónové čísla atómov a ich percentuálne zastúpenie v prírodnej zmesi izotopov A (%)
H	1	1,00797	1 (99,9855); 2 (0,0145); 3
He	2	4,00260	4 (99,9999); 3 (0,0001)
Li	3	6,941	7 (92,02); 6 (7,98)
Be	4	9,01218	9 (100)
B	5	10,811	11 (81,28); 10 (18,71)
C	6	12,01115	12 (98,892); 13 (1,108); 14
N	7	14,0067	14 (99,635); 15 (0,365)
O	8	15,9994	16 (99,76); 18 (0,20); 17(0,04)
F	9	18,9984	19 (100)
Ne	10	20,179	20(90,92); 22 (8,82); 21(0,26);

Relatívna molekulová hmotnosť M_r je podielom medzi skutočnou hmotnosťou molekuly a atómovou hmotnostnou jednotkou u :

$$M_r = \frac{m_M}{u} \quad (1.6)$$

kde m_M je skutočná hmotnosť molekuly [kg]. Stredné relatívne atómové hmotnosti, zohľadňujúce priemerné izotopické zastúpenie jednotlivých prvkov v prírode (tab. 1.1), bývajú uvedené pri každom prvku v periodickej sústave prvkov. Relatívna molekulová hmotnosť určitej zlúčeniny sa číselne rovná súčtu A_r prvkov, ktoré ju tvoria, pri zachovaní ich pomeru v zlúčenine (treba poznať jej molekulový vzorec).

Látkové množstvo n – vyjadruje množstvo chemicky čistej látky (prvku alebo zlúčeniny) podľa počtu základných častíc (atómov, molekúl, iónov), jeho jednotou v SI je 1 mol. Jeden mól (symbol mol) je množstvo látky, ktoré obsahuje toľko základných častíc (atómov, molekúl, iónov), koľko je atómov v 12 g uhlíka ^{12}C . Toto množstvo sa rovná **Avogadrovej konštante**, ktorá má hodnotu $N_A = 6,0221415 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Odvođenými jednotkami sú kmol (10^3 mol), mmol (10^{-3} mol) a μmol (10^{-6} mol).

Ak poznáme počet základných častíc N , látkové množstvo prvku alebo zlúčeniny n môžeme vypočítať podľa vzťahu:

$$n = \frac{N}{N_A} \quad (1.7)$$

Mólová hmotnosť M – udáva hmotnosť jedného mólu chemicky čistej látky (prvku alebo zlúčeniny). Jednotkou mólovej hmotnosti je v SI $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. V chémii sa takmer výlučne používa jednotka $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Mólová hmotnosť vyjadrená v $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ sa číselne rovná relatívnej atómovej alebo molekulovej hmotnosti. To znamená, že keď relatívna atómová hmotnosť napr. železa je 55,85, M_{Fe} bude 55,85 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (jeden mol železa bude mať hmotnosť 55,85 g a bude obsahovať $6,022 \cdot 10^{23}$ atómov). Rovnaká úvaha bude platiť aj pre zlúčeniny: napr. kyselina sírová H_2SO_4 má relatívnu molekulovú hmotnosť 98, t. j. $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1 mol H_2SO_4 má hmotnosť 98 g, v 1 mole H_2SO_4 je $6,022 \cdot 10^{23}$ molekúl H_2SO_4).

Mólová hmotnosť je vo fyzikálno-chemických rovniciach namiesto relatívnej molekulovej alebo atómovej hmotnosti.

Medzi látkovým množstvom n , skutočnou hmotnosťou m [g] a mólovou hmotnosťou M [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] platí vzťah:

$$n = \frac{m}{M} \quad (1.8)$$

Normálny mólový objem V_0 - je to objem 1 mólu plynu za normálnych podmienok (0°C , 101,325 kPa), $V_0 = 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. (Avogadrov zákon: rovnaké objemy rôznych plynov za rovnakej teploty a tlaku obsahujú rovnaký počet molekúl).

Chemický vzorec predstavuje najjednoduchšiu a najnázornejšiu charakteristiku zlúčeniny. Môže mať niekoľko podôb:

- **Stechiometrický vzorec** je vyjadrením chemického zloženia zlúčenín, udáva v akom najmenšom číselnom pomere sú zastúpené jednotlivé chemické prvky v zlúčenine. Určuje sa zo známeho obsahu prvkov, ktoré sa určili kvantitatívnou analýzou. Ak vydělíme hmotnosti prvkov ich mólovými hmotnosťami, dostaneme ich pomerné zastúpenie v danej zlúčenine. Úpravou zistíme pomer počtov atómov v zlúčenine, ktorý je vyjadrený pomerom malých celých čísel. Stechiometrický vzorec vyjadruje aj pomer hmotností prvkov v danej zlúčenine. Napr. kyselina sírová H_2SO_4 má mólovú hmotnosť 98 g a znamená to podľa vzorca, že obsahuje 2 x 1 g vodíka H, 32g síry S a 4 x 16g kyslíka O. Z uvedených faktov vyplýva, že zo stechiometrického vzorca sa dajú sa vyjadriť i hmotnostné percentá jednotlivých prvkov v zlúčenine.
- **Molekulový vzorec** určuje okrem pomerného zastúpenia atómov v molekule aj skutočný počet týchto atómov (napr. P_4O_{10}).
- **Štruktúrny vzorec** vyjadruje okrem počtu jednotlivých atómov aj ich priestorové rozloženie v molekule.

Sústava – časť priestoru oddelená od okolia skutočným alebo mysleným rozhraním. Látky, z ktorých sa sústava skladá, nazývame jej **zložkami**. Ak má sústava vo všetkých svojich častiach rovnaké fyzikálne a chemické vlastnosti, nazývame ju **homogénnou sústavou**. **Heterogénna sústava** sa skladá z rôznych **fáz**, nemá vo všetkých svojich častiach rovnaké vlastnosti (fáza je homogénna časť heterogénnej sústavy). **Izolovaná sústava** si nemôže vymieňať so svojím okolím hmotnosť ani energiu.

Hmotnostný zlomok w_i – sa používa na vyjadrenie hmotnostného zloženia roztokov, zlúčenín, zmesí. Matematicky sa vyjadri vzorcom:

$$w_i = \frac{m_i}{m} \quad (1.9)$$

kde m_i je hmotnosť i -tej zložky roztoku (zlúčeniny, zmesi) a m je hmotnosť roztoku, (zlúčeniny, zmesi). Súčet hmotnostných zlomkov všetkých zložiek sústavy je rovný 1. Súčin $w_i \cdot 100$ vyjadruje hmotnostné percentá i -tej zložky roztoku (zlúčeniny, zmesi).

Chemická rovnica vyjadruje kvalitatívnu a kvantitatívnu stránku chemickej reakcie. Látky, ktoré vstupujú do reakcie, sa nazývajú **reaktanty** (východiskové látky), látky, ktoré pri reakcii vznikajú sa nazývajú **produkty** reakcie. Pred značkou prvku, alebo vzorcom zlúčeniny uvádzame **stechiometrické koeficienty**, ktoré vyjadrujú vzťah medzi množstvami reaktantov a produktov. Pomery medzi stechiometrickými koeficientami zodpovedajú pomerom medzi látkovými množstvami reaktantov a produktov.

2. STAVBA ATÓMU

Myšlienka, že hmota je tvorená zo základných čiastočiek – atómov, pochádza z antiky, od gréckeho filozofa Demokrita (5. st. pr. n.l.). Do prelomu 19. a 20. storočia sa atómy pokladali za ďalej nedeliteľné, bez štruktúry (najpodrobnejšie túto teóriu rozpracoval Dalton, r. 1808).

Vývoj vo fyzike a v chémii koncom 19. a začiatkom 20. storočia umožnil dospieť k odhaleniu vnútornej štruktúry atómov. Prispeli k tomu najmä experimenty v súvislosti so skúmaním prechodu elektrického prúdu cez zriedené plyny, analýzou spektier, ktoré vysielajú vzbudené atómy prvkov a s odhalením podstaty prirodzenej rádioaktivity niektorých prvkov. Prvé dôkazy o tom, že atóm nie je najjednoduchšou časťou látky, priniesol Thomsonov objav elektrónu sledovaním katódového žiarenia. Thomson vyslovil aj prvú teóriu o stavbe atómu, podľa ktorej je atóm zložený z rovnakého množstva kladných a záporných častíc, chaoticky usporiadaných.

Neskôr sa zistilo (Rutherford, Bohr, De Broglie, kap. 2.2), že atómy pozostávajú z kladne nabitého jadra (protóny a neutróny) a zo záporne nabitého elektrónového obalu, tvoreného elektrónmi. Základné údaje o týchto elementárnych časticách sú zhrnuté do tabuľky 2.1:

Tab. 2.1 Základné charakteristiky elementárnych častíc

Elementárne častice	Hmotnosť (kg) / (u)	Náboj (C)	Symbol	Objaviteľ/ Rok objavu
Elektrón	$9,1 \cdot 10^{-31}$ / $5,48 \cdot 10^{-4}$	Záporný $1,6 \cdot 10^{-19}$	e^- alebo $-_1e^0$	Thompson/1897
Protón	$1,67 \cdot 10^{-27}$ / 1,0072	Kladný $1,6 \cdot 10^{-19}$	p^+ alebo ${}_1p^1$	Rutherford/1920
Neutrón	$1,67 \cdot 10^{-27}$ / 1,0082	Bez náboja	n^0 alebo ${}_0n^1$	Chadwick/1932

Pozn.: Na pochopenie podstaty chemických vlastností látok nie je potrebné zaoberať sa ďalšími elementárnymi časticami, ktoré boli v druhej polovici 20. st. postupne objavované (napr. mezóny, hyperóny, neutrína, antičastice). Nie je tiež nutné uvádzať kvarkový model výstavby protónov a neutrónov vypracovaný v koncom 20. st., podľa ktorého nie sú protóny a neutróny považované za elementárne častice.

2.1 Atómové jadro

Ako vyplýva aj z tabuľky 2.1, v atómovom jadre je sústredená prakticky celá hmotnosť atómu (hmotnosť elektrónu je rádovo 10^{-31} kg, hmotnosť protónu a neutrónu je približne rovnaká, rádovo 10^{-27} kg).

Častice jadra sú vtisnuté vo veľmi malom priestore (veľkosť jadra atómu je rádovo 10^{-15} m) a pevne spolu „držia“ vďaka **jadrovej sile**, ktorá medzi nimi pôsobí. Ak by sme chceli jadro rozbiť na protóny a neutróny, musíme vynaložiť energiu, ktorá sa nazýva **väzbová energia jadra E_j** . Rovnaká energia sa uvoľní pri vzniku jadra zlúčením protónov a neutrónov.

Na príklade väzbovej energie jadra možno experimentálne overiť vzájomnú úmernosť medzi hmotnosťou a energiou toho istého hmotného objektu (Zákon ekvivalencie hmoty a energie, kap. 1). Jadro hélia sa skladá z dvoch protónov a z dvoch neutrónov. Keď porovnáme hmotnosť héliového jadra m_1 so súčtom hmotností dvoch protónov a dvoch neutrónov m_2 , zistíme, že m_1 je menšie ako m_2 . **Hmotnostnému úbytku $\Delta m = m_2 - m_1$** je úmerná energia uvoľnená pri vzniku jadra hélia, (teda väzbová energia jadra E_j), ktorá zodpovedá ΔE podľa vzťahu (1.3). Rovnakú energiu by bolo treba vynaložiť, aby sa jadro rozbilo.

Pozn.: Pri vzniku jedného mólu hélia (približne 4 gramy, $6,022 \cdot 10^{23}$ jadier hélia) sa uvoľní väzbová energia $2,7 \cdot 10^{12}$ J. Na porovnanie – je to energia, ktorá by mohla zohriať 6500 t vody z nuly na 100°C .

Väzbová energia jadra prepočítaná na jeden nukleón $\frac{E_j}{A}$ charakterizuje stabilitu daného jadra. Najstabilnejšie sú jadrá, v ktorých väzbová energia pripadajúca na jeden nukleón nadobúda najvyššie hodnoty (obr. 2.1). Sú to jadrá s nukleónovým číslom okolo 60 (napr. Fe, Ar, As). S ďalším zvyšovaním nukleónového čísla klesá stabilita jadier a narastá tendencia samovoľne sa rozpadávať na stabilnejšie jadrá.

2.1.1 Rádioaktivita

Jav, pri ktorom dochádza k samovoľnej premene jadier ťažkých prvkov na ľahšie prvky za súčasnej emisie žiarenia, sa označuje ako **prirodzená rádioaktivita**.

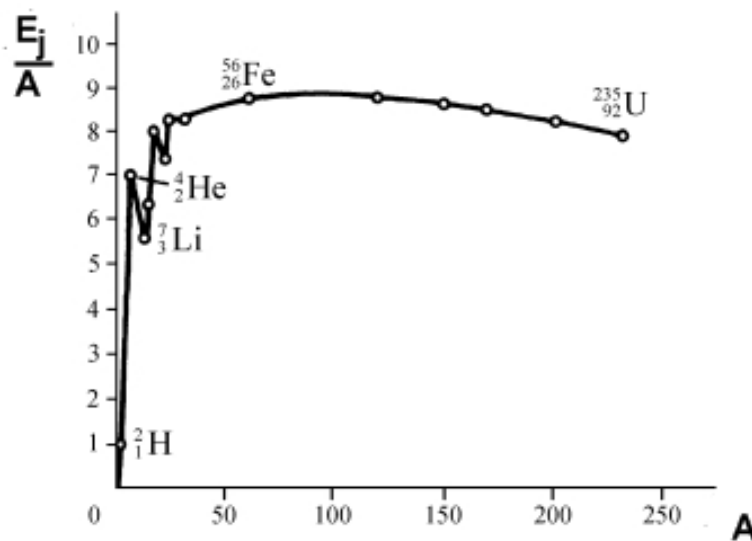
V periodickej sústave prvkov majú prvky s protónovým číslom väčším ako 83 (teda prvky za bizmutom) všetky izotopy rádioaktívne. Rádioaktivita je jav, ktorý závisí len od

štruktúry jadra, nezávisí od toho, či je prvok voľný alebo viazaný, ani od podmienok, v ktorých sa nachádza.

Rádioaktivitu prvý raz pozoroval Becquerel (1896) ako neviditeľné žiarenie prestupujúce hmotou a pôsobiace na fotograficky citlivé materiály.

Samovoľné rádioaktívne premeny môžu byť štyroch druhov:

- **α premena** je uvoľňovanie héliových jadier ${}^4_2\text{He}$ z atómového jadra, pri ktorom vzniká jadro, ktoré má oproti pôvodnému o dva protóny a o dva neutróny menej. Z rádioaktívneho jadra sú vyžarované rýchlosťou dosahujúcou asi 10% rýchlosti svetla.



Obr. 2.1 Závislosť väzbovej energie jadra E_j prepočítanej na jeden nukleón [MeV] od nukleónového čísla (A)

- **β premena** sa môže uskutočniť v dvoch formách: **β^- premena** - prúd elektrónov, alebo **β^+ premena** - prúd pozitronov. Elektrón pri β^- premene vzniká tak, že jeden neutrón (n^0) sa premení na protón (p^+), elektrón (e^-) a antineutrino ($n^0 \rightarrow p^+ + e^- + \text{antineutrino}$). Pozitron e^+ pri β^+ premene vzniká premenou protónu (p) na neutrón (n), pozitron (e^+) a neutrino ($p^+ \rightarrow n^0 + e^+ + \text{neutrino}$). β častice dosahujú 40 – 99% rýchlosti svetla.

- **γ premena** – je to elektromagnetické žiarenie s vlnovou dĺžkou približne 10^3 krát menšou ako RTG žiarenie. V porovnaní s α a β pramenou je najpenikavejšie.

Rádioaktívna premena je dej, ktorý prebieha stálou rýchlosťou bez ohľadu na okolité podmienky. Pôvodný prvok (materský nuklid) sa pri tejto premene mení na iný prvok (rozpadový produkt, dcérsky nuklid). Na vyjadrenie rýchlosti rádioaktívnej premeny sa najčastejšie používajú dve konštanty:

- **premenová konštanta λ** , ktorá je konštantou úmernosti medzi časovým úbytkom počtu jadier rádionuklidu $\frac{dN}{dt}$ a počtom doposiaľ nepremených

jadier N :

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (2.1)$$

- **polčas rozpadu $T_{1/2}$** – je to čas, za ktorý sa z počiatočného počtu jadier samovoľne premení polovica:

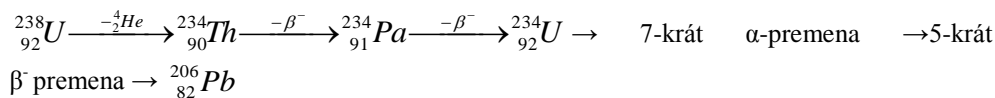
$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (2.2)$$

Polčasy rozpadu niektorých známych rádionuklidov sú uvedené v tab. 2.2.

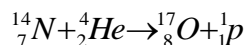
Tab. 2.2 Polčasy rozpadu niektorých rádionuklidov

Nuklid	$T_{1/2}$	Nuklid	$T_{1/2}$
${}_{92}^{235}\text{U}$	7,07.10 ⁸ rokov	${}_{86}^{220}\text{Rn}$	54,5 s
${}_{92}^{238}\text{U}$	4,515.10 ⁹ rokov	${}_{86}^{222}\text{Rn}$	3,825 dní
${}_{88}^{228}\text{Ra}$	6,6 rokov	${}_{6}^{14}\text{C}$	5 700 rokov
${}_{84}^{212}\text{Po}$	3.10 ⁻⁷ s	${}_{2}^5\text{He}$	10 ⁻⁵ s

Niektoré prirodzene rádioaktívne prvky sa nepremieňajú hneď pri „prvom kroku“ na stabilné jadrá, ale tvoria **rádioaktívne rozpadové rady**. V prírode poznáme tri rozpadové rady, pomenované podľa prvého člena – **uránový, aktíniový, tóriový**. Ich konečným produktom sú stabilné izotopy olova (${}_{82}^{206}\text{Pb}$, ${}_{82}^{207}\text{Pb}$, ${}_{82}^{208}\text{Pb}$). Okrem toho existuje štvrtý rozpadový rad, ktorý začína umelo pripraveným nuklidom neptúnia a končí stabilným nuklidom bizmutu. Na ilustráciu uvádzame postupnosť premien v rámci uránového rozpadového radu:

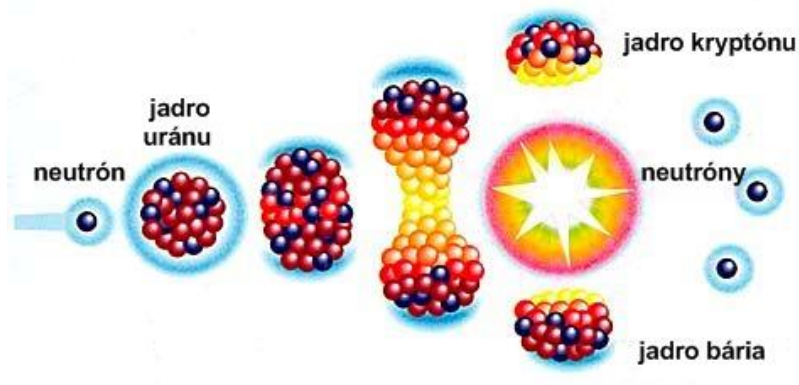


Rádioaktivita atómov, ktoré vznikli cestou **jadrových reakcií**, sa označuje ako **umelá rádioaktivita**. Prvú jadrovú reakciu uskutočnil Rutherford v r. 1919:



V súčasnosti sa na bombardovanie jadier najčastejšie používajú neutróny. Jadrovými reakciami bol pripravený veľký počet rádioaktívnych izotopov známych prvkov, boli tiež pripravené nové prvky. Umelo pripravené sú všetky prvky, ktoré sa v periodickej sústave nachádzajú za uránom ($Z > 92$), tzv. **transurány**.

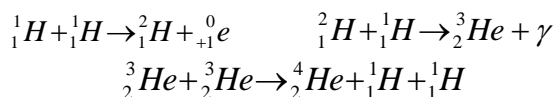
Špecifickým prípadom rádioaktívnej premeny je **štiepenie jadier**, ktoré môže byť samovoľné alebo vyvolané jadrovou reakciou. Pri štiepení jadier vznikajú dve jadrá porovnateľnej veľkosti. Príkladom je štiepna reakcia ${}^{235}\text{U}$ (obr. 2.2):



Obr. 2.2 Schéma štiepnej reakcie ${}^{235}\text{U}$

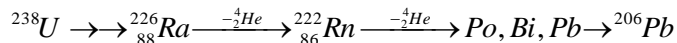
Vznikajúce neutróny opäť bombardujú jadrá uránu, reakcia reťazovito pokračuje. Ak dochádza k jej neobmedzenému rozvetveniu, nastáva explózia (princíp atómovej bomby). Usmernená štiepna reakcia ${}^{235}\text{U}$ sa využíva v jadrových reaktoroch. Usmerňovanie štiepnej reakcie je zložitým procesom, pri ktorom ide najmä o spomaľovanie (ťažká voda, grafit) a čiastočné pohlcovanie vznikajúcich neutrónov (kadmiové tyče, kyselina boritá).

Opačným dejom k štiepnym reakciám je **termonukleárna syntéza (jadrová fúzia)**. Takýto dej prebieha počas vývoja hviezd vo vesmíre (**nukleosyntéza**, pri teplotách miliónov K), je zdrojom energie aj nášho Slnka. Príkladom termonukleárnej reakcie môže byť vznik hélia syntézou vodíkových jadier (tzv. protón - protónový cyklus nukleosyntézy):



Pozn.: *Nebezpečenstvo rádioaktivity pre človeka:*

- *obrovská uvoľnená energia pri jadrovom výbuchu (spôsobuje deštrukciu)*
- *priame ožiarenie*
- *prítomnosť rádionuklidov v životnom prostredí - ich usadzovanie v kostiach, orgánoch. (Rádium má tendenciu usadzovať sa v nerastnom skelete kostí. Nebezpečnejšie je plutónium, ktoré sa viaže v osteoidnej matrici, odtiaľ ovplyvňuje kostnú dreň a vyvoláva poruchy krvotvorby, kostné nádory). Najbežnejším rádionuklidom v životnom prostredí je ${}^{222}\text{Rn}$ ($T_{1/2}=3,82$ dňa), vzniká rozpadom ${}^{226}\text{Ra}$ ($T_{1/2}=3,64$ dňa), ktoré je bežne prítomné v horninách. Rádioaktívnou premenou ${}^{222}\text{Rn}$ vznikajú rádionuklidy *Po, Bi, Pb*, ktoré sa v pobytových priestoroch zachytávajú na prach, pri vdychovaní sa usadzujú v pľúcach (po fajčení je to druhý najdôležitejší faktor spôsobujúci rakovinu pľúc).*



2.2 Elektrónový obal atómu

Elektrónový obal atómu je tvorený elektrónmi, ktorých počet sa rovná počtu protónov v jadre. Je nositeľom chemických vlastností atómu. Predstavy o stavbe elektrónového obalu sa postupne vyvíjali, až sa dospelo k súčasnej predstave založenej na princípoch **vlnovej (kvantovej) mechaniky**.

Základom pre súčasné predstavy bol **Rutherfordov model** atómu. Rutherford, bombardovaním hliníka rádioaktívnym žiarením α , zistil, že kladné častice – protóny sú sústredené v centre atómu na veľmi malom priestore a tiež je tam sústredená takmer všetka hmotnosť. Obal tvoria záporné častice – elektróny, pohybujúce sa okolo jadra v oveľa väčšom priestore. Tento model nazval planetárny, pretože sa predpokladalo, že elektróny

obiehajú okolo kladného jadra po kruhových dráhach ako planéty okolo Slnka, pričom príťažlivá elektrostatická sila medzi protónmi a elektrónmi je vyvážená odstredivou silou. Problém sa vyskytol po zistení, že elektróny obiehajúce okolo kladného jadra nespĺňajú prvý Newtonov zákon o priamom pohybe. Podľa zákonov klasickej fyziky by pri krúživom pohybe elektrón kontinuálne vyžaroval energiu a časom by musel splynúť s jadrom a to je v rozpore so skutočnosťou (obr. 2.3). Okrem toho experimentálne pozorovanie atómových spektier ukázalo, že tieto spektra sú čiarové, čo nepoukazuje na kontinuálne vyžarovanie, ale na nespojité vyžarovanie energie po kvantách.



Obr. 2.3 Nedostatok Rutherfordovho modelu - pohyb elektrónu po špirále „smrti“

Na základe týchto objavov vyslovil novú teóriu stavby elektrónového obalu **Niels Bohr** (1913). Bohr súhlasil, že kladný náboj a hmotnosť sú umiestnené v malom jadre atómu a elektróny sa pohybujú po kruhových dráhach. Na rozdiel od Rutherforda však do svojej predstavy zahrnul ***Planckovu kvantovú teóriu** a pomocou nej sa mu podarilo vysvetliť čiarové spektrum atómu vodíka.

Bohrova teória je založená na troch postulátoch, ktoré vtedajšia úroveň poznatkov nemohla exaktne podložiť, hoci ju mnohé experimenty podporovali. Pohyb elektrónu okolo jadra definoval týmito postulátmi s využitím Planckovho elementárneho kvanta energie:

$$E = h \cdot \nu \quad (2.3)$$

kde h - Planckova konštanta ($6,626069 \cdot 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$), ν - kmitočet (frekvencia).

Bohrove postuláty:

1. Elektrón sa môže v atóme bez zmeny energie (vyžarovania alebo prijímania energie) pohybovať len po určitých presne vymedzených kruhových dráhach, z ktorých každá predstavuje určitú energetickú hladinu, stacionárny stav:

$$2\pi \cdot r \cdot m \cdot v = n \cdot h \quad (2.4)$$

($n = 1, 2, 3, \dots$, r - polomer kruhovej dráhy elektrónu, m - hmotnosť elektrónu, v - rýchlosť elektrónu)

2. Ak elektrón prechádza z jednej energetickej hladiny do inej, vyžaruje alebo prijíma energiu po kvantách:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h \cdot \nu \quad (2.5)$$

3. Kmitočet elektromagnetického žiarenia vysielaného atómom závisí len od rozdielu energií stavu pred vyžiarovaním vlnenia a po ňom. Z toho vyplýva, že každý atóm môže vyžarovať len určité spektrá, ktoré sú preň charakteristické.

Zjednodušené vysvetlenie Planckovej kvantovej teórie: Svetlo, všeobecne elektromagnetické žiarenie je zároveň vlnením a zároveň prúdom častíc, **fotónov (vlnovo-korpuskulárny dualizmus). Pozerať na svetlo ako na vlnenie má zmysel pri vysvetľovaní ohybu – difrakcie a skladania – interferencie lúčov. Pri vysvetľovaní vzájomného pôsobenia medzi svetlom a atómami – teda absorpcie a emisie žiarenia, treba považovať svetlo za prúd fotónov. Energii fotónu t. j. **elementárne kvantum energie** E vyjadril Planck ako $E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$, kde h – Planckova konštanta ($6,626069 \cdot 10^{-34}$ J.s), ν – kmitočet (frekvencia), c – rýchlosť svetla, λ – vlnová dĺžka. Zo vzťahu vyplýva, že energia fotónu je priamo úmerná frekvencii a nepriamo úmerná vlnovej dĺžke. Podľa Plancka vibrujúci atóm môže prijímať a odovzdávať len určité hodnoty energie, pre ktoré platí, že sú násobkom minimálneho kvanta $h \nu$.*

$$E = n \cdot h \cdot \nu \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad n - \text{kvantové číslo}$$

Z porovnania Einsteinovho vzťahu a Planckovho vzťahu môžeme vyjadriť hmotnosť fotónu:

$$mc^2 = h \cdot \frac{c}{\lambda} \Rightarrow m = \frac{h}{c \cdot \lambda}$$

Bohrova teória však nevedela vysvetliť jemnú štruktúru spektrálnych čiar vodíkového atómu, pretože obsahovala v sebe **protirečenie medzi pohľadom na elektrón**

ako na časticu, ktorá sa riadi zákonmi klasickej mechaniky (podobne ako „veľké telesá“) a súčasným využitím kvantovej teórie.

Spomínané protirečenie odstránil Luis de Broglie (1924), ktorý vyslovil názor, že pohyb mikročastíc je zákonite spojený s vlnením. Položil základy **vlnovej (kvantovej) mechaniky**, pomocou ktorej sa podarilo vyriešiť stavbu elektrónového obalu v súlade s experimentálnymi pozorovaniami.

Podľa vlnovej mechaniky sú medzi mikročasticami a makročasticami predovšetkým tieto fyzikálne odlišnosti, znemožňujúce využitie klasickej mechaniky pre opísanie ich pohybu:

a) **kvantovanie energie** – kým energia makroobjektov môže pri ich pohybe nadobúdať ľubovoľné hodnoty – môže sa meniť spojite (kontinuálne), mikročastice môžu nadobúdať len určité hodnoty energií, medzi ktorými sú oblasti "zakázaných hodnôt energií". Mikročastica môže meniť svoju energiu len získaním alebo uvoľnením takého množstva energie, ktoré zodpovedá práve rozdielu dovolených energetických hladín. Energia sa nemení spojite, ale diskkrétne, po určitých kvantách.

b) **vlnovo-korpuskulárny, t. j. duálny charakter** – napr. elektrón (podobne ako fotón) má aj vlastnosti vlnenia aj vlastnosti častice. Vlnovú dĺžku λ vlny spojenej s pohybom elektrónu možno vyjadriť:

$$\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v} \quad (2.6)$$

Uvedený vzťah vychádza z porovnania Einsteinovho a Planckovho vzťahu pre energiu $mc^2 = h \cdot \frac{c}{\lambda}$, ktorý aplikujeme na elektrón:

$$m_e \cdot v^2 = h \cdot \frac{v}{\lambda} \quad (2.7)$$

kde m_e – pokojová hmotnosť elektrónu, v – rýchlosť elektrónu.

c) **fyzikálne veličiny, ktoré charakterizujú stav danej častice, nemožno určovať s ľubovoľnou presnosťou – tzv. Heisenbergov princíp neurčitosti**: elektrón má principiálne obmedzenú presnosť súčasného určenia jeho polohy a rýchlosti, čím presnejšie určíme polohu, tým menej presne určíme rýchlosť a naopak.

Matematicky to môžeme vyjadriť Heisenbergovými vzťahmi neurčitosti, ktoré hovoria, že súčin neurčitostí každej dvojice dynamicky premenných veličín, ktorý má rozmer Planckovej konštanty h , nemôže byť menší než Planckova konštanta. (Např. $\Delta p_x \cdot \Delta x \geq h$, kde Δp_x je neurčitosť v stanovení hybnosti a Δx neurčitosť v stanovení polohy elektrónu.) Môžeme teda hovoriť len o pravdepodobnosti, s ktorou sa elektrón nachádza

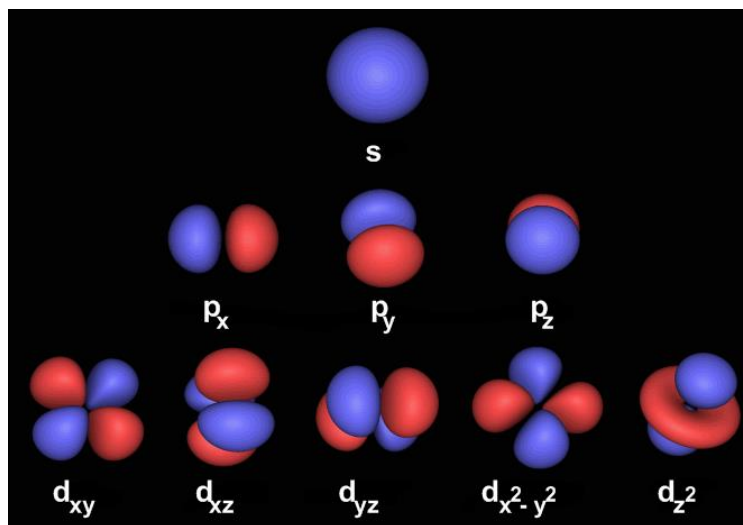
v určitom objeme. **Orbitál** ohraničuje priestor, v ktorom sa s najväčšou pravdepodobnosťou elektrón nachádza.

Skutočnosť, že mikročastice sa za určitých podmienok správajú ako vlnenie viedla Schrödingera k tomu, aby použil na opis pohybu elektrónu v atóme vodíka **všeobecnú vlnovú rovnicu**. Keďže atóm je uzavretý systém, pripodobnil pohyb elektrónu trojrozmernej stojatej vlny so súradnicami x, y, z . Upravená všeobecná vlnová rovnica - Schrödingerova rovnica je základnou rovnicou kvantovej mechaniky, ktorá predstavuje všeobecnú formu kinetickej a potenciálnej energie systému. Riešením Schrödingerovej rovnice je **vlnová funkcia ψ** . Táto vlnová funkcia predstavuje vyhovujúce riešenie v prípadoch, keď v matematickom vzťahu, ktorý ju charakterizuje, veličiny n, l, m_l (tzv. kvantové čísla) majú celočíselné hodnoty. Orbitály sú vlastne vlnové funkcie ψ , ktoré sú vyhovujúcim riešením Schrödingerovej rovnice.

2.2.1 Kvantové čísla

Stav elektrónu v orbitáli je charakterizovaný **kvantovými číslami n, l, m_l** . Kvôli úplnému opisu stavu elektrónu pridávame ešte štvrté kvantové číslo m_s .

- **n – hlavné kvantové číslo** definuje diskrétné energetické stavy elektrónu v okolí jadra a udáva príslušnosť orbitálu k určitej kvantovej sfére (hladine). Teoreticky môže nadobúdať hodnoty $1 - \infty$. Pre atóm v základnom stave nadobúda hodnoty od 1 po 7: $n = 1$ (sféra *K*), $n = 2$ (sféra *L*), $n = 3$ (*M*), $n = 4$ (*N*), $n = 5$ (*O*), $n = 6$ (*P*), $n = 7$ (*Q*)
- **l – vedľajšie kvantové číslo** vyjadruje energetické odchýlky elektrónu v rámci kvantovej sféry definovanej hlavným kvantovým číslom, ktoré vznikajú v dôsledku vzájomného ovplyvňovania sa elektrických polí jednotlivých elektrónov v atóme (l vlastne vyjadruje tvar orbitálu). Vedľajšie kvantové číslo l môže nadobúdať hodnoty od 0 až po $n-1$. Pre rozdielne vedľajšie kvantové čísla $l = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ sú orbitály nazvané *s, p, d, f, g, h,...* Ak sú atómy v základnom stave, l nadobúda hodnoty 0, 1, 2, 3 (tab. 2.3, obr. 2.4)
- **m_l – magnetické kvantové číslo** charakterizuje štiepenie energetických hladín vo vonkajšom magnetickom poli. Orbitály s rovnakým l a odlišným m_l majú rôznu orientáciu v priestore (obr. 2.4). Magnetické kvantové číslo nadobúda hodnoty $-l, \dots, 0, \dots, +l$ (tab. 2.4).



Obr. 2.4 Schéma symetrie orbitálov s , p , d .

Tab. 2.3 Prehľad orbitálov podľa hodnoty vedľajšieho kvantového čísla l

Hodnota l	Názov orbitálu	Tvar orbitálu
0	s orbitál	guľový tvar
1	p orbitál	priestorová osmička
2	d orbitál	priestorový štvorlístok alebo priestorová osmička s prstencom
3	f orbitál	zložitý

Tab. 2.4 Hodnoty magnetického kvantového čísla m_l pre orbitály s , p , d , f

Hodnota l	Názov orbitálu	Hodnoty m_l	Počet orbitálov	Počet elektrónov
0	s orbitál,	0	1	2
1	p orbitál	-1, 0, 1	3	6
2	d orbitál	-2, -1, 0, 1, 2	5	10
3	f orbitál	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7	14

- m_s – *spinové kvantové číslo* vyjadruje vnútorný moment hybnosti a vnútorný magnetický moment častice (zjednodušene možno povedať, že udáva smer rotácie elektrónu): $m_s = \pm 1/2$.

Na jednom orbitále môžu byť najviac dva elektróny a to s opačným spinom.

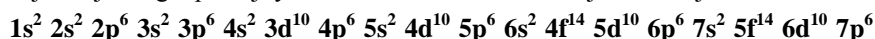
Uvedené štyri kvantové čísla úplne opisujú stav elektrónu a obsah jeho energie.

Pozn.: Hodnota hlavného kvantového čísla n sa uvádza pred názvom orbitálu, počet elektrónov sa píše vpravo hore od názvu orbitálu (napr. zápis $1s^2$ znamená, že ide o s orbitál na prvej kvantovej sfére a obsahuje 2 elektróny)

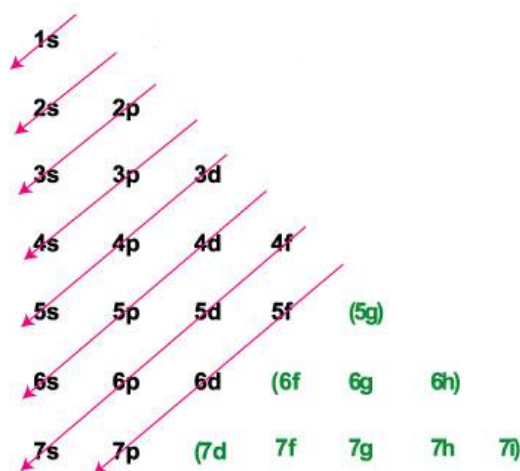
2.2.2 Pravidlá výstavby elektrónového obalu atómov

Elektrónová štruktúra atómov nie je náhodná, ale vyplýva z určitých zákonitostí, ktoré sa súborne nazývajú *výstavbový princíp*. Tento princíp spočíva v nasledujúcich pravidlách:

- Orbitály sa obsadzujú elektrónmi podľa *pravidla minimálnej energie*, t. j. od najnižšej energie po najvyššiu. Poradie obsadzovania je nasledujúce:



Názornejšie môžeme poradie obsadzovania posúdiť z obr. 2.5:



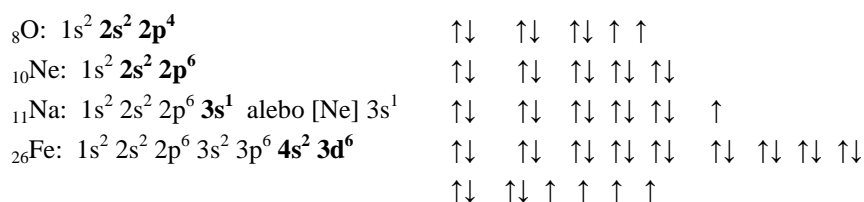
Obr. 2.5 Diagonálne znázornenie výstavbového princípu obsadzovania orbitálov elektrónmi: orbitály sa obsadzujú v smere šípok, energia rastie od orbitálu $1s$ po orbitál $7p$. (Orbitály znázornené zelenou farbou sú k dispozícii, ale sa nezapĺňajú, ak sú atómy v základnom stave)

- **Hundovo pravidlo (pravidlo maximálnej multiplicity)** – orbitály s rovnakou energiou (tzv. degenerované orbitály) sa obsadzujú tak, aby mali maximálny počet nespárených elektrónov – sú to orbitály s rovnakým n a l , líšiac sa m_l (napr. 2p – sú to tri orbitály $p_x, p_y, p_z, m_l = -1, 0, 1$)

Elektróny vo viacelektrónovom systéme musia tiež vyhovovať **Pauliho vylučovaciemu princípu**, podľa ktorého v elektrónovom obale určitého atómu nemôžu byť dva elektróny, ktoré majú všetky štyri kvantové čísla rovnaké. Ak majú n, l, m_l rovnaké, znamená to, že sa nachádzajú na jednom orbitále a musia sa líšiť spinom (tvoria elektrónový pár).

Zápis elektrónovej konfigurácie prvkov

Aby sme mohli určiť elektrónovú konfiguráciu prvku, potrebujeme poznať jeho postavenie v periodickej sústave prvkov (podrobnejšie 3. kap.) a pravidlá o obsadzovaní orbitálov elektrónmi. Elektrónová konfigurácia sa okrem zápisu poradía orbitálov (ako na obr. 2.5) zvykne názorne zobrazovať aj pomocou šípok - každý elektrón je znázornený šípkou, smer šípky znázorňuje spin elektrónu. Uvedieme niekoľko príkladov zápisu elektrónovej konfigurácie prvkov:



Elektróny, ktoré sa nachádzajú na orbitáloch najvzdialenejších od jadra, sa nazývajú **valenčné elektróny** a príslušné orbitály **valenčné orbitály** (v uvedených konfiguráciách sú hrubo vyznačené). Sú to elektróny, ktoré sa zúčastňujú na tvorbe chemických väzieb.

3. PERIODICKÁ SÚSTAVA PRVKOV

Začiatkom 19. storočia boli už známe rôzne chemické prvky ale, nebola jasná podstata podobnosti alebo odlišnosti ich chemických vlastností. Viacerí vedci sa v tomto období pokúšali usporiadať prvky podľa rastúcich atómových hmotností. Neboli však urobené žiadne závery, na základe ktorých by sa dali posúdiť vzťahy a súvislosti medzi prvkami.

Otázku klasifikácie chemických prvkov s konečnou platnosťou vyriešil **D. I. Mendelejev**, ktorý bol presvedčený, že medzi nimi existuje zákonitá súvislosť, ktorá ich spája do jednej sústavy a atómová hmotnosť je základnou vlastnosťou, ktorá je vyjadrením tejto súvislosti. 63 vtedy existujúcich prvkov usporiadal podľa rastúcej atómovej hmotnosti do tzv. **prírodného radu prvkov**, ktorý rozdelil na úseky - **periódy**, po ktorých sa opakovali prvky s podobnými vlastnosťami. Neskôr periódy usporiadal pod seba do tabuľkovej formy.

V r. 1869 sformuloval Mendelejev **periodický zákon**: „Vlastnosti prvkov periodicky závisia od atómovej hmotnosti.“ Po získaní poznatkov o vnútornej stavbe atómov bol tento zákon preformulovaný do dnešnej podoby: „**Vlastnosti prvkov sú periodickou funkciou ich protónových čísiel**“. Táto periodicitu je priamo podmienená periodicitou vo výstavbe elektrónových obalov.

3.1 Mendelejevova periodická sústava prvkov v dnešnej podobe

Prvky v periodickej sústave sú usporiadané do **7 horizontálnych periód** a **8 vertikálnych skupín** (každá vertikálna skupina sa delí na A a B podskupinu), obr. 3.1.

Periód

Prvky v danej perióde majú rôzny počet valenčných elektrónov, ale v rovnakej valenčnej vrstve, t. j. ich maximálna hodnota hlavného kvantového čísla n je rovnaká (číslo periódy udáva, na koľkých kvantových sférach sú umiestnené elektróny určitého prvku).

Prehľad periód:

1. Tvorí ju **2 prvky** - vodík ($H 1s^1$) a hélium ($He 1s^2$). Počet prvkov v 1. perióde je daný maximálnym počtom elektrónov, ktoré môžu byť na kvantovej sfére s $n = 1$ (pozri obr. 2.5).

2. Obsahuje **8 prvkov** (Li - Ne), jej budovanie súvisí s obsadzovaním druhej kvantovej sféry ($n = 2$) elektrónmi. Počet prvkov v tejto perióde (8) vyplýva z maximálneho počtu elektrónov na jednom s ($2s^2$) a troch p orbitáloch ($2p^6$).
3. Obsahuje **8 prvkov** (Na - Ar). Ich počet súvisí s obsadzovaním orbitálov $3s^2$ a $3p^6$ elektrónmi.
4. Tvorí ju **18 prvkov**. V súlade s pravidlom minimálnej energie (obr. 2.5) sa najprv obsadí elektrónmi orbitál 4s (K, Ca), potom orbitály 3d (10 prvkov Sc - Zn) a nakoniec orbitály 4p (6 prvkov Ga - Kr).
5. Tvorí ju tiež **18 prvkov**. V súlade s pravidlom minimálnej energie (obr. 2.5) sa najprv obsadí elektrónmi orbitál 5s (Rb, Sr), potom orbitály 4d (10 prvkov Y - Cd) a nakoniec orbitály 5p (6 prvkov In - Xe).
6. Obsahuje **32 prvkov**. Najprv sa obsadí elektrónmi orbitál 6s (Cs, Ba), potom orbitál $5d^1$ (La). Ďalej nasleduje obsadzovanie 4f orbitálov (14 prvkov - lantanoidov, Ce - Lu, sú uvedené v dolnej časti periodickej tabuľky). Potom sa postupne obsadia orbitály $5d^{2-10}$ (9 prvkov Hf -Hg) a na koniec orbitály 6p (6 prvkov, Tl - Rn), obr. 2.5.
7. Posledná perióda obsahuje **32 prvkov**. Bola ukončená objavom prvku 117 v roku 2010. Je analogická 6. perióde: najprv sa obsadí elektrónmi orbitál 7s (Fr, Ra), potom orbitál $6d^1$ (Ac). Ďalej nasleduje obsadzovanie 5f orbitálov (14 prvkov - aktinoidov, Th - Lr, sú uvedené v dolnej časti periodickej tabuľky). Potom sa postupne obsadia orbitály $5d^{2-10}$ (9 prvkov) a na koniec orbitály 6p (6 prvkov). Prvky s protónovým číslom $Z > 92$ sa prirodzene v prírode nenachádzajú, boli pripravené jadrovými reakciami.

Prvky, pri ktorých sa elektrónmi zaplňajú vonkajšie *ns*-orbitály sa nazývajú **s-prvky**, ktoré zaplňajú vonkajšie *np*-orbitály sa nazývajú **p-prvky** - spoločne sa označujú ako **neprechodné prvky**.

Prvky, ktorým pribúdajú elektróny na $n-1$ d-orbitáloch sa označujú ako **d-prvky** alebo **prechodné prvky**.

Pre lantanoidy a aktinoidy je charakteristické postupné zaplňanie $n-2$ f-orbitálov a preto sa označujú ako **f-prvky** alebo **vnútorne prechodné prvky**.

Skupiny

Každá z 8 skupín periodickej sústavy prvkov sa delí na **hlavnú (A)** a **vedľajšiu (B) podskupinu**. Hlavné podskupiny sú tvorené neprechodnými prvkami, vedľajšie podskupiny sú tvorené prechodnými prvkami.

Prvky, ktoré sa nachádzajú v spoločnej podskupine, majú rovnakú stavbu valenčnej sféry, odlišujú sa počtom ostatných kvantových sfér (teda maximálnym hlavným kvantovým číslom n). Sú to tzv. *analogické prvky* s podobnými chemickými vlastnosťami. Z umiestnenia prvkov hlavných podskupín (t. j. podľa čísla periódy a podskupiny) možno priamo určiť ich elektrónovú konfiguráciu. Pri týchto prvkoch platí, že číslo podskupiny udáva počet ich valenčných elektrónov, a teda aj maximálny počet elektrónov, ktoré sa môžu zúčastniť na tvorbe chemickej väzby.

Zaužívané názvy niektorých podskupín:

- IA - *alkalické kovy*
 - IIA - *kovy alkalických zemín*
 - VIIIA - *vzácne plyny*
 - VIIIB - tzv. triády - *triáda Fe*
- *ľahké platinové kovy*
- *ťažké platinové kovy*

Prehľad všetkých v súčasnosti známych chemických prvkov je uvedený v tab. 3.1.

Tab. 3.1 Prehľad všetkých v súčasnosti známych chemických prvkov: prvky označené * nemajú stabilné izotopy, ▲ – prvky prirodzene prítomné v prírode (vo vesmíre), ▲ - syntetické prvky

Protónové číslo	Názov v slovenčine	Názov v angličtine	Názov v latinčine	Symbol prvku	Stredná relatívna atómová hmotnosť
1	vodík	hydrogen	hydrogenium	H	1,0079
2	hélium	helium	helium	He	4,0026
3	lítium	lithium	lithium	Li	6,941
4	berýlium	beryllium	beryllium	Be	9,0122
5	bór	boron	borum	B	10,811
6	uhlík	carbon	carboneum	C	12,011
7	dušík	nitrogen	nitrogenium	N	14,0069
8	kyslík	oxygen	oxygenium	O	15,999
9	fluór	fluorine	florum	F	18,998
10	neón	neon	neon	Ne	20,180
11	sodík	sodium	natrium	Na	22,990
12	horčík	magnesium	magnesium	Mg	24,305

13	hliník	aluminium	aluminium	Al	26,982
14	kremík	silicon	silicium	Si	28,086
15	fosfor	phosphorus	phosphorus	P	30,974
16	síra	sulphur	sulphur	S	32,066
17	chlór	chlorine	chlorum	Cl	35,453
18	argón	argon	argon	Ar	39,948
19	draslík	potassium	kalium	K	39,098
20	vápnik	calcium	calcium	Ca	40,078
21	skandium	scandium	scandium	Sc	87,620
22	títán	titanium	titanium	Ti	47,867
23	vanád	vanadium	vanadium	V	50,942
24	chróm	chromium	chromium	Cr	51,996
25	mangán	manganese	manganum	Mn	54,938
26	železo	iron	ferrum	Fe	55,845
27	kobalt	cobalt	cobaltum	Co	58,933
28	nikel	nickel	niccolum	Ni	58,693
29	meď	copper	cuprum	Cu	63,546
30	zinok	zinc	zincum	Zn	65,390
31	gálium	gallium	gallium	Ga	69,723
32	germánium	germanium	germanium	Ge	72,610
33	arzén	arsenic	arsenicum	As	74,922
34	selén	selenium	selenium	Se	78,960
35	bróm	bromine	bromum	Br	79,904
36	kryptón	krypton	krypton	Kr	83,800
37	rubídium	rubidium	rubidium	Rb	85,468
38	stroncium	strontium	strontium	Sr	87,620
39	ytrium	yttrium	yttrium	Y	88,906
40	zirkónium	zirconium	zirconium	Zr	91,224
41	niób	niobium	niobium	Nb	92,906
42	molybdén	molybdaenum	molybdenum	Mo	95,940
43	technécium*	technetium	technetium	Tc	98,906
44	ruténium	ruthenium	ruthenium	Ru	101,07
45	ródium	rhodium	rhodium	Rh	102,91
46	paládium	palladium	palladium	Pd	106,42

47	striebro	silver	argentum	Ag	107,87
48	kadmium	cadmium	cadmium	Cd	112,41
49	indium	indium	indium	In	114,82
50	cín	tin	stannum	Sn	118,71
51	antimón	antimony	stibium	Sb	121,76
52	telúr	tellurium	tellurium	Te	127,60
53	jód	iodine	iodium	I	126,91
54	xenón	xenon	xenon	Xe	131,29
55	céziium	cesium	caesium	Cs	132,91
56	bárium	barium	baryum	Ba	137,33
57	lantán	lanthanum	lanthanum	La	138,91
58	cér	cerium	cerium	Ce	140,12
59	prazeodým	praseodymium	praseodymium	Pr	140,91
60	neodým	neodymium	neodymium	Nd	144,24
61	prométium*	promethium	promethium	Pm	146,92
62	samárium	samarium	samarium	Sm	150,36
63	európiium	europium	europium	Eu	151,96
64	gadolíniium	gadolinium	gadolinium	Gd	157,25
65	terbium	terbium	terbium	Tb	158,93
66	dyspróziium	dysprosium	dysprosium	Dy	162,50
67	holmium	holmium	holmium	Ho	164,93
68	erbium	erbium	erbium	Er	167,26
69	túliium	thulium	thulium	Tm	168,93
70	ytterbium	ytterbium	ytterbium	Yb	173,04
71	lutécium	lutetium	lutetium	Lu	174,97
72	hafnium	hafnium	hafnium	Hf	178,49
73	tantal	tantalum	tantalum	Ta	180,95
74	wolfrám	wolframium	wolframium	W	183,84
75	rénium	rhenium	rhenium	Rh	186,21
76	osmium	osmium	osmium	Os	190,23
77	irídium	iridium	iridium	Ir	192,22
78	platína	platinum	platinum	Pt	195,08
79	zlato	gold	aurum	Au	196,97
80	ortuť	mercury	hydrargyrum	Hg	200,59

81	tárium	thallium	thallium	Tl	204,38
82	olovo	lead	plumbum	Pb	207,20
83	bizmut	bismuth	bismuthum	Bi	208,98
84	polónium*	polonium	polonium	Po	209
85	astát*	astatine	astatium	At	209,99
86	radón*	radon	radon	Rn	222,02
87	francium*	francium	francium	Fr	223,02
88	rádium*	radium	radium	Ra	226
89	aktínium*	actinium	actinium	Ac	227,03
90	tórium*	thorium	thorium	Th	232,04
91	protaktínium*	protactinium	protactinium	Pa	231,04
92	urán*	uranium	uranium	U	238,03
93	neptúnium*	neptunium	neptunium	Np	237,05
94	plutónium*	plutonium	plutonium	Pu	239,05
95	amerícium*	americium	americium	Am	241,06
96	curium*	curium	curium	Cm	244,06
97	berkélium*	berkelium	berkelium	Bk	249,08
98	kalifornium*	californium	californium	Cf	252,08
99	einsteinium*	einsteinium	einsteinium	Es	252,08
100	fermium*	fermium	fermium	Fm	257,10
101	mendelejevium*	mendelejevium	mendelejevium	Md	258,1
102	nobelium*	nobelium	nobelium	No	259,1
103	lawrencium*	lawrentium	lawrentium	Lr	262,11
104	rutherfordium*	rutherfordium	rutherfordium	Rf	261,11
105	dubnium*	dubnium	dubnium	Db	262,11
106	seaborgium*	seaborgium	seaborgium	Sg	263,12
107	bohrium*	bohrium	bohrium	Bh	262,12
108	hassium*	hassium	hassium	Hs	(269)
109	meitnerium*	meitnerium	meitnerium	Mt	(268)
110	darmstadtium*	darmstadtium	darmstadtium	Ds	(277)
111	roentgenium*	roentgenium	roentgenium	Rg	(281)
112	kopernícium*	copernicium	copernicium	Cn	(281)
113	ununtrium*	ununtrium	ununtrium	Uut	(286)
114	flerovium*	flerovium	flerovium	Fl	(289)

115	ununpentium*	ununpentium	ununpentium	Uup	(289)
116	livermorium*	livermorium	livermorium	Lv	(293)
117	ununseptium*	ununseptium	ununseptium	Uus	(294)
118	ununoctium*	ununoctium	ununoctium	Uuo	(294)

4. CHEMICKÉ VÄZBY

Väčšina atómov sa prirodzene nevyskytuje samostatne, ale má tendenciu sa spájať a viazať sa do väčších stabilnejších celkov (výnimkou sú atómy vzácnych plynov, ktoré majú 8 valenčných elektrónov). **Chemická väzba je druh stabilizačnej interakcie medzi mikročasticami (atómovými jadrami a elektrónmi) tvoriacimi molekulu, molekulový ión, alebo všeobecne chemickú látku.**

Chemickou väzbou sa vytvára nová látka - **zlúčenina**, ktorá má v porovnaní s pôvodnými látkami úplne odlišné vlastnosti. Výsledné vlastnosti zlúčeniny nie sú jednoduchým „zložením“ chemických vlastností jej zložiek (napr. sodík – reaktívny mäkký kov striebornej farby, chlór – jedovatý bledozelený plyn, NaCl – biela kryštalická látka slanej chuti). V procese tvorby chemickej väzby nastávajú zložité zmeny potenciálnej a kinetickej energie elektrónov. Nevyhnutnou podmienkou vzniku väzby je, aby novovzniknutá sústava mala nižšiu vnútornú energiu (bola energeticky stabilnejšia) v porovnaní s energiou voľných atómov.

Energia chemickej väzby (väzbová energia, disociačná energia chemickej väzby) vyjadruje pevnosť väzby medzi atómami (eV, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a je definovaná ako energia potrebná na rozštípenie danej väzby. Rovnaká energia sa uvoľní, keď daná väzba vzniká. Energie bežných chemických väzieb sa pohybujú v rozmedzí 150 – 1050 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Na základe podstaty väzby a mechanizmu jej vzniku rozoznávame:

- **kovalentnú** (jej špeciálnym prípadom je **donorno - akceptorná** väzba),
- **iónovú**,
- **kovovú**.

K chemickým väzbám priradujeme medzimolekulové príťažlivé sily:

- Van der Walsove sily**,
- Vodíková väzba (väzba vodíkovými mostíkmi)**.

Chemické väzby delíme aj podľa ďalších znakov, napr.:

- podľa polarít (polárna a nepolárna),
- podľa nodálnej štruktúry (σ -väzba a π -väzba),
- podľa rozloženia (lokalizovaná a delokalizovaná),
- podľa nasýtenia elektrónmi (nasýtená a deficitná).

4.1 Kovalentná väzba

Podstatou tejto väzby je vytvorenie *spoločného – väzbového elektrónového páru*, na ktorý poskytne každý zúčastnený atóm jeden valenčný elektrón. Takáto väzba sa označuje ako *jednoduchá kovalentná väzba* (označuje sa čiarkou, napr. H – H, Cl – Cl). Ak každý zúčastnený atóm poskytne viac elektrónov (2 alebo 3), väzba je tvorená dvomi alebo tromi väzbovými elektrónovými párami, ide o *násobnú kovalentnú väzbu*.

Mechanizmus kovalentnej väzby sa vysvetľuje pomocou rôznych kvantovo-mechanických teórií, z ktorých najznámejšie sú *teória valenčných väzieb* a *teória molekulových orbitálov*.

Pozn.: S kovalentnou väzbou sa stretávame v látkach plynného, kvapalného aj tuhého skupenstva. Sú ňou viazané atómy v molekulách plynov (napr. H₂, O₂, CO₂), kvapalín (napr. voda, etanol, benzén), atómy v kryštáloch rôznych typov (napr. diamant, kremič - atómové kryštály, grafit - vrstevnaté kryštály, jód - molekulové kryštály).

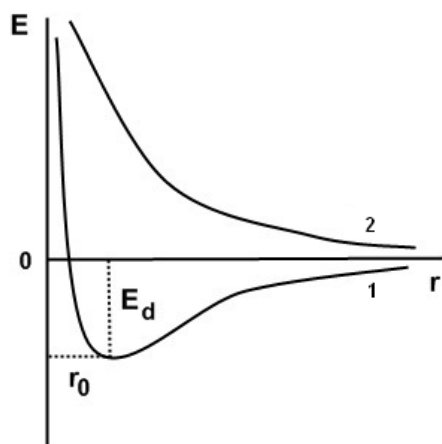
4.1.1 Teória valenčných väzieb

Teória valenčných väzieb vychádza z opisu molekuly jej približnou vlnovou funkciou Ψ , ktorá sa získa lineárnou kombináciou atómových konfiguračných funkcií. Kvantovo mechanický výpočet molekuly vodíka uskutočnili Heitler a London (1927), ktorí sa považujú za zakladateľov teórie valenčných väzieb.

Pri vzájomnom približovaní dvoch atómov vodíka, ktorých elektróny majú opačný spin (t. j. líšia sa hodnotou spinového kvantového čísla m_s), dochádza k postupnému prekryvaniu ich atómových orbitálov. Počas tohto približovania sa znižuje energia danej sústavy (obr. 4.1).

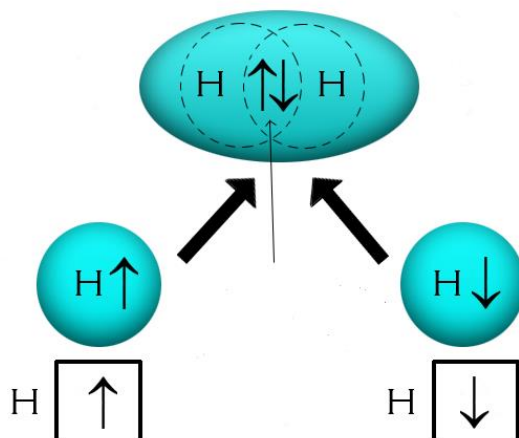
Moment, kedy energia klesne na minimum (E_d sa rovná disociačnej energii danej chemickej väzby), zodpovedá takému čiastočnému prekrytiu orbitálov, pri ktorom sú obidva elektróny rovnako priťahované k obidvom jadrom a pravdepodobnosť výskytu každého elektrónu v oblasti jedného i druhého jadra je úplne rovnaká (obr. 4.2).

Vtedy vzdialenosť medzi jadrami atómov r_0 zodpovedá dĺžke chemickej väzby. Ak by sa atómy priblížili k sebe ešte viac, budú prevládať medzi nimi odpudivé sily, energia sústavy bude rásť (obr. 4.1, krivka 1).



Obr. 4.1 Závislosť energie sústavy dvoch atómov od ich vzdialenosti. 1 – väzbová interakcia, 2 – neväzbová interakcia, E_d – disociačná energia väzby, r_0 – dĺžka chemickej väzby

Ak by elektróny približujúcich sa atómov mali rovnaký spin, energia sústavy bude stále rásť (obr. 4.1, krivka 2), budú prevládať odpudivé sily a nedôjde k čiastočnému prekryvaniu atómových orbitálov, väzba sa nevytvorí.



Obr. 4.2 Znážornenie čiastočného prekrytia atómových orbitálov pri vzniku molekuly H_2

Aby sme si mohli vysvetliť princíp kvantovomechanického výpočtu molekuly H_2 , predstavíme si sústavu dvoch atómov vodíka, ktorých jadrá označíme písmenami A a B a elektróny patriace týmto jadrám číslicami 1, 2. Okrem príťažlivých síl medzi jadrom A a elektrónom 1 a jadrom B a elektrónom 2 sa uplatňujú ešte príťažlivé sily medzi jadrom A a elektrónom 2, ako aj medzi jadrom B a elektrónom 1. Okrem toho tu pôsobia odpudivé

sily, a to medzi oboma elektrónmi a oboma jadrami. Najvýznamnejšie sily, rozhodujúce o vzniku molekuly, sú príťažlivé sily medzi jadrami a elektrónmi, ktoré zapríčiňujú úbytok energie pri približovaní atómov vodíka.

Heitler a London vychádzali pri svojich výpočtoch z izolovaných atómov vodíka a vlnovú funkciu molekuly vodíka vyjadrili ako súčin vlnových funkcií týchto atómov. Táto vlnová funkcia je určená vzťahom:

$$\Psi_1 = \psi_A(1)\psi_B(2) \quad (4.1)$$

kde ψ_A a ψ_B sú vlnové funkcie 1s – orbitálov jednotlivých atómov. Elektróny sú však fyzikálne nerozlíšiteľné, a preto môže rovnako dobre jadru A prináležať elektrón 2 a jadru B elektrón 1. Preto musí pre vodíkovú molekulu platiť tiež vlnová funkcia:

$$\Psi_2 = \psi_A(2)\psi_B(1) \quad (4.2)$$

ktorú získame z funkcie (4.1) zámenou obidvoch elektrónov. Vlnové funkcie ψ_1 a ψ_2 sú celkom rovnocenné a predstavujú riešenie vlnovej rovnice pre vodíkovú molekulu. Týmto riešením je aj lineárna kombinácia (Ψ) vlnových funkcií Ψ_1 a Ψ_2 , teda:

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 \quad (4.3)$$

kde c_1 , c_2 sú konštanty. Pre všeobecnú vlnovú funkciu molekuly zloženej z N atómov môžeme zovšeobecniť:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_i \psi_i \quad (4.4)$$

Základné princípy teórie valenčných väzieb môžeme zhrnúť nasledovne:

1. Kovalentnú väzbu tvoria dva valenčné elektróny s opačným (antiparalelným) spinom (t. j. tvorí ju spoločný väzbový elektrónový pár).
2. Pri vzniku kovalentnej väzby dochádza k prekrývaniu vlnových funkcií elektrónov (atómových orbitálov). V oblasti medzi jadrami sa zväčšuje elektrónová hustota, čoho dôsledkom je zmenšenie energie sústavy.
3. Kovalentná väzba má smerovú povahu, je orientovaná v smere maximálneho prekrytia atómových orbitálov interagujúcich atómov. Súvisí to s uhlovým rozložením prekrývajúcich sa atómových orbitálov. Pevnosť vzniknutej väzby závisí od stupňa prekrytia atómových orbitálov. R. S. Mulliken zaviedol ako kvantitatívnu mieru tohto stupňa tzv. integrál prekrývania S , ktorý je určený vzťahom:

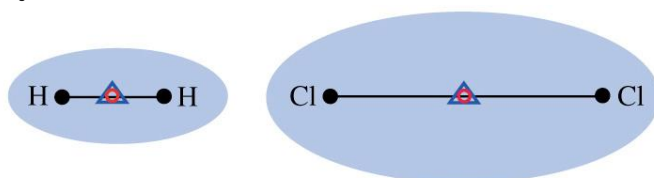
$$S = \int \Psi_A \Psi_B dV \quad (4.5)$$

kde Ψ_A a Ψ_B sú atómové funkcie (orbitály) atómov A a B , medzi ktorými vzniká väzba. Čím má S väčšiu hodnotu, tým je väzba pevnejšia.

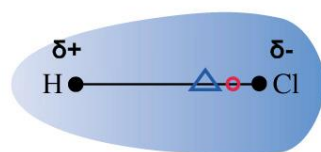
Polarita kovalentnej väzby

Ak kovalentná väzba spája dva rovnocenné atómy, ako je to napr. v molekulách H_2 , N_2 , Cl_2 , elektrónová hustota spoločného väzbového elektrónového páru je rovnomerne rozložená medzi jadrami zúčastnených atómov. Obidve jadrá rovnako priťahujú väzbový elektrónový pár a v takom prípade hovoríme o **nepolárnej kovalentnej väzbe** (obr. 4.3 (a)).

Ak sú kovalentnou väzbou spojené dva rôzne atómy, väzbový elektrónový pár nie je k nim priťahovaný rovnakou silou, ale posúva sa bližšie k tomu atómu, ktorý ho viacej priťahuje. Tým sa v okolí tohto atómu zvyšuje elektrónová hustota a preto tu vzniká čiastočne záporný náboj, kým v oblasti druhého atómu, kde sa hustota náboja znižuje prevláda náboj kladný. Väzba tohto druhu sa všeobecne označuje ako **polárna kovalentná väzba**.



(a) nepolárna kovalentná väzba



(b) polárna kovalentná väzba

- = jadro atómu
- △ = ťažisko kladného náboja
- = ťažisko záporného náboja

Obr. 4.3 Znárodnenie rozloženia elektrónovej hustoty pri nepolárnej (a) a polárnej (b) kovalentnej väzbe

V molekule HCl je napr. elektrónový pár posunutý k atómu chlóru, ktorý tak nadobúda zlomkový náboj záporný (obr. 4.3 (b)). Tento zlomkový náboj sa obvykle vyznačuje symbolom δ pred znamienkom príslušného náboja, napr. $H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$.

Schopnosť kovalentne viazaného atómu priťahovať elektrónový pár sa nazýva podľa Paulinga **elektronegativita** a obvykle sa označuje písmenom x . Pauling ukázal, že každému prvku možno prisúdiť určitú hodnotu x tak, že pre atómy dvoch ľubovoľných prvkov A a B približne platí:

$$\Delta x = x_A - x_B = 0,102\sqrt{\Delta_{A-B}} \quad (4.6)$$

Kde Δ_{A-B} je rozdiel medzi energiou jednoduchéj väzby $A-B$ a energiou tej istej väzby v prípade, že je čisto kovalentná (nepolárna); vyjadruje sa v $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tento rozdiel možno určiť pomocou experimentálne zistených energií E väzieb $A-B$, $A-A$ a $B-B$ podľa rovnice:

$$\Delta_{A-B} = E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A}E_{B-B}} \quad (4.7)$$

Najvyššie hodnoty elektronegativity dosahujú fluór (4), chlór (3), kyslík (3,5), dusík (3) a uhlík (2,5), najnižšie hodnoty elektronegativity majú alkalické kovy ($x < 1$) a kovy alkalických zemín napr. vápnik a stroncium (1), bárium (0,9). Pre vodík bola konvenčne zvolená hodnota $x = 2,1$.

Za hranicu medzi polárnou a nepolárnou kovalentnou väzbou sa pokladá rozdiel elektronegativít zúčastnených prvkov $\Delta x = 0,4$. Ak je $\Delta x < 0,4$, väzba sa pokladá za nepolárnu, pri $\Delta x > 0,4$ ide o polárnu väzbu. (V organických zlúčeninách sa za nepolárnu pokladá väzba $C-H$, ktorá má $\Delta x = 0,4$).

Ak je rozdiel elektronegativít zúčastnených atómov $\Delta x = 1,7$; väzba je na 50 % kovalentná a na 50 % iónová. Pri $\Delta x > 1,7$ je väzba prevažne iónová a konvenčne ju označujeme ako **iónovú väzbu** (pozri kap. 4.2).

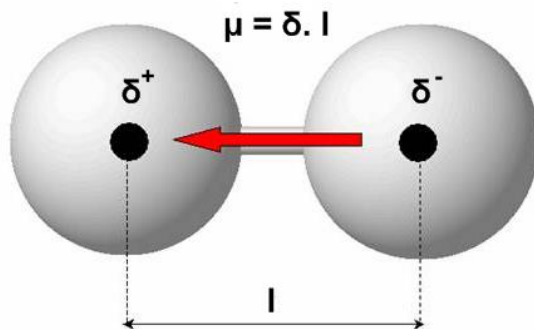
Posunom elektrónovej hustoty k elektronegatívnejšiemu atómu dochádza v rámci molekuly k oddeleniu ťažiska kladného a záporného náboja, vzniká **dipól**. Základnou charakteristikou dipólu je jeho dipólový moment μ :

$$\mu = \delta \cdot l \quad (4.8)$$

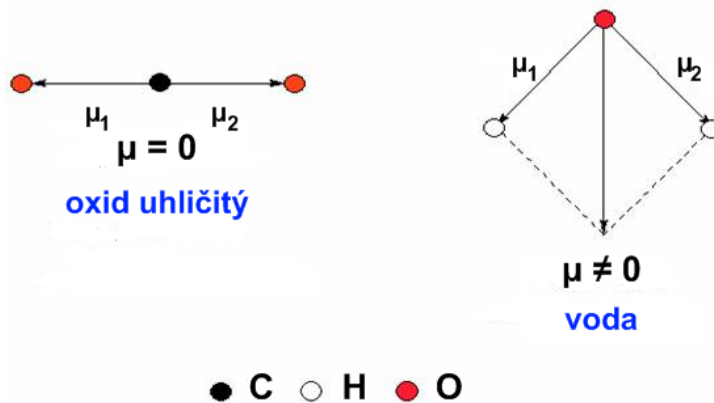
kde δ – absolútna hodnota čiastkového náboja a l – vzdialenosť medzi ťažiskami kladného a záporného náboja. Dipólový moment má charakter vektora, smeruje od záporného ku kladnému náboju (obr. 4.4).

Ak má molekula viac ako dva atómy a sú v nej aspoň dve polárne väzby, výsledný dipólový moment daný vektorovým súčtom čiastkových dipólových momentov závisí od štruktúry molekuly (napr. H_2O - usporiadanie atómov do trojuholníka, výsledný $\mu \neq 0$; CO_2 – atómy ležia na jednej priamke, výsledný $\mu = 0$), obr. 4.5.

Pozn.: Od veľkosti dipólového momentu závisia mnohé fyzikálne vlastnosti ako teplota varu, prchavosť, rozpustnosť vo vode alebo v nepolárnych rozpúšťadlách a pod.



Obr. 4.4 Znárodnenie dipólového momentu (μ) polárnej molekuly

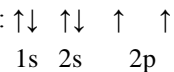


Obr. 4.5 Rozloženie čiastkových dipólových momentov a výsledný dipólový moment μ molekúl CO_2 a H_2O

Hybridizácia orbitálov

Experimentálne zistené údaje o štruktúre mnohých molekúl (napr. CH_4 , BF_3 , BeCl_2) sa nedajú vysvetliť vytvorením väzieb s použitím pôvodných atómových orbitálov s, p, d. Teória valenčných väzieb rieši tento problém zavedením predstavy o **hybridizácii atómových orbitálov**. Hybridné orbitály sú tvarovo odlišné od pôvodných orbitálov, z ktorých vznikli, a sú energeticky rovnocenné.

Napr. v molekule CH_4 uhlík „potrebuje“ na kovalentné väzby so 4 atómami vodíka 4 nespárené elektróny. Jeho konfigurácia v základnom stave je :

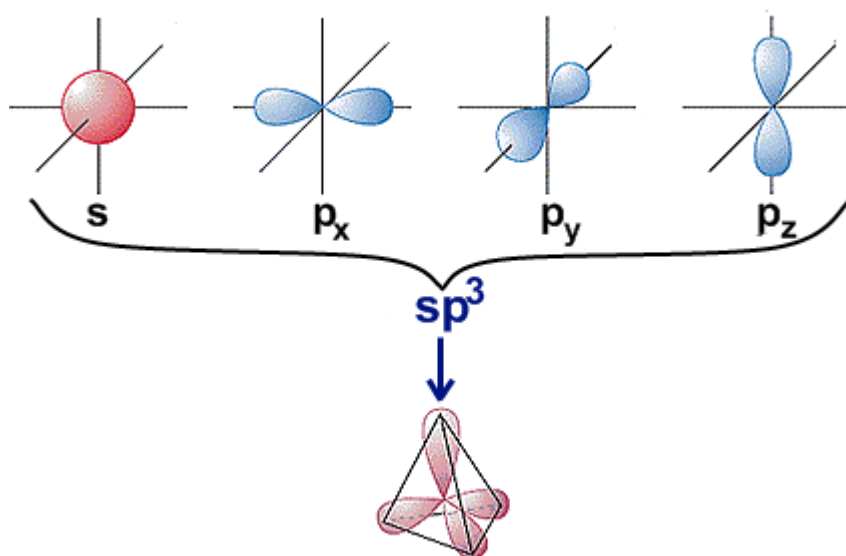


Po hybridizácii bude konfigurácia :

$$\uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$$

1s sp^3

t.j. z jedného s-orbitálu a troch p-orbitálov sa kombináciou vytvoria 4 hybridné orbitály sp^3 , ktoré smerujú do vrcholov tetraédra (obr. 4.6).



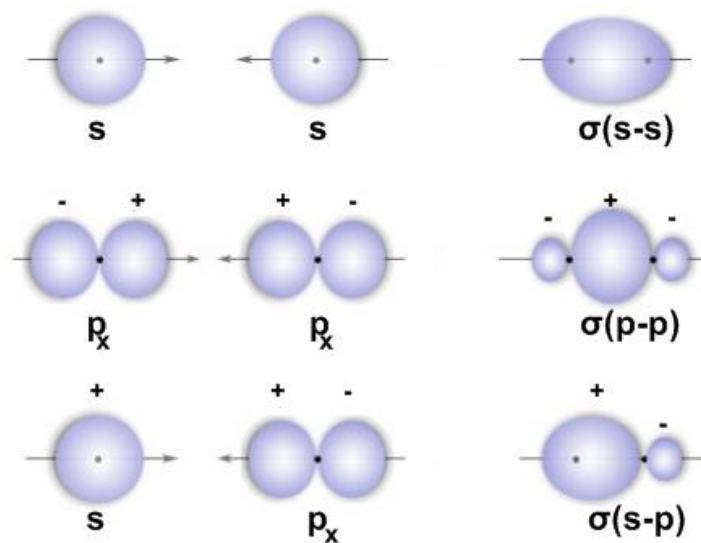
Obr. 4.6 Znárodnenie vzniku štyroch sp^3 hybridných orbitálov

Častým typom hybridizácie je aj hybridizácia sp^2 (napr. v molekule BF_3 vznikajú 3 hybridné orbitály, molekula má trojuholníkový tvar) a hybridizácia sp (napr. $BeCl_2$, vznikajú 2 hybridné orbitály, lineárny tvar molekuly).

Násobné kovalentné väzby

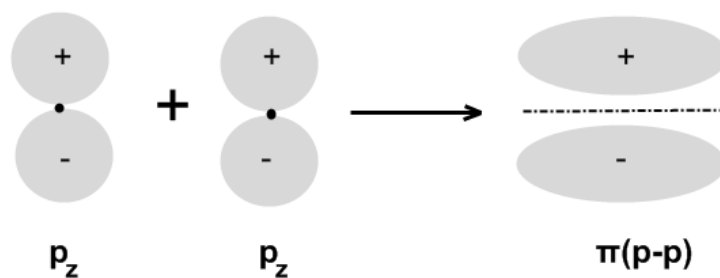
Ak je kovalentná väzba medzi atómami tvorená dvomi alebo tromi spoločnými elektrónovými pármami, hovoríme o **násobných dvojitých** alebo **trojitých väzbách**. Jednotlivé časti násobných väzieb sa kvalitatívne líšia. Rozlišujeme pri nich **σ väzbu**, ktorá vzniká prekryvaním orbitálov na spojnici medzi jadrami atómov (t. j. je rotačne symetrická okolo spojnice jadier) a **π väzbu**, ktorá vzniká prekryvaním mimo spojnice medzi jadrami (prekrývajú sa orbitály lokalizované kolmo na spojnicu jadier viažúcich sa atómov). σ väzba najčastejšie vzniká prekryvaním orbitálov s-s, s-p, p-p, d-d (obr. 4.7).

Dvojitá väzba je tvorená jednou σ väzbou a jednou π väzbou (v štruktúrnom vzorci ju vyjadrujeme dvomi vodorovnými čiarkami nad sebou \Rightarrow), trojitú väzbu vytvárajú jedna σ a dve π väzby (v štruktúrnom vzorci \equiv).



Obr. 4.7 Znárodnenie vzniku σ väzieb na spojnici medzi jadrami atómov

Väzba σ vzniká tiež prekryvaním s-orbitálov a p-orbitálov s hybridnými orbitálmi alebo prekryvaním hybridných orbitálov navzájom. Pri π väzbe sa obvykle prekryvajú dvojice orbitálov p-p, p-d, d-d (obr. 4.8).



Obr. 4.8 Znárodnenie vzniku π väzby prekryvaním dvoch orbitálov p_z lokalizovaných kolmo na spojnicu medzi jadrami atómov

4.1.2 Teória molekulových orbitálov

Teória molekulových orbitálov (**MO**) je ďalšia kvantovomechanická teória, ktorá vysvetľuje kovalentnú väzbu medzi atómami v molekulách. Táto teória na opis vlastností elektrónov vo viacatómových systémoch (molekulách, molekulových iónoch, kryštáloch)

používa vlnové funkcie, ktoré nazýva **molekulové orbitály**. Teória MO považuje molekulu za jediný celok (na rozdiel od teórie valenčných väzieb, podľa ktorej si atómy v molekule zachovávajú svoju individualitu). Molekulové orbitály sú viaccentrové - elektróny sa pohybujú v poli jadier všetkých atómov tvoriacich molekulu.

Vzhľadom na matematickú náročnosť presného opisu molekulových orbitálov sa využívajú určité aproximácie. Najčastejšie používanou aproximáciou je tzv. **metóda LCAO** (lineárna kombinácia atómových orbitálov). Podľa tejto metódy možno molekulový orbitál opísať lineárnou kombináciou atómových orbitálov (t. j. vlnových funkcií) zúčastňujúcich sa na tvorbe väzby.

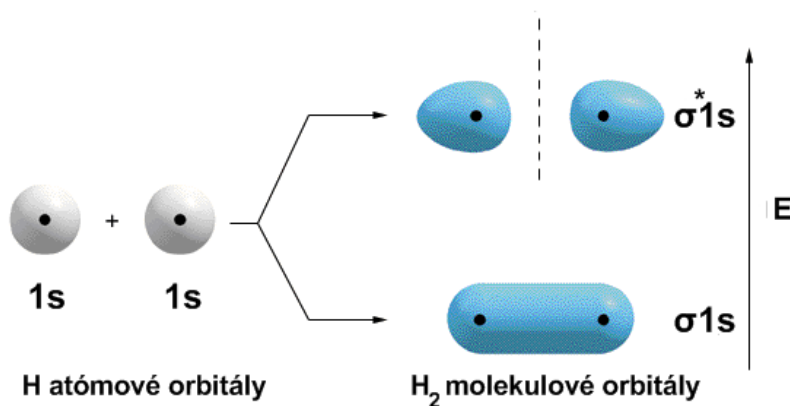
Možno ukázať, že atómové orbitály sa dajú efektívne kombinovať len vtedy, ak:

- majú rovnakú symetriu vzhľadom na spojnicu atómových jadier,
- môžu sa dostatočne prekrývať,
- zodpovedajú stavom blízkej energie.

Ak tieto podmienky nie sú splnené, príspevok atómových orbitálov na ich kombináciu je malý a získaný molekulový orbitál sa nebude význačnejšie zúčastňovať na väzbe.

Podľa metódy LCAO z dvoch atómových orbitálov vzniknú dva molekulové orbitály (obr. 4.9):

- väzbový molekulový orbitál** - orbitál s nižšou energiou v porovnaní s pôvodnými atómovými orbitálmi, charakterizovaný zvýšenou elektrónovou hustotou („obsahuje elektróny“),
- protiväzbový molekulový orbitál** - orbitál s vyššou energiou ako mali pôvodné atómové orbitály, charakterizovaný zníženou elektrónovou hustotou (označuje sa *).

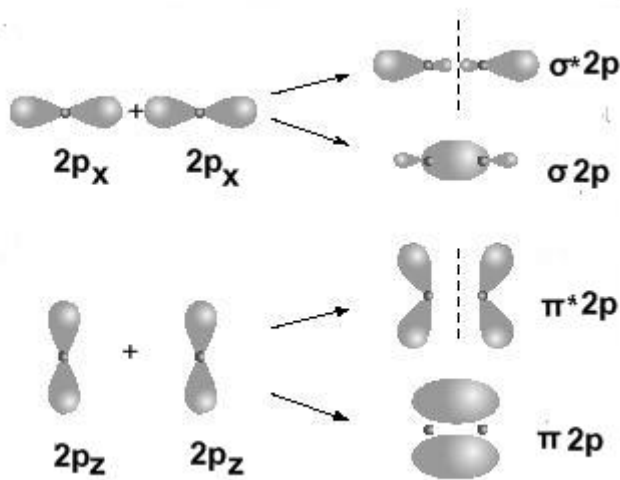


Obr. 4.9 Vznik väzbových a protiväzbových molekulových orbitálov podľa metódy LCAO na príklade molekuly vodíka

Podľa toho, či k nárastu elektrónovej hustoty dochádza na spojnici medzi jadrami atómov alebo mimo nej, teória MO rozlišuje σ a π molekulové orbitály (σ orbitály vznikajú čiastočným prekryvaním na spojnici medzi jadrami atómov a π prekryvaním mimo spojnice medzi jadrami - rovnako ako v teórii valenčných väzieb), obr. 4.10.

Pozn.: Molekulové orbitály, vytvorené z orbitálov 1s, majúce rotačnú symetriu vzhľadom na spojnicu obidvoch jadier, sa nazývajú σ – orbitály a označujú sa $\sigma 1s$ (väzbový) a $\sigma^ 1s$ (protiväzbový), obr. 4.9. Kombináciou dvoch atómových orbitálov 2s by vznikli obdobné molekulové orbitály $\sigma 2s$ a $\sigma^* 2s$, ktoré sú energeticky vyššie ako orbitály $\sigma 1s$ a $\sigma^* 1s$, keďže sa tvoria z atómových orbitálov vyššej energie.*

Zložitejšie pomery nastávajú pri tvorbe molekulových orbitálov kombináciou atómových orbitálov p. Vieme, že existujú tri ekvivalentné p-orbitály, a to p_x a p_y a p_z , osi ktorých zvierajú navzájom pravý uhol, pričom ich dve časti, oddelené uzlovou rovinou, majú opačné znamienka. Kombinácie atómových orbitálov $2p_x$ a $2p_z$ za vzniku príslušných molekulových orbitálov, sú znázornené na obr. 4.10. Ak zvolíme os x za spojnicu atómových jadier, potom kombináciou orbitálov $2p_x$, obdobne ako pri orbitáloch s, vznikajú molekulové orbitály symetrické vzhľadom na medzijadrovú spojnicu; tieto orbitály sa označujú $\sigma 2p$ a $\sigma^ 2p$. Kombináciou orbitálov $2p_z$ mimo spojnice medzi jadrami atómov vzniknú molekulové orbitály $\pi 2p$ a $\pi^* 2p$ (molekulové orbitály $\pi 2p$ a $\pi^* 2p$ sa využívajú napr. pri opise molekúl N_2 , O_2 , NO).*

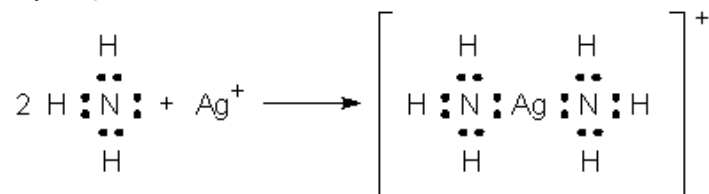


Obr. 4.10 Vznik MO kombináciou atómových orbitálov na spojnici medzi jadrami atómov ($\sigma 2p$ a $\sigma^* 2p$) a mimo nej ($\pi 2p$ a $\pi^* 2p$)

4.1.3 Koordinačná kovalentná väzba (donorno akceptorná väzba)

Zvláštnym prípadom kovalentnej väzby je koordinačná kovalentná väzba. Je to dvojelektrónová polárna kovalentná väzba, ktorej podstatou je podobne ako pri kovalentnej väzbe spoločný elektrónový pár. Na rozdiel od bežnej kovalentnej väzby však na jeho vytvorenie neposkytuje každý zúčastnený atóm 1 valenčný elektrón, ale jeden atóm poskytne prázdny orbitál (*akceptor*), druhý atóm celý elektrónový pár (*donor*). Akceptorom elektrónov je atóm, ktorý má vo svojej valenčnej sfére prázdne orbitály, ktoré poskytuje na vytvorenie koordinačnej väzby. Donorom je atóm, ktorý má na valenčnej sfére aspoň jeden *voľný elektrónový pár* (t. j. pár, ktorý nevyužíva na vytvorenie „klasickej“ kovalentnej väzby - napr. dusík v NH₃ využíva na tvorbu kovalentných väzieb s tromi atómami vodíka tri valenčné elektróny a ďalšie dva elektróny tvoria voľný elektrónový pár, ktorý môže poskytnúť na vytvorenie koordinačne kovalentnej väzby).

Zlúčeniny obsahujúce koordinačnú kovalentnú väzbu sa nazývajú *koordinačné (komplexné)* zlúčeniny (podobne katióny, anióny). Komplex je útvar pozostávajúci z *centrálneho atómu* a *ligandov*. Centrálnymi atómami bývajú najčastejšie katióny prechodných prvkov (napr. Fe, Ag, Cu, Co, Pt...), ktoré poskytujú prázdne valenčné orbitály - sú akceptormi elektrónových párov. V pozícii ligandov typicky bývajú neutrálne molekuly alebo anióny poskytujúce elektrónové páry, t. j. donory elektrónových párov (napr. NH₃, H₂O, F⁻, Cl⁻ ...). Ako typický príklad môže slúžiť komplexný diamminstrieborný kation, v ktorom je v pozícii centrálneho atómu Ag a v pozícii ligandov sú dve molekuly NH₃:



4.2 Iónová väzba

Iónová väzba je druh chemickej väzby, ktorá vzniká elektrostatickým priťahovaním opačne nabitých častíc – iónov (katiónov a aniónov) na základe coulombových zákonov. Podstatou iónovej väzby je teda elektrostatická príťažlivá sila medzi katiómom a aniónom.

Iónová väzba sa môže vytvoriť len medzi atómami, ktoré majú extrémne odlišné elektronegativity - ich rozdiel musí byť vyšší ako 1,7 ($\Delta x > 1,7$, pozri kap. 4.1.1). Pri vzájomnom priblížení a prekrytí valenčných orbitálov takýchto atómov veľký rozdiel elektronegativít spôsobí odtrhnutie najslabšie viazaného elektrónu (alebo elektrónov) z menej elektronegatívneho atómu a jeho (ich) pribratie do valenčnej sféry elektronegatívnejšieho atómu. Z atómu s nižšou elektronegativitou sa stáva kladný ión - **katión** (napr. $\text{Na} - 1e^- \rightarrow \text{Na}^+$), z atómu s vyššou elektronegativitou záporný ión - **anión** (napr. $\text{Cl} + 1e^- \rightarrow \text{Cl}^-$).

Kvantitatívnu mierou schopnosti atómu odovzdať elektrón, t. j. vytvoriť katión je **ionizačná energia**. Je to energia, ktorá je potrebná na odtrhnutie jedného elektrónu z nezlúčeného atómu v základnom stave. Vyjadruje sa v elektrónvoltoch eV (na jeden atóm) alebo v $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (predtým v $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Čím má atóm menšiu ionizačnú energiu, tým „ochotnejšie“ tvorí katión. Najnižšie ionizačné energie majú prvky z ľavej časti periodickej sústavy (podskupiny I.A, II.A), smerom zľava doprava ionizačné energie rastú (tab. 4.1).

Tab. 4.1 Prvé, druhé a tretie ionizačné energie I_1, I_2, I_3 [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] atómov chemických prvkov prvých troch periód periodickej sústavy

Atóm	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F
I_1	1312	2373	520	899	801	1086	1400	1314	1680
I_2	-	5248	7300	1757	2430	2350	2860	3390	3370
I_3	-	-	11808	14850	3660	4620	4580	5300	6050
Atóm	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
I_1	2080	495,9	738,1	577,9	786,3	1012	999,5	1251	1521
I_2	3950	4560	1450	1820	1580	1904	2250	2297	2666
I_3	6120	6900	7730	2750	3230	2910	3360	3820	3900

Pozn.: Hodnoty ionizačných energií možno experimentálne zistiť zo spektroskopických údajov alebo štúdiom nepružných zrážok plynných atómov s elektrónmi urýchlenými elektrickým poľom. Podľa toho, či sa uvažuje energia potrebná na odštiepenie jedného elektrónu z neutrálneho atómu alebo z jednomocného, dvojmocného atď. katiónu, hovorí sa o prvej, druhej, tretej atď. ionizačnej energii (tab. 4.1).

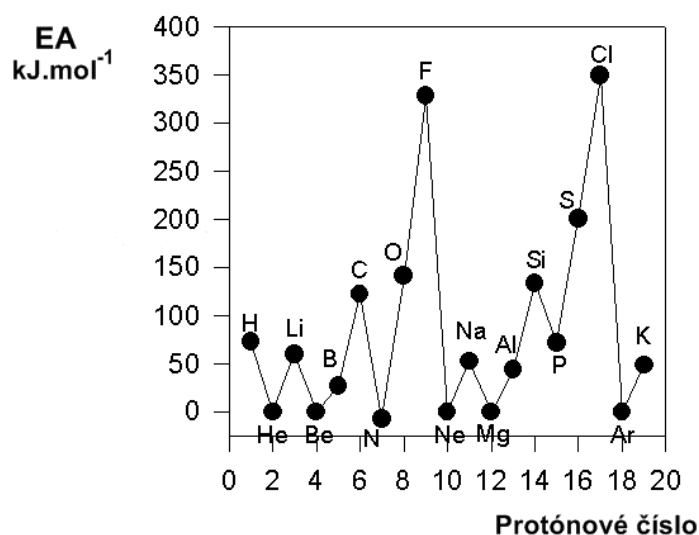
Kvantitatívnu mierou schopnosti prijať elektrón a vytvoriť anión je **elektrónová afinita**. Je to energia, ktorá sa uvoľní, keď atóm prijme jeden elektrón za vzniku aniónu

($X + e^- \rightarrow X^-$), udáva sa v eV alebo v $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Vysoké elektrónové afinity majú atómy prvkov v pravej časti periodickej sústavy (okrem vzácnych plynov VIII.A), obr. 4.11.

Na tvorbu iónovej väzby vplýva okrem ionizačnej energie a elektrónovej afinity ešte elektrostatická príťažlivosť medzi obidvoma iónmi. Elektrostatické príťažlivé sily znižujú potenciálnu energiu systému o hodnotu, pre ktorú z Coulombovho zákona vyplýva vzťah:

$$V = -\frac{N_A \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot l} \quad (4.9)$$

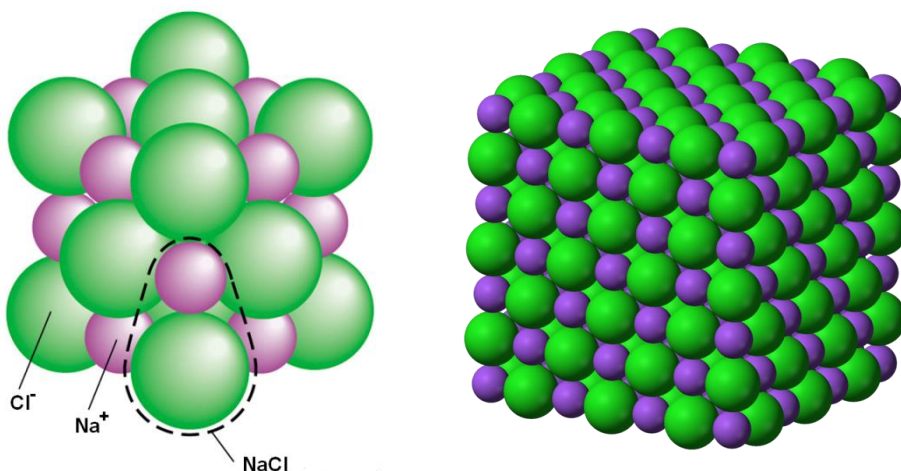
kde N_A je Avogadrova konštanta, z_1 a z_2 sú nábojové čísla iónov, e – elementárny náboj, ϵ_0 – permitivita vákua, l – medzijadrová vzdialenosť dvoch susedných iónov. Rovnica (4.9) určuje **energiu iónovej väzby** pre jeden mol iónových dvojíc v plynnom stave, za predpokladu, že na žiaden iónový pár nepôsobí iný iónový pár.



Obr. 4.11 Elektrónová afinita EA [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] v závislosti od protónového čísla atómov

Iónová väzba nemá smerovú povahu, pretože elektrické polia okolo katiónu a aniónu sú guľovo symetrické. Príťažlivosť medzi katiónom a aniónom preto v skutočnosti nekončí priľahovaním sa v rámci jedného páru ale vzniká štruktúra - **iónový kryštál** (obr. 4.12), v ktorom je každý ión zo všetkých strán obklopený opačne nabitými iónmi (väzbové príľahovanie zo všetkých strán). Pri tvorbe iónového kryštálu sa uvoľní ďalšia energia - tzv. **mriežková energia**, ktorá charakterizuje jeho stabilitu.

V ideálnom iónovom kryštáli si môžeme katióny a anióny predstaviť ako vzájomne sa dotýkajúce gule. Takýto ideálny kryštál je však len abstrakciou, pretože v skutočnosti neexistuje zlúčenina, v ktorej iónovosť väzby by bola 100%-ná (napr. typická iónová zlúčenina NaCl má 87 %-nú iónovosť). Príčina neexistencie 100 %-nej iónovej väzby je v tom, že u katiónov a aniónov vplyvom elektrických polí, ktoré okolo seba vytvárajú, dochádza k *deformácii* ich elektrónových obalov. Ak je deformácia veľká, dochádza k čiastočnému prekryvu interagujúcich valenčných orbitálov a väzba nadobúda čiastočne kovalentný polárny charakter.



Obr. 4.12 Znárodnenie rozmiestnenia katiónov a aniónov v iónovom kryštáli (na príklade NaCl)

Deformovateľnosť iónov závisí od veľkosti ich náboja, od ich objemu a od štruktúry valenčnej vrstvy. Anióny sú vo všeobecnosti viac deformovateľné ako katióny, pretože majú nadbytok elektrónov, ktoré sú slabšie priťahované k jadrú. Deformovateľnosť aniónov rastie s ich nábojom a s ich iónovým polomerom. Najľahšie deformovateľné katióny majú veľký iónový polomer a malý kladný náboj.

Pod **polarizačným účinkom** rozumieme schopnosť iónov deformovať elektrónový obal susedných iónov. Katión k sebe priťahuje valenčné orbitály aniónu a tým dochádza k jeho deformácii. Polarizačný účinok katiónu je tým väčší, čím je väčší jeho náboj a menší jeho polomer. Polarizačný účinok aniónu sa prejavuje odpudzovaním elektrónových obalov susedných katiónov. Rastie s jeho záporným nábojom a s poklesom iónového polomeru.

Pozn.: Iónová väzba je väzba typická pre soli, ktoré sú za bežných podmienok tuhé kryštalické látky, tavia sa pri vysokej teplote (napr. NaCl 801 °C), ich tavenina vedie elektrický prúd. Iónové zlúčeniny sa dobre rozpúšťajú vo vode a v polárnych rozpúšťadlách za vzniku elektricky vodivých roztokov – elektrolytov. Charakteristickou vlastnosťou iónových kryštálov je tiež ich krehkosť.

4.3 Kovová väzba

Kovy sú s výnimkou ortuti tuhé kryštalické látky s tesným usporiadaním stavebných častíc (v dôsledku čoho majú vysoké koordinačné číslo) a s typickými fyzikálnymi vlastnosťami - kovovým leskom, elektrickou a tepelnou vodivosťou, tvárnosťou, vysokou pevnosťou. Spomenuté vlastnosti vyplývajú z charakteru väzieb medzi atómami v kryštáloch kovov.

Z kryštálovej štruktúry kovov vyplýva, že atómy nemôžu byť navzájom viazané lokalizovanými dvojelektrónovými väzbami, lebo nemajú dostatočný počet valenčných elektrónov na ich vytvorenie. Napr. lítium kryštalizuje v kubickej priestorovo centrovanej mriežke, teda každý atóm lítia by potreboval 8 elektrónov na vytvorenie dvojelektrónových väzieb s každým najbližším atómom. Je zrejmé, že s jedným valenčným elektrónom atómu Li sú takéto väzby nerealizovateľné.

Väzba medzi atómami v kryštáloch kovov nemá smerový charakter, ani násobnosť. Je potrebné ju považovať za *extrémny prípad delokalizovanej kovalentnej väzby*, ktorej podstatou je prekrývanie vonkajších orbitálov v atóme s obdobnými, ktoré ho v kryštálovej štruktúre obklopujú (počet určuje koordinačné číslo). Veľmi zjednodušene si možno kovový kryštál predstaviť ako súbor katiónov kovu umiestnených v uzloch mriežky, medzi ktorými sa voľne pohybujú valenčné elektróny, tzv. elektrónový plyn.

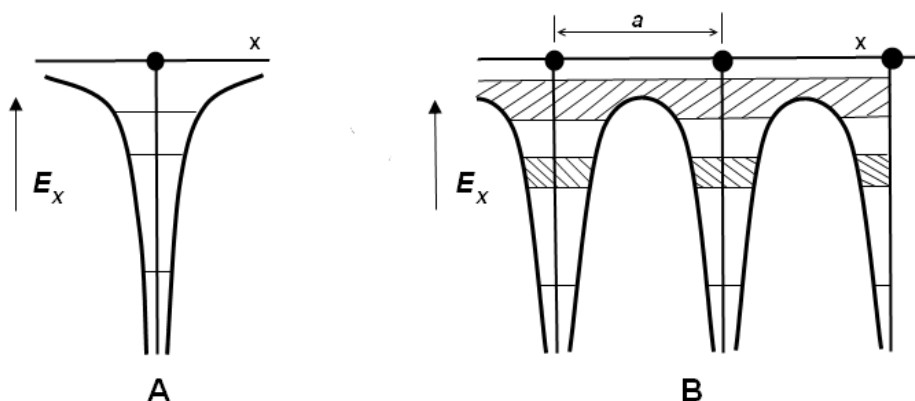
Meradlom pevnosti kovovej väzby je atomizačné teplo ΔH , ktoré je potrebné, aby sa kov premenil na izolované atómy v plynnom stave za normálnych podmienok.

4.3.1 Pásová teória kovovej väzby

Pásová teória je kvantovomechanická teória, ktorá aplikuje teóriu molekulových orbitálov na systémy s veľkým počtom vzájomne pôsobiacich atómov (pozri kap. 4.1.2). Umožňuje všeobecný prístup k väzbe v iónových, kovalentných a kovových kryštáloch. Ak kryštál predstavuje sústavu s N atómami, lineárnou kombináciou pôvodných atómových orbitálov sa vytvorí N viaccentrových molekulových orbitálov, ktorých energetické hladiny

sú si veľmi blízke, takže vytvárajú takmer spojité **energetický pás** (obr. 4.13). Každá hladina v energetickom páse teda zodpovedá molekulový orbitál, ktorý je lineárnou kombináciou všetkých atómových orbitálov (počet molekulových orbitálov sa rovná počtu atómov viazaných v štruktúre).

Väzbové molekulové orbitály tvoria **valenčný energetický pás** obsahujúci valenčné elektróny. Interakciou nezaplnených protiväzbových molekulových orbitálov vzniká **vodivostný energetický pás**. V smere rastu energie je valenčný pás posledný obsadený pás a vodivostný nasledujúci prázdny pás (obr. 4.14).



Obr. 4.13 Potenciál a energetické hladiny elektrónu v izolovanom atóme (A) a v kryštále (B). E_x - energia, x - vzdialenosť elektrónu od stredu atómov, a - mriežková konštanta

Šírka energetického pásu narastá so znižujúcou sa vzdialenosťou atómov v kryštáli. Energia E jednotlivých hladín tiež podlieha zmenám aké nastávajú pri chemickej väzbe, pričom rovnovážnej vzdialenosti atómov r_0 v kryštáli (mriežkovej konstante) zodpovedá minimum energie valenčných orbitálov.

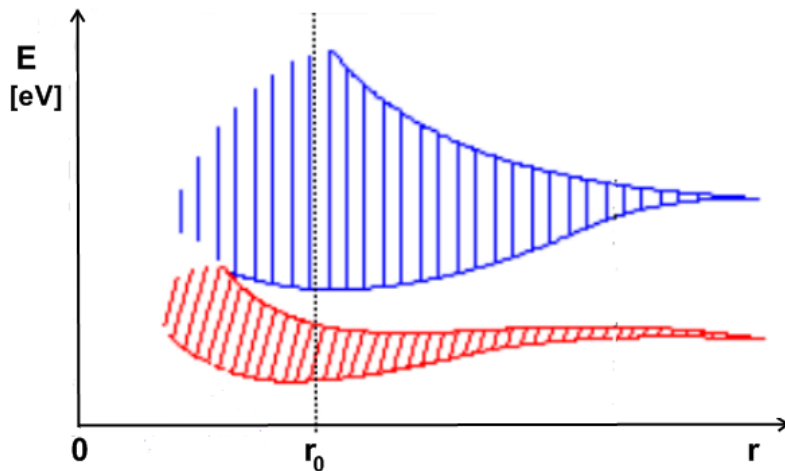
V závislosti od elektrónovej štruktúry atómov a symetrie kryštálovej mriežky sa môžu valenčný a vodivostný pás **častočne prekrývať** alebo je medzi nimi tzv. **zakázaný pás**, tvoriaci energetickú bariéru (E_g - energy gap).

Existencia zakázaného pásu súvisí s možnosťou odrazu elektrónu od uzlov kryštálovej mriežky, ak má energiu zodpovedajúcu vlnovej dĺžke λ , pri ktorej je splnená Braggova podmienka pre difrakciu:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (4.10)$$

kde λ - vlnová dĺžka lúča (elektrónu), θ - uhol dopadu, d - medziatómová vzdialenosť v mriežke, n - celé číslo. Aby bol elektrón voľne pohyblivý, nesmie byť jeho energia v oblasti

vymedzenej Braggovou podmienkou. Rovnica (4.10) vyplýva z vyjadrenia dráhového rozdielu (ACB) medzi lúčmi 1,1' a 2,2' (obr. 4.15).

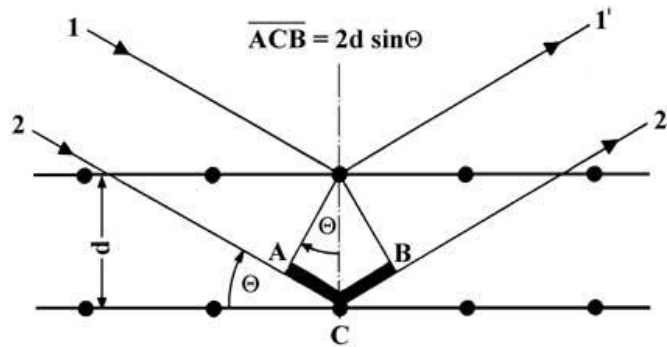


Obr. 4.14 Znáznornenie valenčného (červená farba) a vodivostného (modrá farba) energetického pásu (r_0 - rovnovážna vzdialenosť medzi jadrami atómov tvoriacich kryštál)

Oblasti prípustných energií pre pohyb elektrónu (t. j. valenčný a vodivostný pás) sa nazývajú **Brillouinove zóny**. Predstavujú priestor, v ktorom sa spojíte môže meniť vlnová dĺžka λ a energia elektrónu. Brillouinove zóny sú definované geometrickým usporiadaním kryštálu a preto sú ohraničené pravidelnými geometrickými plochami.

O vodivosti alebo nevodivosti tuhej látky rozhoduje vzájomná poloha a zaplnenosť valenčného a vodivostného energetického pásu. Šírka zakázaného pásu je u vodičov nulová ($E_g = 0$), pretože valenčný a vodivostný pás sa čiastočne prekrývajú (obr. 4.16). V zmysle pásovej teórie kovov sa na vedení prúdu môžu zúčastňovať elektróny, ktoré majú vo valenčnom a vodivostnom páse k dispozícii voľné energetické hladiny.

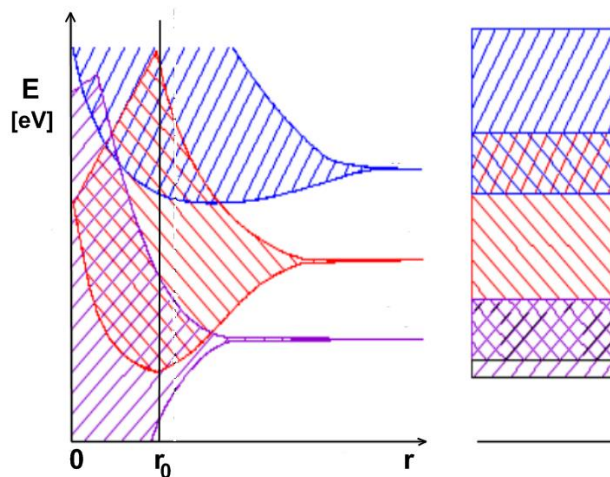
Vodiče kladú malý odpor toku elektrónov, ak je na ne aplikovaný malý potenciálový rozdiel. Ich merný odpor sa pohybuje v rozmedzí $10^{-6} - 10^{-8} \Omega \text{m}$. So vzrastajúcou teplotou vodivosť klesá a s čistotou kovov stúpa.



Obr. 4.15 Znáozornenie dráhového rozdielu lúčov 1,1' a 2,2' pri odraze od uzlov dvoch susedných rovin kryštálovej mriežky

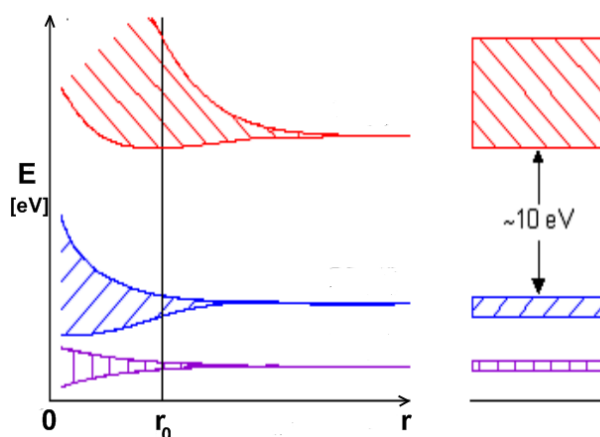
Pozn.: Kovy, ktorých atómy majú na valenčnej sfére jeden s - elektrón (napr. Li, Na, Cu), majú energetické hladiny valenčného pásu zaplnené len spolovice, preto sa tento pás stáva zároveň vodivostným pásom (t. j. všetky elektróny sa zúčastňujú na vedení elektrického prúdu, s čím súvisí vynikajúca vodivosť týchto kovov). Kovy s dvomi valenčnými elektrónmi (napr. Mg, Hg, Zn) majú valenčný pás úplne obsadený elektrónmi. Valenčný pás sa však dostatočne prekrýva s vodivostným pásom, a preto elektróny môžu využívať jeho prázdne energetické hladiny.

Nevodiče (izolátory) majú široký zakázaný pás $E_g > 3$ eV. Valenčný pás majú úplne zaplnený elektrónmi, na preskok elektrónov z valenčného do vodivostného pásu by bolo treba príliš veľa energie (obr. 4.17). Izolátory majú vysokú rezistivitu $10^8 - 10^{20} \Omega m$.



Obr. 4.16 Znáozornenie čiastočného prekrývania valenčného (červená farba) a vodivostného (modrá farba) energetického pásu vodičov

Pre polovodiče je charakteristický úzky zakázaný pás ($0,1 < E_g < 3 \text{ eV}$). Valenčný pás majú zaplnený, ale vzhľadom na malú šírku zakázaného pásu možno vodivosť vyvolať dodaním energie zvonka (napr. zvýšením teploty alebo osvetlením). Takto sa môžu elektróny dostať do voľných hladín vodivostného pásu a zúčastniť sa na vedení elektrického prúdu. Vodivosť polovodičov vzrastá aj pridaním vhodnej prímеси, ktorej energetické hladiny ležia v oblasti zakázaného pásu. Vlastnosti polovodičov majú napr. kremík, germánium, selén, telúr, bór. Merný odpor polovodičov sa pohybuje v širokom rozpätí medzi jeho medznými hodnotami pre vodiče a izolátory.



Obr. 4.17 Znáznornenie oddelenia valenčného (červená farba) a vodivostného (modrá farba) energetického pásu širokým zakázaným pásom pri nevodičoch

4.4 Medzimolekulové (van der Waalsove) sily

S polaritou molekúl je v bezprostrednej súvislosti vznik príťažlivých síl, ktoré pôsobia medzi elektricky neutrálnymi molekulami vo všetkých troch skupenstvách. Na existenciu týchto síl poukázal holandský fyzik J. D. van der Waals (1873) pri vysvetľovaní odlišného správania sa reálnych plynov v porovnaní so správaním očakávaným podľa jednoduchšej stavovej rovnice. Pre túto okolnosť sa medzimolekulové príťažlivé sily označujú obvykle ako sily van der Waalsove.

Medzimolekulové sily vznikajú bez vzájomnej výmeny elektrónov, prípadne bez spoločného zdieľania väzbových elektrónových párov. Tieto sily sú vo všeobecnosti podstatne slabšie než sily valenčné, ako je napr. kovalentná väzba. Napríklad väzbová

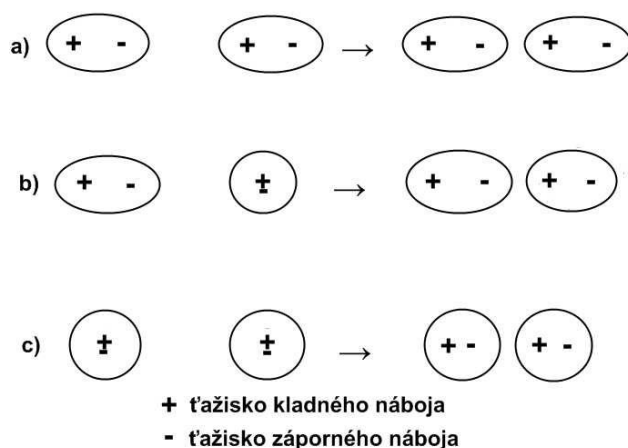
energia molekulového chlóru, to znamená energia potrebná na disociáciu molekúl Cl_2 na voľné atómy, je $243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, kým sublimačná energia kryštalického chlóru, teda energia vyžadovaná na prechod molekúl Cl_2 z kryštálovej štruktúry do neusporiadaného stavu v plynnej fáze je len $25,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pôvod van der Waalových síl sa vysvetľuje rôzne podľa toho, či sa uplatňujú medzi polárnymi, polárnymi a nepolárnymi, alebo len nepolárnymi molekulami.

- a) **Sily medzi polárnymi molekulami.** Ak má látka polárne molekuly, usilujú sa tieto molekuly tak orientovať, aby sa navzájom priblížili opačne nabitými pólmi, ktorými sa elektrostaticky priťahujú (obr. 4.18 a)). W. H. Keesom (1921) ukázal, že stredná energia vzájomného pôsobenia medzi polárnymi molekulami nachádzajúcimi sa vo vzdialenosti l je nepriamo úmerná l^6 a absolútnej teplote. Posledný fakt je pochopiteľný vzhľadom na tepelný pohyb molekúl, ktorý narúša ich orientačnú tendenciu.

- b) **Sily medzi polárnymi a nepolárnymi molekulami.** V prípade vzájomného pôsobenia medzi polárnou a nepolárnou molekulou sa najprv účinkom polárnej molekuly indukuje v nepolárnej molekule dipól, následne dochádza k elektrostatickému pôsobeniu medzi pôvodným a indukovaným dipólom (obr. 4.19 b)). Tento efekt sa môže uplatňovať aj medzi polárnymi molekulami, ktoré sa navzájom deformujú, a tým sa ich priťahovanie zosilňuje. Podľa P. Debyeho (1920) je energia tohto pôsobenia zasa nepriamo úmerná l^6 , avšak nezávisí od teploty.

- c) **Sily medzi nepolárnymi molekulami - disperzné sily.** Príťažlivé van der Waalove sily sa prejavujú aj medzi nepolárnymi časticami (napr. medzi nepolárnymi molekulami alebo medzi atómami vzácnych plynov) a môžu mať rádovo rovnakú veľkosť ako sily, ktoré sa uplatňujú medzi polárnymi molekulami (obr. 4.19 c)). F. London (1930) vysvetlil vznik týchto tzv. disperzných síl ako dôsledok ustavičného pohybu, ktorý v molekule vykonávajú elektróny pohybujúce sa vo svojich orbitáloch okolo jadier. Tak sa stane, že na krátke časové okamihy sa v molekule oddeľujú ťažiská kladných a záporných nábojov, čím sa vytvára určitý časovo obmedzený dipól. Takýto dipól vyvoláva svojím indukčným účinkom vznik obdobného dipólu v susednej molekule. V dôsledku toho vzniká úsilie o synchronizáciu elektrónových pohybov v susedných molekulách tak, aby sa v bezprostrednej blízkosti trvale nachádzali ich nesúhlasne nabité časti. Tým je daná možnosť vzájomného pôsobenia medzi susednými molekulami.

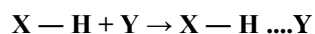
Disperzné sily sa uplatňujú medzi molekulami všetkých látok bez výnimky a ukázalo sa, že okrem prípadov vysoko polárnych molekúl tieto sily predstavujú najvýznamnejšiu zložku van der Waalsových síl. Ich veľkosť podstatne závisí od elektrickej polarizovateľnosti molekúl.



Obr. 4.18 Znázornenie orientácie molekúl pri pôsobení van der Waalsových síl medzi a) dvomi polárnymi molekulami, b) medzi polárnou a nepolárnou molekulou, c) medzi dvomi nepolárnymi molekulami

4.5 Vodíková väzba

Vodíková väzba (väzba vodíkovým mostíkom) vzniká vtedy, ak vodík viazaný kovalentnou polárnou väzbou s atómom X vstupuje do interakcie s atómom Y, ktorý má voľný elektrónový pár



kde X, Y sú atómy s vysokou elektronegativitou (X a Y často bývajú atómy toho istého prvku) a bodkovaním je vyjadrená vodíková väzba.

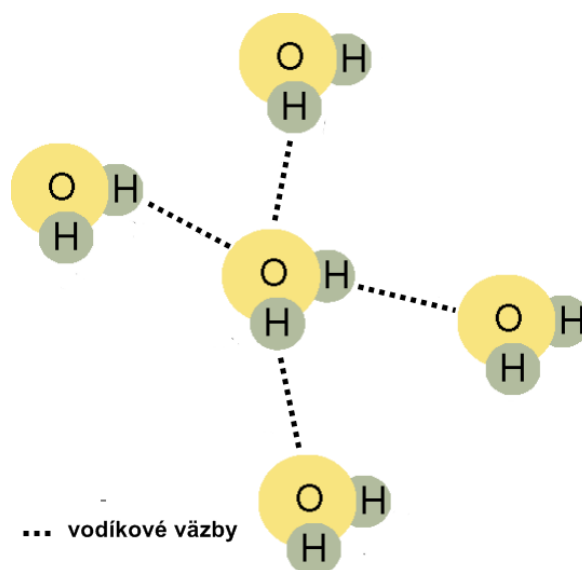
Možnosť vytvoriť takýto typ väzby súvisí s osobitými vlastnosťami polarizovaného atómu vodíka, konkrétne s jeho malým objemom a s neprítomnosťou vnútorných kvantových sfér v jeho elektrónovom obale. Tieto vlastnosti umožňujú atómu vodíka dostať sa do tesnej blízkosti atómu Y a vytvoriť s ním väzbu.

Pri súčasnom viazaní vodíka kovalentnou a vodíkovou väzbou, väzby $X - H$ a $H \dots Y$ môžu, ale nemusia byť energeticky rovnocenné. Energia vodíkovej väzby je vo všeobecnosti približne 10-krát väčšia ako energia van der Waalsových síl a rastie s elektronegativitou a so znižovaním objemu atómu Y.

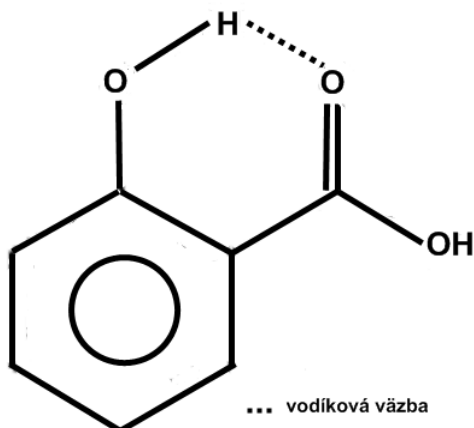
Vodíková väzba môže byť **medzimolekulovou** (intermolekulovou) alebo **vnútramolekulovou** (intramolekulovou) väzbou.

Medzimolekulovou vodíkovou väzbou vznikajú diméry alebo zložitejšie asociáty (napr. reťazce, kruhy). Dochádza k zvýšeniu súdržnosti takýchto látok, čo sa prejavuje najmä zvýšením teploty varu, teploty topenia, znížením prchavosti, zmenami v rozpustnosti. Schopnosť tvoriť asociáty pomocou vodíkovej väzby prejavujú mnohé látky napr. voda (obr. 4.19), amoniak, alkoholy, kyselina sírová.

Vnútramolekulová vodíková väzba vzniká len pri vhodnom geometrickom usporiadaní danej molekuly (konkrétne pri vhodnom usporiadaní zúčastnených atómov), obr. 4.21.



Obr. 4.19 Príklad medzimolekulových vodíkových väzieb v lade

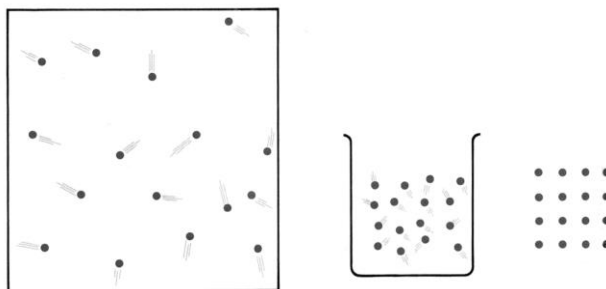


Obr. 4.20 Vnútromolekulová vodíková väzba vo vnútri jednej molekuly kyseliny salicylovej

Pozn.: V štruktúre ľadu je každá molekula vody tetraedricky obklopená štyrmi ďalšími molekulami vody, s ktorými je spojená vodíkovými väzbami (obr. 4.19). Vďaka takejto „pórovitej“ štruktúre, pripomínajúcej včelí plást, je voda jednou z mála látok, ktoré majú v tuhom skupenstve menšiu hustotu ako v kvapalnom (pri 0°C má kvapalná voda hustotu 0,9999 g.cm⁻³ a ľad má hustotu 0,92 g.cm⁻³). Pri topení väčšiny látok sa vzdialenosti medzi molekulami zväčšujú. Pri topení ľadu sa v prvej fáze naruší len časť vodíkových väzieb. Z pôvodnej štruktúry zostanú len úlomky, zaniknú v nej prázdne miesta, hustota vody rastie až do maxima $\rho = 1 \text{ g.cm}^{-3}$ pri 3,98°C. Pri ďalšom zvyšovaní teploty hustota vody plynule klesá až po teplotu varu ($\rho = 0,958,4 \text{ g.cm}^{-3}$). Táto tzv. anomália vody má zásadný význam pre život vo vode aj pre jej praktické použitie. Pri chladnutí do 4°C voda klesá ku dnu, ale voda chladnejšia ako 4°C, pretože je ľahšia, zostáva na povrchu, kde sa ďalším znižovaním teploty mení na ľad. Ľad ako ľahší pláva na vode a chráni ju pred ďalším premrzaním. Nebyť tejto anomálie, zamrzla by voda až ku dnu a zničil by sa v nej všetok život.

5. SKUPENSKÉ STAVY LÁTOK

Všetky látky, ktoré nás obklopujú, sa vyskytujú v niektorom z troch skupenstiev: *plynnom*, *kvapalnom* alebo *tuhom*. Všetky skupenstvá majú svoje charakteristické vlastnosti, ktoré sú určené predovšetkým medzimolekulovými (medziatómovými) interakciami, ktoré závisia od ich vzdialenosti a intenzity kmitavého pohybu týchto častíc (atómov, molekúl, iónov). Schematické usporiadanie častíc v rôznych skupenstvách charakterizuje obr. 5.1.



Obr. 5.1 Schéma usporiadania častíc v plyne, kvapaline, tuhej látke

Vo všeobecnosti sa každá látka môže vyskytovať v ktoromkoľvek z uvedených skupenských stavov v závislosti od toho, v akých stavových podmienkach (teplota, tlak) sa nachádza. Znižovanie teploty podporuje uplatnenie väčších príťažlivých síl medzi časticami, ktoré sa môžu k sebe tesne priblížiť a vytvoriť pravidelne usporiadané zoskupenia. Zvyšovanie teploty naopak ruší túto usporiadanosť a látka prechádza do kvapalného a plynného skupenstva. Tomu napomáha súčasné znižovanie tlaku. Teplota a tlak, pri ktorých dochádza k skupenským premenám, závisia od konkrétnej látky.

K trom uvedeným skupenským stavom sa pre úplnosť priraduje ešte *plazmatický stav* (plazma). Plazma je vlastne ionizovaný plyn, ktorý je vo vesmíre najrozšírenejšou formou existencie hmoty (v pozemských podmienkach plazmatický stav predstavuje napr. plameň a elektrický výboj).

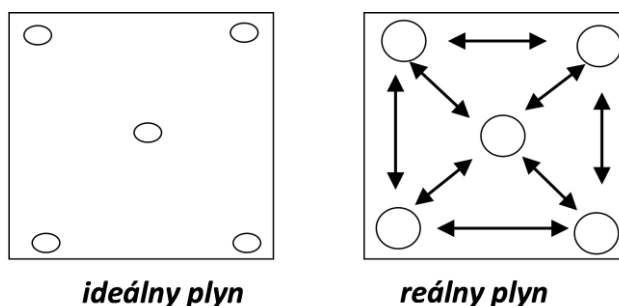
5.1 Plyny

Kineticko – molekulová teória popisuje plyn ako zmes častíc (napr. molekúl, atómov), ktoré sa neustále pohybujú vysokou rýchlosťou a narážajú na steny nádoby, čím

vyvolávajú tlak. Medzi molekulami alebo atómami plynu existujú len slabé príťažlivé sily, preto sa takmer bez odporu prispôbia tvaru nádoby, v ktorej sa nachádzajú. Toto správanie pomáha jednoducho vysvetliť vzťahy medzi fyzikálnymi vlastnosťami plynu a tiež pomáha pochopiť iné fyzikálne deje, ako je prúdenie kvapalín, prenos zvuku alebo vedenie tepla.

Pre jasnejšie vysvetlenie javov a vzťahov sa zaviedol pojem *ideálny plyn*, čo znamená, že sa plyn považuje za úplne stlačiteľný (zanedbáva sa objem vlastných častíc plynu) a tlak ideálneho plynu je vyvolaný len nárazmi častíc plynu na steny nádoby (zanedbávajú sa vzájomné interakcie častíc plynu).

Rozdiel medzi ideálnym a reálnym plynom schematicky vyjadruje obr. 5.2. Stav plynu je možno definovať tromi stavovými veličinami, absolútnou teplotou T (K), tlakom p (Pa) a objemom V (m^3) daným objemom nádoby, v ktorej sa plyn nachádza.



Obr. 5.2 Schematicky znázornený rozdiel medzi ideálnym a reálnym plynom

Pozorovaním a štúdiom správania sa plynov sa zaoberali už v 18. storočí mnohí vedci. Jedným z nich bol začiatkom devätnásteho storočia Gay-Lussac, ktorý sledoval správanie plynov a ich vzájomné interakcie. Zistil, že objemy plynných reaktantov a produktov sú pri danej teplote a tlaku v pomere malých celých čísel. Výsledky jeho práce interpretoval Avogadro formou *Avogadrovho zákona*, (obr. 5.3): **Rovnaké objemy rôznych plynov obsahujú za rovnakých podmienok (teplota, tlak) rovnaký počet molekúl (alebo atómov, ak ide o vzácne plyny). 1 mól akéhokoľvek ideálneho plynu zaberá pri štandardných podmienkach (t. j. $T_0 = 273,15$ K, $p_0 = 101,325$ kPa) objem $V_0 = 22,4$ dm^3 . mol^{-1} a obsahuje $6,022 \cdot 10^{23}$ základných častíc (molekúl alebo atómov).** Počet častíc vyjadruje hodnota *Avogadrovej konštanty* (N_A). Konštanta V_0 sa nazýva *normálny mólový objem plynu*.



Obr. 5.3 Schéma Avogadroho zákona

5.1.1 Stavová rovnica a zákony ideálneho plynu

Podľa experimentálnych výsledkov ďalších vedcov, ktorí sa zaoberali výskumom správania sa plynov (Charles, Boyle-Mariotte) sa preukázala súvislosť medzi stavovými veličinami (p , T , V) ideálneho plynu a vyjadruje ju **stavová rovnica**:

$$\frac{p \cdot V}{T} = \text{konšt.} \quad (5.1)$$

Pre jeden mól plynu (t. j. $V_0 = 22,4 \text{ dm}^3$), pri tlaku $p_0 = 101,325 \text{ kPa}$ a pri teplote $T_0 = 273,15 \text{ K}$, t. j. pri štandardných podmienkach, má stavová rovnica tvar:

$$\frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = R \quad (5.2)$$

kde R je **univerzálna plynová konštanta**, ktorá má pre uvedené štandardné veličiny hodnotu $8,3143 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Spojením rovníc (5.1) a (5.2) a následnou úpravou dostaneme **stavovú rovnicu pre 1 mol ideálneho plynu**:

$$p \cdot V = R \cdot T \quad (5.3)$$

Pre iné množstvo plynu ako jeden mól a iné hodnoty stavových veličín ako sú štandardné, možno stavovú rovnicu napísať v tvare:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \quad (5.4)$$

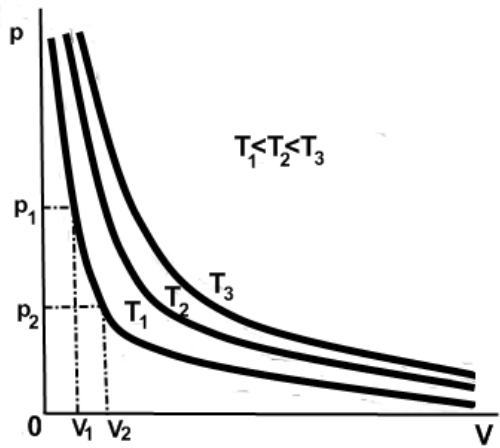
kde n je počet mólov (t. j. látkové množstvo) ideálneho plynu, m - skutočná hmotnosť plynu, M - mólová hmotnosť plynu. Použitím tejto rovnice možno vypočítať množstvo plynu i jeho mólovú hmotnosť a keďže každý mól plynu pri štandardných podmienkach zaberá rovnaký objem, stanovíme i jeho hustotu ρ použitím rovnice:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (5.5)$$

Boyle- Mariottov zákon

Boyle - Mariottov zákon platí pre dané množstvo ideálneho plynu pri konštantnej teplote (tzv. *izotermický dej*, $T = \text{konšt.}$) Tento zákon vyjadruje nepriamu úmernosť medzi tlakom a objemom, ktorej grafickým vyjadrením je izotermická hyperbola (obr. 5.4) a matematickým vyjadrením rovnica:

$$p \cdot V = \text{konšt.} \quad (5.6)$$



Obr. 5.4 Grafické znázornenie Boyle - Mariottovho zákona (čím je vyššia teplota, pri ktorej prebieha izotermický dej, tým vyššie je umiestnená príslušná hyperbola)

Keď sa určité množstvo plynu so začiatočným tlakom p_1 a objemom V_1 dostane pri stálej teplote (podľa obr. 5.4 pri teplote T_1) do nových stavových podmienok p_2 a V_2 , podľa rovnice (5.6) bude platiť:

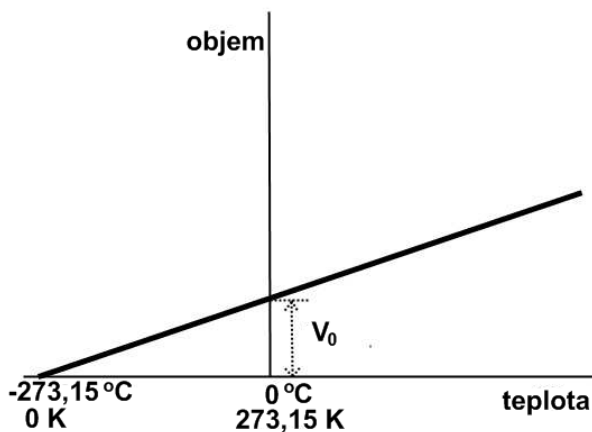
$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 \quad (5.7)$$

Guy-Lussacov zákon

Guy-Lussacov zákon vyjadruje lineárnu závislosť medzi teplotou a objemom ideálneho plynu pri konštantnom tlaku ($p = \text{konšt.}$, ide o tzv. *izobarický dej*). Ak sa zahreje určité množstvo plynu o 1°C pri stálom tlaku, objem plynu sa zväčší o zlomok $1/273,15$. Tento zlomok sa nazýva *koeficient tepelnej rozťažnosti plynov* a označuje sa α . Objem plynu V_t pri teplote t ($^\circ\text{C}$) môžeme vyjadriť rovnicou

$$V_t = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t) \quad (5.8)$$

kde V_0 je objem plynu pri teplote $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $\alpha = 1/273,15$. Grafickým vyjadrením tejto závislosti je priamka (obr. 5.5), ktorá pretína os y v bode, ktorý udáva hodnotu V_0 a os x v bode udávajúcom hodnotu $t = -273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Táto teplota predstavuje nulovú hodnotu **absolútnej teploty T [K]**.



Obr. 5.5 Grafické znázornenie Guy-Lussacovho zákona

Medzi t a T platí vzťah:

$$T = t + 273,15 \quad (5.9)$$

Ak v rovnici (5.8) nahradíme t rozdielom $T - 273,15$ (podľa (5.9)) a za α dosadíme $1/273,15$; získame matematické vyjadrenie Guy-Lussacovho zákona pomocou absolútnej teploty:

$$V = V_0 \cdot \left(1 + \frac{T - 273,15}{273,15} \right) = V_0 \cdot \left(1 + \frac{T}{273,15} - 1 \right) = V_0 \cdot \frac{T}{T_0} \Rightarrow \frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \quad (5.10)$$

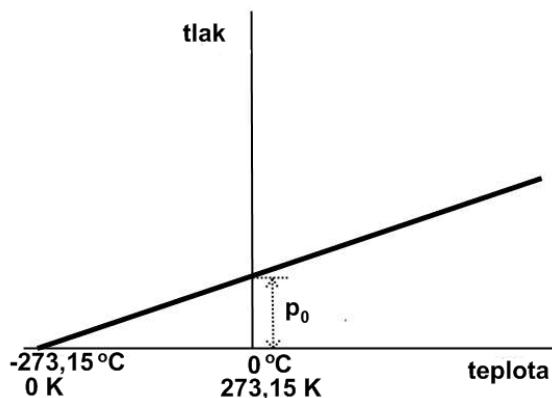
kde $T_0 = 273,15\text{ K}$. Ak sa plyn pri stálom tlaku dostane zo stavových podmienok V_1, T_1 do stavových podmienok V_2, T_2 bude podľa (5.10) platiť:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (5.11)$$

Charlesov zákon

Charlesov zákon je vyjadrením lineárnej závislosti medzi teplotou a tlakom pri konštantnom objeme ($V = \text{konšt.}$, **izochorický dej**). Pre tento dej platia analogické rovnice ako pre izobarický dej, len namiesto objemu je v príslušných vzťahoch uvedený tlak.

Analogické je tiež grafické znázornenie závislosti tlaku od teploty pri konštantnom objeme (obr. 5.6).



Obr. 5.6 Grafické znázornenie Charlesovho zákona

$$p_t = p_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t) \quad (5.12)$$

$$p = p_0 \cdot \left(1 + \frac{T - 273,15}{273,15}\right) = p_0 \cdot \left(1 + \frac{T}{273,15} - 1\right) = p_0 \cdot \frac{T}{T_0} \Rightarrow \frac{p}{p_0} = \frac{T}{T_0} \quad (5.13)$$

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad (5.14)$$

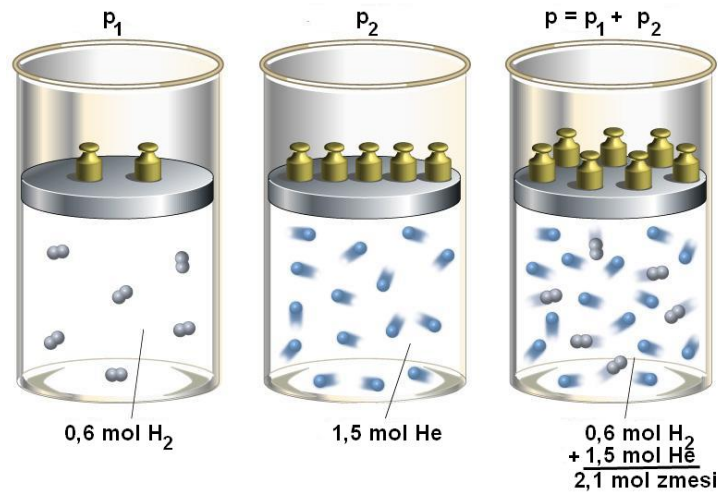
Daltonov zákon

Zákony pre ideálny plyn platia rovnako aj pre zmesi ideálnych plynov. V takejto zmesi každý plyn prispieva k celkovému tlaku svojim **parciálnym tlakom** a ich súčet sa rovná celkovému tlaku zmesi (obr. 5.7). Uvedený výrok je formuláciou Daltonovho zákona a matematicky ho môžeme vyjadriť rovnicou:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \sum p_i \quad (5.15)$$

Potom parciálny tlak plynu B v plynnej zmesi možno určiť vzťahom (5.16), kde x je mólový zlomok zložky B daný podielom n_B - látkového množstva zložky B a $\sum n_i$ t. j. súčtu látkových množstiev všetkých zložiek zmesi:

$$p_B = \frac{n_B}{\sum n_i} \cdot p = x_B \cdot p \quad (5.16)$$



Obr. 5.7 Znárodnenie Daltonovho zákona

Znamená to, že parciálny tlak jednotlivých zložiek v zmesi je úmerný jeho mólovému zlomku. Analogické vzťahy platia aj pre parciálne objemy V_i zložiek plynnej zmesi.

5.1.2 Transportné javy v plynoch

V plynoch prebiehajú transportné procesy, pri ktorých sa „niečo“ premiestňuje. Môže to byť prenos hybnosti (vnútorné trenie), prenos hmotnosti (difúzia) a prenos tepla (tepelná vodivosť). Podľa kinetickej teórie plynov sú častice plynu považované za dokonale pružné gule v neustálom pohybe. Rýchlosť ich pohybu rieši kinetická teória plynov, podľa ktorej je **kinetická energia plynu** ε výlučne funkciou teploty podľa vzťahu:

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \quad (5.17)$$

kde k – Boltzmannova konštanta, $k = \frac{R}{N_A} = 1,3804 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Pre 1 mol ideálneho

jednoatómového plynu platí pre kinetickú energiu upravený vzťah:

$$\varepsilon = \frac{3}{2} RT \quad (5.18)$$

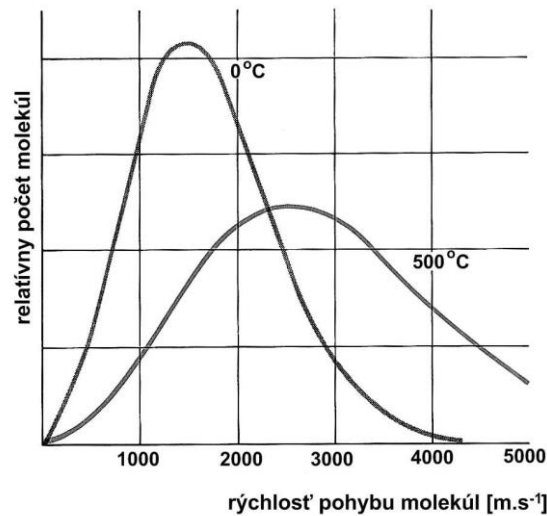
Rýchlosť pohybu častíc plynu závisí od teploty, napríklad pri teplote 20 °C vo vákuu je stredná rýchlosť pohybu molekuly vodíka H_2 $1,9 \cdot 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, kyslíka O_2 $4,79 \cdot 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, chlóru Cl_2 $2,9 \cdot 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Distribúcia rýchlostí závisí od teploty a ako vyplýva z obr. 5.8, so vzrastajúcou teplotou rastie nielen stredná rýchlosť, ale i rozptyl hodnôt rýchlostí.

Podľa Maxwella možno strednú kvadratickú rýchlosť častice plynu pri definovaných podmienkach vyjadriť rovnicou:

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (5.19)$$

kde R je univerzálna plynová konštanta, T - absolútna teplota, M - mólová hmotnosť plynu.



Obr. 5.8 Rozdelenie rýchlosti pohybu molekúl H_2 pri teplote 0° a $500^\circ C$

Difúzia v plynoch znamená proces, pri ktorom sa plyn šíri v priestore tak, aby sa v celom objeme vyrovnal tlak. Rýchlosť difúzie nie je totožná s vypočítanou strednou rýchlosťou pohybu častíc plynu pri danej teplote, ale nižšia, pretože častice sú spomaľované zrážkami s inými časticami (vnútorné trenie) a tým, že ich pohyb nie je priamočiary, ale „cik-cakovitý“. Možno to napríklad sledovať pri šírení vône alebo zápachu. Napriek tomu, že rýchlosť pohybu častíc dosahuje stovky metrov za sekundu, vôňu na niekoľko metrov zacítíme až po chvíli. Pri vzájomných zrážkach môže dôjsť aj k výmene energie medzi časticami plynu, čo spôsobuje i zmenu ich rýchlosti.

5.1.3 Reálne plyny

Použitím nameraných reálnych hodnôt a dosadením do rovnice pre ideálny plyn sa zistili určité odchýlky. Najlepšie sa získané výsledky zhodovali pri plynoch, ktoré mali veľmi nízky tlak a zároveň vyššiu teplotu. Tieto odchýlky nastávajú z dôvodov:

- Častice reálnych plynov majú svoj vlastný objem, takže reálny plyn nemožno úplne stlačiť, čo znamená, že pri vysokých tlakoch sú objemy väčšie ako to vyplýva zo stavovej rovnice.
- Medzi časticami plynu pôsobia vzájomné príťažlivé sily, čo má za následok, že pri nízkych a stredných tlakoch sa objem javí menší ako vyplýva zo stavovej rovnice.

Van der Waals tieto nezrovnalosti zahrnul do stavovej rovnice pre jeden mol ideálneho plynu, ktorá po úprave má názov *van der Waalsova rovnica* a platí pre reálne plyny:

$$\left(p + \frac{\alpha}{V_m^2}\right) \cdot (V_m - b) = RT \quad (5.20)$$

(V_m – objem 1 molu reálneho plynu, α – konštanta charakterizujúca medzimolekulové príťažlivé sily).

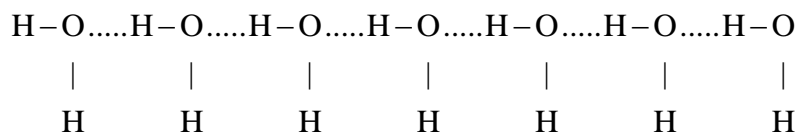
Člen $\frac{\alpha}{V_m^2}$ je korekciou príťažlivých síl medzi časticami (tzv. kohézny tlak) a závisí od chemického zloženia a štruktúry častíc. Člen b predstavuje korekciu vlastného objemu častíc plynu - vyjadruje zmenšenie objemu nádoby, v ktorej sa plyn nachádza, o ich vlastný objem. Rovnica pre reálny plyn sa viac približuje správaniu reálnych plynov, ale nie je úplne v súlade s experimentálnymi výsledkami.

5.2 Kvapaliny

Kvapaliny tvoria prechod medzi usporiadaným (tuhé látky) a neusporiadaným (plyny) skupenstvom. Pri teplote blízkej teplote topenia sú ich vlastnosti bližšie k vlastnostiam tuhých látok, pri teplote blízkej kritickej teplote sa ich vlastnosti približujú k vlastnostiam plynov.

Usporiadanie častíc kvapaliny je tesnejšie ako v plynoch, vzdialenosti medzi nimi sú ustálenejšie a pôsobia medzi nimi väčšie príťažlivé sily. Pri danej teplote sa objem kvapaliny takmer nemení a prakticky nezávisí od tlaku, na rozdiel od plynu je takmer nestlačiteľná. Tvar sa dokonale prispôbuje tvaru nádoby, v ktorej sa kvapalina nachádza.

Ak sú jej častice polárne (napr. molekuly vody), prejaví sa to na mnohonásobnom zväčšení príťažlivých síl, ako to znázorňuje schéma vodíkových väzieb medzi molekulami vody:

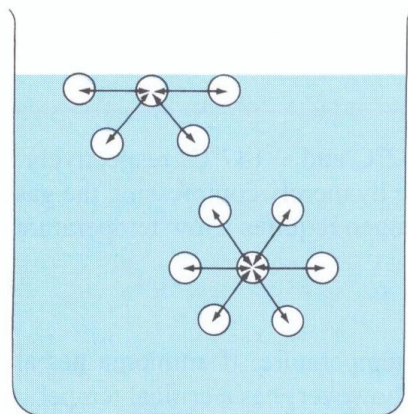


Častice kvapaliny sa tiež neustále pohybujú, ale na rozdiel od plynov, sa zvyšuje ich potenciálna energia na úkor kinetickej.

Kvapaliny sa pokladajú za amorfné (beztvaré), ale nie sú úplne bez vnútorného usporiadania častíc. Usporiadanosť sa vzťahuje na malé agregáty, tzv. *cybotaktické útvary*, ktoré neustále vznikajú a zanikajú. Kvapaliny sú všeobecne izotropné (t. j. ich fyzikálne vlastnosti sú vo všetkých smeroch rovnaké). Zvláštnosťou sú *kvapalné kryštály* s anizotropnými vlastnosťami (napr. pozorujeme u nich dvojlom).

5.2.1 Povrchové napätie

Ďalšou vlastnosťou kvapaliny, ktorá súvisí s medzimolekulovými príťažlivými silami je *povrchové napätie*. Prejavuje sa „snahou“ kvapaliny zaberat' čo najmenšiu plochu povrchu (napr. tvar dažďových kvapiek). Každá častica je vo vnútri kvapaliny zo všetkých strán obklopená ďalšími časticami a dochádza k interakcii medzi nimi. Znamená to, že na ňu pôsobia rovnaké sily zo všetkých strán a navzájom sa rušia. Oproti tomu častice na povrchu sú týmito silami vťahované do kvapaliny, výslednica síl smeruje dovnútra kvapaliny (obr. 5.9).

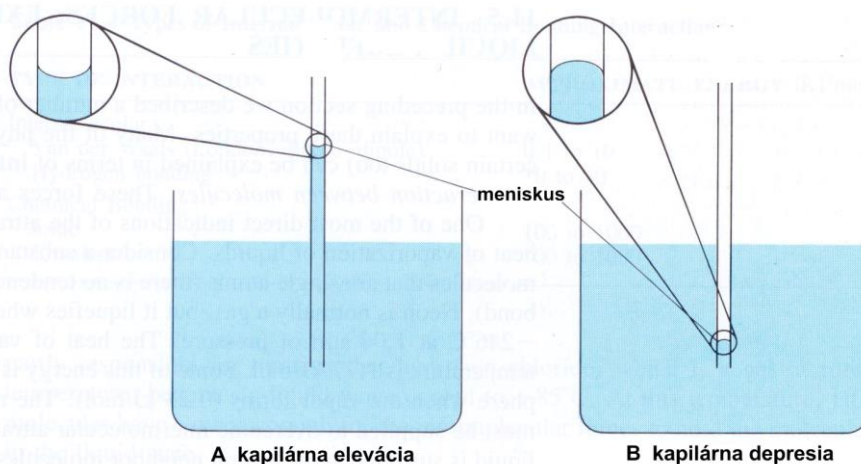


Obr. 5.9 Schéma vzniku povrchového napätia

Povrchové napätie je definované ako sila pôsobiaca v povrchu na jednotkovú dĺžku a má rozmer $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$. **Povrchová energia** je práca, ktorú treba vynaložiť na zväčšenie povrchu o jednotku plochy a jej rozmer je $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ (napr. povrchová energia vody je $7,2 \cdot 10^{-2} \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, možno ju znižovať rozpúšťaním niektorých látok v kvapaline - mydlo, saponáty atď.).

Dôsledkom pôsobenia povrchového napätia vznikajú **kapilárne javy** - **kapilárna elevácia** a **kapilárna depresia**. Kapilárnu eleváciu možno pozorovať, ak do vody v nádobe umiestnime úzku sklenenú trubičku - kapiláru (obr. 5.10 A). Dochádza k vzlianiu vody v kapiláre nad jej hladinu v nádobe. Je to spôsobené príľnavosťou vody ku sklu a snahou zachovať čo najmenší povrch (voda + sklo: adhézne sily (príľnavosť) > kohézne (súdržné) sily). Dôkazom je vytvorenie menisku obráteného do vnútra kvapaliny.

Ku kapilárnej depresii dochádza, ak je príľnavosť kvapaliny (napr. ortuti) ku sklu nízka. Kvapalina v trubičke nevystúpi nad hladinu v okolitej nádobe (ortuť + sklo: adhézne sily (príľnavosť) < kohézne (súdržné) sily) a meniskus je obrátený smerom z kvapaliny ako vidieť na obr. 5.10 B.



Obr. 5.10 Kapilárne javy vyvolané povrchovým napätím

5.2.2 Viskozita

V reálnych kvapalinách pozorujeme vnútorné trenie, ktoré sa prejavuje ich viskozitou. **Viskozita** je definovaná ako odpor proti prúdeniu kvapaliny, je mierou vnútorného trenia v prúdiacich kvapalinách. Závisí od teploty, tlaku a polarity častíc

kvapaliny. Viskozita je pre mnohé technicky dôležité kvapaliny významnou fyzikálnou charakteristikou (napr. pohonné látky, mazacie oleje a pod.). Viskozitu rozlišujeme dynamickú, kinematickú a pomernú.

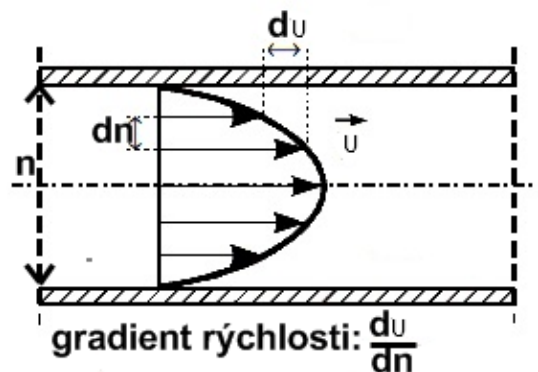
Z bežného pozorovania vody v koryte rieky vieme, že vrstva vody tesne pri brehu je takmer v pokoji, pričom najväčšia rýchlosť prúdenia je v strede toku. Môžeme si predstaviť, že **laminárne prúdiaca** kvapalina, ktorá preteká trubicou s prierezom n (obr. 5.11) je zložená z navzájom sa pohybujúcich paralelných vrstiev, ktoré sa pohybujú rýchlosťou v . Trenie spôsobuje, že pomalšia vrstva bude urýchľovaná a rýchlejšia spomaľovaná. Časom sa dosiahne rovnovážny stav, pri ktorom relatívne rýchlosti vrstiev budú konštantné a vytvorí sa **gradient rýchlosti** $\frac{dv}{dn}$. Medzi vrstvami vzniká **tangenciálne**

(šmykové) napätie τ , ktoré podľa Newtona je úmerné gradientu rýchlosti. **Dynamická viskozita** η je vlastne koeficientom úmernosti v tomto vzťahu:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dn} \quad (5.21)$$

Jednotkou dynamickej viskozity je Pa.s, v praxi sa používa aj staršia jednotka P (Poise, 1P = 10^{-1} Pa.s)

Dynamickú viskozitu η možno merať rôznymi druhmi viskozimetrov. Höpplerov viskozimeter (obr. 5.12 A) umožňuje meranie dynamickej viskozity pomocou času, za ktorý guľôčka „prepadne“ cez sklenenú trubicu známej dĺžky naplnenú meranou kvapalinou (výpočet vychádza zo Stokesovho vzťahu). Rotačné viskozimetre obsahujú rotor, ktorý sa otáča konštantnou rýchlosťou a je ponorený do meraného média. Dynamická viskozita sa stanoví na základe odporu média voči rotoru.



Obr. 5.11 Gradient rýchlosti pri laminárnom prúdení

Podrobnejšie sledovanie dynamickej viskozity v závislosti napr. od gradientu rýchlosti alebo od teploty pri rotačnom alebo oscilačnom pohybe umožňujú zložitejšie prístroje - reometre.

Ak vydelíme dynamickú viskozitu hustotou kvapaliny ρ , dostaneme vzťah pre **kinematickú viskozitu** ν :

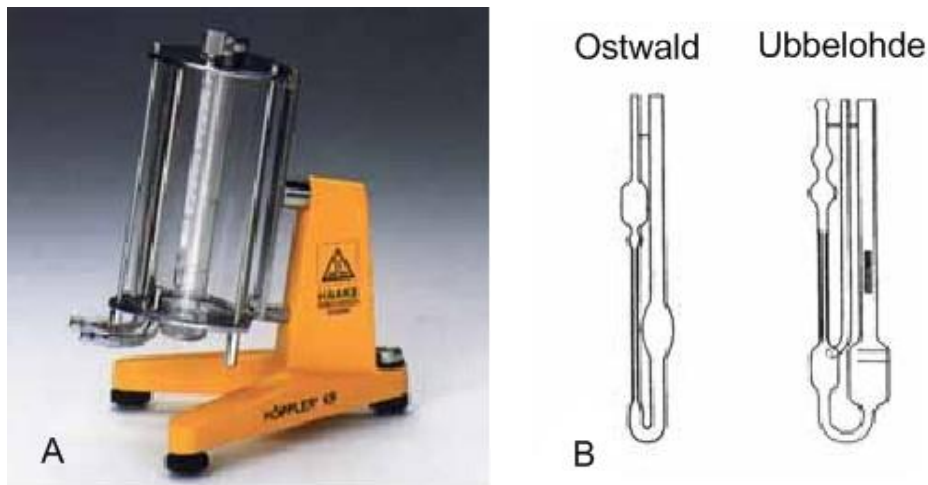
$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (5.22)$$

Jednotkou kinematickej viskozity je $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (často sa používa aj $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). V praxi sa môžeme stretnúť aj so staršou jednotkou St (stok), $\text{St} = 10^{-4} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Kinematická viskozita sa meria kapilárnymi viskozimetrami (obr. 5.12 B).

Meranie je založené na určení času t , za ktorý pretečie meraná kvapalina cez kapiláru známej dĺžky (výpočet vychádza z Poiseuilleovej rovnice). Pre konkrétny kapilárny viskozimeter s konštantou A platí:

$$\nu = A \cdot t \quad (5.23)$$

V technickej praxi sa používa tiež **pomerná dynamická viskozita**, ktorá je daná pomerom dynamickej viskozity meranej kvapaliny a dynamickej viskozity vody.



Obr. 5.12 Höpplerov viskozimeter (A) a kapilárne viskozimetre rôznej konštrukcie (B)

5.3 Tuhé látky

Látky v tuhom skupenstve sa oproti plynným a kvapalným vyznačujú stálosťou tvaru a objemu a väčšinou pravidelným vnútorným usporiadaním. Častice tuhej latky (atómy, molekuly, ióny) majú pohyb obmedzený na kmitanie okolo rovnovážnej polohy.

Ak tuhé látky majú pravidelné periodicky sa opakujúce usporiadanie stavebných častíc v priestore, ktoré tvorí ich kryštálovú štruktúru, označujeme ich ako **kryštalické látky**. Pravidelné usporiadanie častíc sa navonok prejavuje geometricky vymedzeným tvarom kryštálov. Typickou vlastnosťou je anizotropia (závislosť fyzikálnych vlastností od smeru, v ktorom sa sledujú - napr. index lomu, elektrická vodivosť).

Ak tuhé látky nemajú usporiadanosť kryštalických látok, sú to látky **amorfné**. Nepozorujeme u nich anizotropiu. Na rozdiel od kryštalických látok nemajú ostrý bod topenia, ale pri ohrievaní mäknú, postupne sa znižuje ich viskozita. Je správnejšie ich považovať za podchladené kvapaliny, ktorých tuhosť je prejavom vysokej viskozity.

Pozn: Či ochladením taveniny vznikne kryštalická alebo amorfná látka závisí od rýchlosti ochladzovania. Ak sa prekročí kritická rýchlosť ochladzovania, vznikne amorfná látka (napr. aby vzniklo sklo v polykryštalickom stave, tavenina by sa musela ochladzovať extrémne pomaly, rýchlosťou cca 10 K za rok. Naopak, ak by sme chceli pripraviť kov v amorfnom stave, rýchlosť ochladzovania by musela byť $10^5 - 10^8 \text{ K.s}^{-1}$).

5.3.1 Kryštalografické sústavy

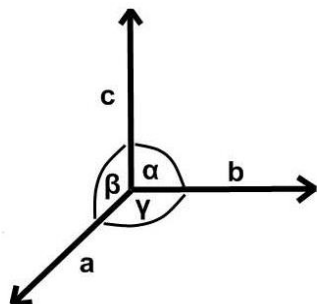
Všetky látky, ktoré označujeme ako kryštalické, sa vyznačujú geometrickou pravidelnosťou, ich stavebné častice sa nachádzajú v presne definovaných polohách a vzájomne sú viazané veľkými príťažlivými silami. Kryštalické látky možno zaradiť podľa ich geometrickej súmernosti do jednej zo siedmich kryštalografických sústav (tab. 5.1).

Charakteristikou kryštalovej sústavy je **osový kríž**, v ktorom sa pretínajú **kryštalografické osi** (jedna os vertikálna, dve resp. tri horizontálne). Kryštalografické sústavy sa navzájom líšia dĺžkou osí osového kríža (a, b, c) a uhlami (α, β, γ), ktoré navzájom osi zvierajú (obr. 5.13).

Od kombinácií týchto parametrov závisí súmernosť kryštálov (tab. 5.1, obr. 5.14), ktorá je určená počtom prvkov súmernosti. K prvkom súmernosti patria:

- **Rovina súmernosti** – pomyselná rovina, ktorá delí kryštál na dve polovice, ktoré sú si navzájom zrkadlovým obrazom.

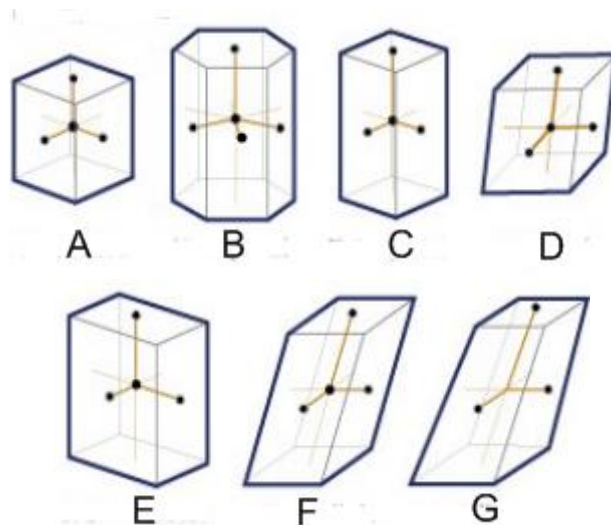
- **Os súmernosti** – pomyselná priamka, okolo ktorej možno kryštál otočiť do polohy zhodnej s východiskovou. Podľa počtu dosiahnutých zhodných polôh po otočení o 360° sú roviny dvojnásobnej, trojnásobnej, štvornásobnej a šesťnásobnej súmernosti.
- **Stred súmernosti** – je bod, ktorý sa vyznačuje tým, že na každej priamke ním vedenej, vytínajú plochy rovnaké úseky v oboch smeroch. Väčšinou to býva stred osového kríža.



Obr. 5.13 Znárodnenie osí osového kríža a uhlov, ktoré zvierajú

Tab. 5.1 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)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Síra (kosoštvorcová)
Jednoklonná (monoklinická)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta > 90^\circ$	Síra (jednoklonná)
Trojklonná (triklinická)	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Dvojchróman draselný
Klencová (romboedrická, trigonálna)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Kalcit
Šesťuholníková (hexagonálna)	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$	$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Grafit



Obr. 5.14 Schéma kryštalografických sústav: A - kubická, B - hexagonálna, C - tetragonálna, D - romboedrická, E - romboická, F - monoklinická, G - triklinická

Skupinu častíc, ktorá svojim usporiadaním reprezentuje celú štruktúru, nazývame **základnou (elementárnou) bunkou kryštálu**. Posúvaním základnej bunky v priestore možno zostaviť výsledný kryštál.

Základná bunka musí spĺňať nasledujúce podmienky:

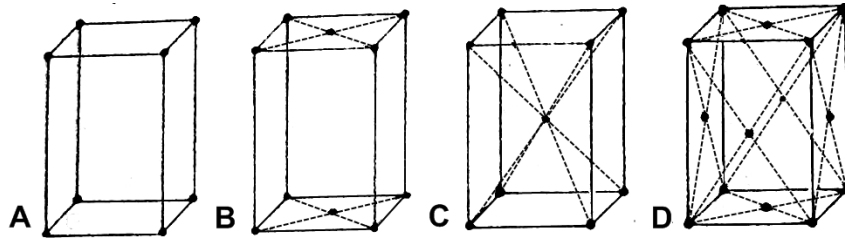
- musí mať súmernosť príslušnej kryštálovej sústavy,
- maximálny počet pravých uhlov,
- pri zachovaní prvých dvoch podmienok musí mať minimálny objem.

Podľa rozmiestnenia stavebných častíc (obr. 5.15) sa základné bunky delia na:

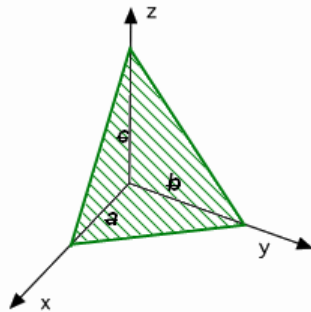
- **jednoduché (primitívne)** - častice sa nachádzajú len vo vrcholoch (obr. 5.15 A),
- **bazálne centrované** - okrem vrcholov sú častice v priesečníkoch uhlopriečok spodnej a vrchnej podstavy (obr. 5.15 B),
- **priestorovo centrované** - okrem vrcholov sú častice v priesečníku telesových uhlopriečok (obr. 5.15 C),
- **plošne centrované** - okrem vrcholov sú častice v priesečníkoch uhlopriečok jednotlivých plôch (obr. 5.15 D).

Polohu plôch kryštálov určitej látky možno vyjadriť pomocou úsekov, ktoré tieto plochy vytínajú na osiach kryštálickej mriežky. Ak ide napr. o pyramídu, na horizontálnych osiach i na vertikálnej osi vytína plocha pyramídy úseky a , b , c (obr. 5.16). Ak vyberieme

v tom istom kryštáli rovnakú pyramídu iného rozmeru, úseky budú racionálnym násobkom pôvodných parametrov a, b, c .

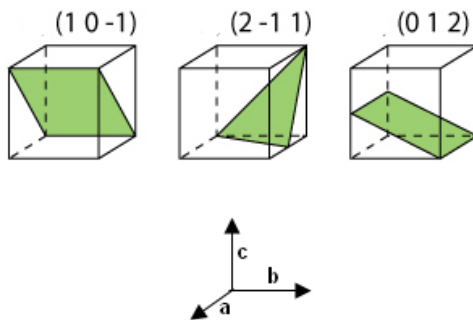


Obr. 5.15 Základné bunky: A - primitívna, B - bazálne, C - priestorovo a D - plošne centrovaná



Obr. 5.16 Znáznornenie polohy vyšrafovej plochy pomocou parametrov a, b, c , ktoré vytína na osiach osového kríža

Parametre mriežky sú teda úseky, ktoré vytínajú kryštálové plochy na osiach osového kríža v určitých vzdialenostiach od jeho stredu. Všetky plochy v kryštáli možno definovať racionálnymi násobkami parametrov $(m.a:n.b:p.c)$. Pre jednoduchšie vyjadrenie parametrov mriežky boli zavedené **Millerove indexy**, ktoré sú recipročné hodnoty koeficientov m, n, p a označujú sa h, k, l (obr. 5.17)



Obr. 5.17 Millerove indexy vybraných plôch v kubickej sústave

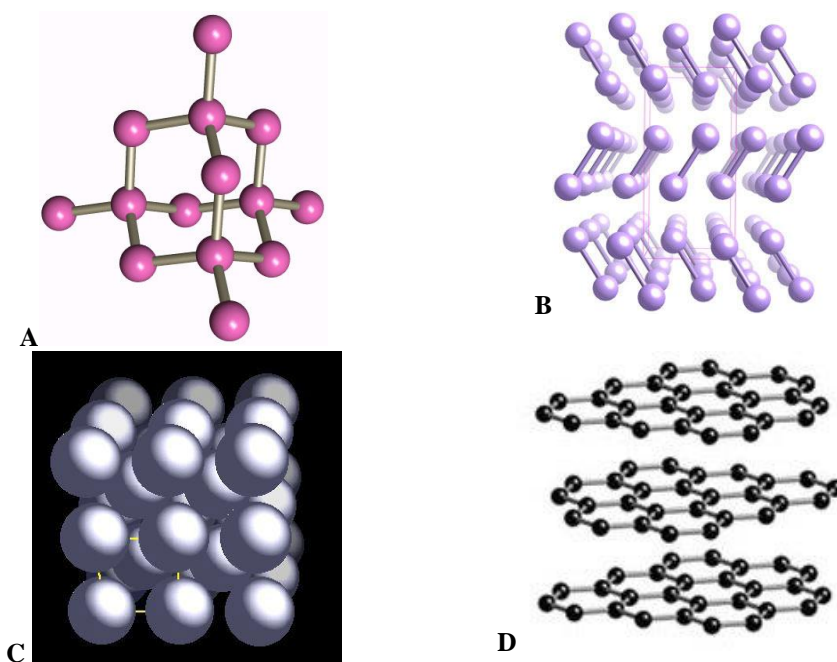
5.3.2 Základné typy kryštálových štruktúr

Najčastejším kritériom na rozdelenie kryštálových štruktúr do jednotlivých typov býva druh stavebných častíc a charakter príťažlivých síl medzi nimi. Podľa tohto kritéria rozlišujeme nasledujúce typy kryštálov:

Iónové kryštály, v ktorých sú elektrostatickými silami viazané pravidelne sa striedajúce anióny a katióny (napr. NaCl - obr. 4.13 v kap. 4.2, CaF, CeO₂). Iónové kryštály sú krehké, majú vysokú teplotu topenia, rozpúšťajú sa vo vode, roztok aj tavenina vedú elektrický prúd.

Pozn.: Symetriu iónových kryštálov ovplyvňuje pomer medzi iónovými polomerami katiónov a aniónov ($r_k/r_A < 0,225$ - katión je obklopený 3 aniónmi - t. j. koordináčne číslo sa rovná 3, $r_k/r_A = 0,225$ až $0,4$ - katión je obklopený 4 aniónmi, $r_k/r_A = 1$ - katión je obklopený 12 aniónmi).

Atómové kryštály (obr. 5.18 A) sa skladajú z atómov viazaných kovalentnou väzbou, takže celý kryštál predstavuje akúsi makromolekulu (napr. diamant, kremeň, SiC, HgS a i.). Charakteristická je ich vysoká tvrdosť a vysoká teplota topenia.



Obr. 5.18 Znáznornenie štruktúry A - diamantu (atómový kryštál), B - jódu (molekulový kryštál), C - lítia (kovový kryštál), D - grafitu (vrstevnatý kryštál)

Molekulové kryštály (obr. 5.18 B) sú tvorené molekulami, medzi ktorými pôsobia van der Waalove sily (alebo vodíkové väzby), ktoré sú oveľa slabšie ako iónová alebo kovalentná väzba (napr. jód, organické tuhé látky). Molekulové kryštály majú obyčajne nízku tvrdosť, nízku teplotu topenia, sú prchavé.

Kovové kryštály (obr. 5.18 C) - atómy sú v nich viazané kovovou väzbou. Sú tepelne a elektricky vodivé, dobre deformovateľné.

Kombinované (vrstevnaté) kryštály (obr. 5.18 D) sa obyčajne uvádzajú ako samostatný typ kryštálovej štruktúry (niekedy sa pričleňujú k molekulovým kryštálom). Uplatňuje sa v nich viac druhov väzieb. Typickým príkladom je uhlík v modifikácii grafitu (v rámci vrstiev s hexagonálnou symetriou sú atómy uhlíka viazané kovalentnými väzbami, medzi vrstvami pôsobia slabé van der Waalove sily). Fyzikálne vlastnosti týchto kryštálov závisia od smeru - v rámci jednej vrstvy sú oveľa súdržnejšie ako medzi vrstvami.

5.3.3 Polymorfia a izomorfia

Niektoré chemické látky môžu vytvárať rôzne typy štruktúr v závislosti od toho, za akých podmienok kryštalizujú. Tento jav nazývame **polymorfia** a rôzne kryštalografické formy tej istej látky označujeme ako **polymorfné modifikácie**, napr. uhličitan vápenatý CaCO_3 sa vyskytuje vo forme kalcitu (trigonálna sústava) a aragonitu (rombická sústava). Ak sú polymorfné chemické prvky, hovoríme o **alotropických modifikáciách** (napr. C: grafit – hexagonálna sústava, diamant - kubická, fulleren - molekuly (napr. C_{60}) viazané do kubickej plošne centrovanej mriežky, Fe: α - kubická priestorovo centrovaná mriežka, γ - kubická plošne centrovaná mriežka). Každá modifikácia je termodynamicky stabilná pri určitých teplotných podmienkach.

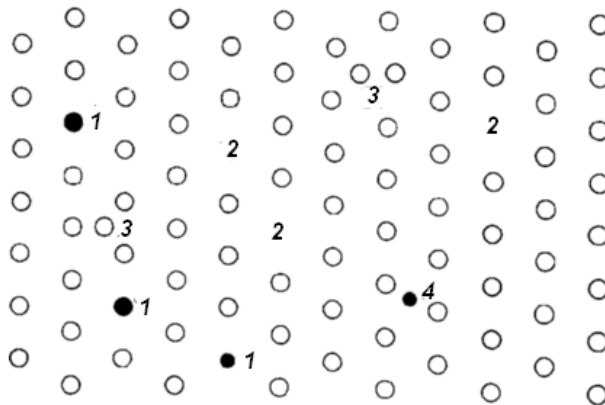
Na rozdiel od polymorfie, **izomorfia** je jav, pri ktorom rôzne chemické látky existujú v rovnakých kryštalografických formách (napr. dvojica uhličitanov MgCO_3 - CaCO_3 , Mg a Ca majú schopnosť vzájomne sa zastupovať v štruktúre a vytvárať zmesové kryštály). Všeobecne izomorfia súvisí s kryštalochemickou príbuznosťou prvkov. Prvky, ktoré sa môžu vzájomne zastupovať v štruktúre, majú podobné chemické vlastnosti, valentnosť a najmä blízke iónové polomery.

5.3.4 Reálne kryštály

Doteraz sme hovorili o **ideálnych kryštáloch**, ktoré dokonale spĺňajú podmienku o pravidelnom usporiadaní stavebných častíc. Skutočné **reálne kryštály** nikdy nemajú bezchybne vyvinutú štruktúru, pretože kryštalizujú v nedokonalých podmienkach. Vznikajú

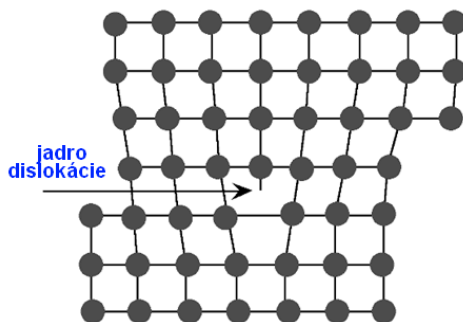
rôzne poruchy kryštálovej mriežky, ktoré významne ovplyvňujú fyzikálne vlastnosti (napr. mechanickú pevnosť, elektrickú vodivosť - bodové poruchy umožňujú difúziu stavebných častíc). Podľa rozmeru delíme poruchy kryštálovej mriežky na:

- **Bodové poruchy** - majú rozmer porovnateľný s rozmerom stavebnej častice štruktúry. Patrí k nim **vakancia** - chýba častica v polohe, v ktorej by mala byť, **interstícia** - stavebná častica je v polohe ležiacej medzi normálnymi polohami, **nečistota** - prítomnosť stavebnej častice iného druhu v normálnej (substitučnej) alebo intersticiálnej polohe (obr. 5.19).



Obr. 5.19 Bodové poruchy kryštálovej mriežky: 1 – nečistoty v substitučných polohách, 2 – vakancie, 3 – interstície, 4 – nečistota v intersticiálnej polohe

- **Čiarové poruchy (dislokácie)** súvisia s výskytom radu atómov, ktoré majú iné koordinačné číslo než ostatné atómy v kryštáli (obr. 5.20).
- **Plošné a priestorové poruchy** sú najväčšieho rozsahu, najčastejšie sú to chyby vrstvenia a nehomogenity spôsobené rozhraním zfn.



Obr. 5.20 Příklad čiarovej poruchy (dislokácie) kryštálovej mriežky

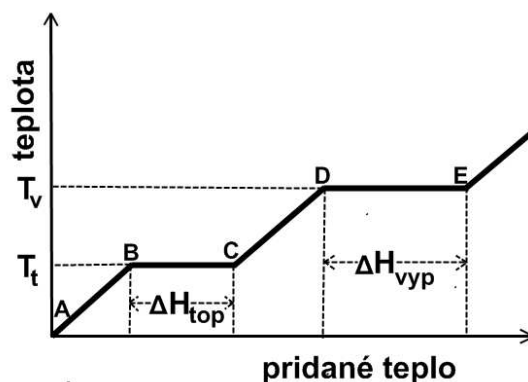
5.4 Skupenské (fázové) premeny

Predstavujú premeny látok, pri ktorých dochádza k zmene skupenského stavu.

5.4.1 Topenie a tuhnutie

Topenie a tuhnutie sú fázové premeny tuhého stavu na kvapalnú a opačne. Pri ohrievaní tuhej kryštalickej látky sa zvyšuje kinetická energia častíc a intenzita kmitania v rovnovážnej polohe narastá. Teplota, pri ktorej kinetická energia je tak veľká, že prekoná energiu väzby medzi časticami, mriežka sa rozpadá a tuhá látka sa premieňa na kvapalinu, sa nazývame **bod (teplota) topenia**. Množstvo tepla, ktoré musíme jednotkovému množstvu tuhej čistej látky dodať, aby sa premenila pri konštantnej teplote a tlaku na kvapalinu, nazývame **skupenské teplo topenia** a jeho jednotka je $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ (ak zahrievame 1 kg látky) alebo **mólové teplo topenia** s jednotkou $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (ak zahrievame 1 mol látky).

Priebeh ohrevu jednotkového množstva pôvodne tuhej látky môžeme názorne posúdiť z krivky ohrevu na obr. 5.21. Po dosiahnutí bodu topenia ostáva teplota konštantná až do rozpustenia celého množstva látky (úsečka BC na krivke ohrevu). V tejto fáze ohrevu sa všetko pridané teplo (ΔH_{top}) spotrebuje na zmenu skupenského stavu látky.

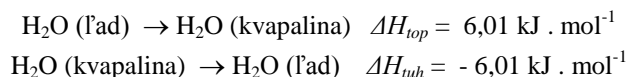


Obr. 5.21 Krivka ohrevu jedného mólu tuhej látky (T_t - teplota topenia, T_v - teplota varu)

Tuhnutie je opačný proces, kedy sa so znižujúcou teplotou znižuje kinetická energia častíc a kvapalina sa mení na tuhú látku. Rovnako sa stanovujú pre čisté látky veličiny súvisiace s týmto procesom – **bod tuhnutia**, **skupenské teplo tuhnutia** respektíve **mólové**

teplo tuhnutia. Majú rovnaké absolútne hodnoty a hodnoty tepiel pri opačných procesoch sa líšia len znamienkami.

Napríklad pri teplote $t = 0^\circ\text{C}$ a tlaku 101325 Pa:



5.4.2 Vyparovanie a kondenzácia

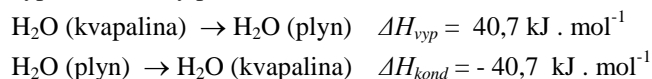
Vyparovanie a kondenzácia sú fázové premeny medzi kvapalinou a plynom. K vyparovaniu kvapaliny dochádza pri každej teplote, pretože časť molekúl z povrchu prechádza do plynného stavu. Táto tendencia závisí pri danej teplote od vlastností kvapaliny (napr. éter sa vyparuje oveľa ľahšie ako voda). Čím je teplota vyššia, tým viac molekúl nadobúda dostatočnú kinetickú energiu, aby prekonala príťažlivé sily susedných molekúl.

Množstvo tepla, ktoré je potrebné dodať, aby kvapalina pri danej teplote prešla do stavu plynného, sa nazýva **skupenské teplo vyparovania**. Môže byť merné alebo mólové, v rovnakých jednotkách ako skupenské teplo topenia

Ak tlak pár nad kvapalinou dosiahne hodnotu tlaku okolitého prostredia, pary sa rozvíjajú a kvapalina sa môže vyparovať v celom objeme. Tento stav sa nazýva **var**, teplota pri ktorej nastáva, sa označuje ako **bod (teplota) varu** (obr. 5.19) a teplo, ktoré sa spotrebuje na premenu kvapaliny na paru rovnakej teploty sa nazýva **skupenské teplo varu**. Znížením vonkajšieho tlaku sa teplota varu znižuje.

Opačný dej, pri ktorom sa para premieňa na kvapalinu, sa nazýva **kondenzácia**. Teplo, ktoré sa pri tom uvoľní, sa označuje ako **kondenzačné skupenské teplo**.

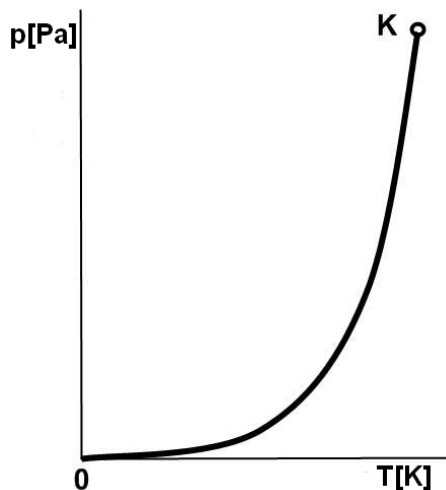
Napríklad pri vyparovaní vody pri $t = 100^\circ\text{C}$ a tlaku 101325 Pa:



Je zrejmé, že teplo potrebné na vyparovanie je vyššie ako na topenie. Je to preto, že pri topení sa molekuly len uvoľnia z pevných polôh, pri vyparovaní musia prekonať aj všetky ostatné medzimolekulové príťažlivé sily.

Ak k vyparovaniu dochádza v uzavretom priestore len sčasti vyplnenom kvapalinou, dosiahne sa pri každej teplote rovnováha medzi kvapalinou a parou. Táto rovnováha je dynamická a prejavuje sa tým, že za časovú jednotku sa z kvapaliny uvoľní taký istý počet molekúl, ako sa do nej vráti. Para, ktorá je v takejto rovnováhe s kvapalinou sa nazýva

nasýtená para. Tlak nasýtenej pary závisí len od teploty, s ktorou vzrastá až po **kritický bod** (obr. 5.22).



Obr. 5.22 Závislosť tlaku nasýtenej pary od teploty (K - kritický bod)

5.4.3 Sublimácia

Sublimácia je prechod tuhej látky do plynného skupenstva bez topenia. Množstvo tepla potrebného na sublimáciu sa nazýva **skupenské teplo sublimácie**. Látky so sklonom k sublimácii majú pomerne vysoký tlak nasýtených pár, ktorý dosahuje okolitý tlak pri nižšej teplote ako je teplota topenia. Teplota, pri ktorej para tuhej látky dosahuje normálny atmosférický tlak (101,325 kPa), sa nazýva **sublimačná teplota**. Pary vzniknuté sublimáciou opäť kondenzujú na tuhú látku.

Sublimačná teplota (podobne ako teplota varu) závisí od tlaku okolia. Zvyšovaním vonkajšieho tlaku sublimačná teplota rastie. Zvyšovaním tlaku je preto možné posunúť sublimačnú teplotu nad teplotu topenia a takto získať sublimujúce látky v kvapalnom stave. Na tom istom princípe možno znížením vonkajšieho tlaku „prinútiť“ sublimovať látky, ktoré inak nesublimujú (vyžitie pri čistení látok s pomerne vysokým tlakom pár).

5.4.4 Fázové diagramy a Gibbsov zákon fáz

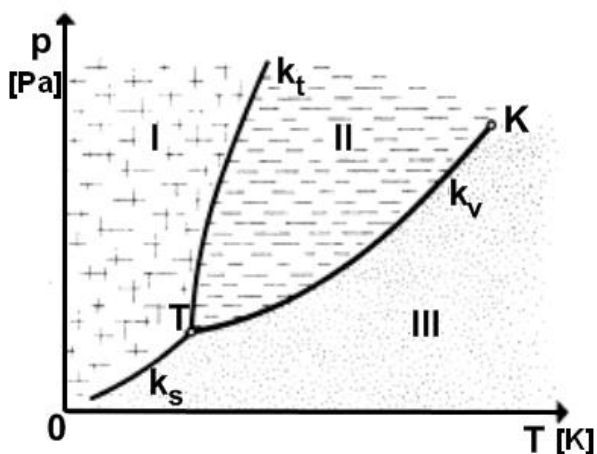
Každá sústava samovoľne prechádza pri nezmenených vonkajších podmienkach do stavu najnižšej energie – t. j. do **stabilnej rovnováhy**. Podmienky akejkoľvek rovnováhy v heterogénnej sústave odvodil J. W. Gibbs na základe termodynamiky a zovšeobecnil ich v podobe tzv. **Gibbsovho zákona fáz**, ktorý vyjadruje vzťah:

$$f + \nu = s + 2 \quad (5.24)$$

kde f – počet fáz v sústave, s – najmenší počet nezávislých zložiek (nezávislá zložka nemusí byť vždy totožná s chemickou látkou), ν - počet stupňov voľnosti sústavy. **Stupeň voľnosti** je počet vnútorných premenných (teplota, tlak, zloženie), ktoré sa môžu meniť bez toho, aby sa narušila rovnováha sústavy.

Fázový diagram sumarizuje graficky podmienky, pri ktorých sú rozličné stavy látky stabilné.

Najjednoduchšia heterogénna sústava je jednozložková sústava ($s = 1$, napr. voda). Rovnovážne pomery v jednozložkovej sústave vyjadrujeme plošným fázovým diagramom (obr. 5.23), ktorý obsahuje tri krivky (*krivku topenia k_t , krivku sublimácie k_s a krivku vyparovania k_v*), ktoré oddeľujú tri oblasti (*I - oblasť tuhej fázy, II - oblasť kvapalnej fázy, III - oblasť plynnej fázy*)



Obr. 5.23 Fázový diagram jednozložkovej sústavy: I - tuhá látka, II - kvapalina, III - plyn, k_t - krivka tuhnutia, k_v - krivka vyparovania, k_s - krivka sublimácie, T - trojitý bod, K - kritický bod

Môžu nastať tri prípady:

1. **Sústavu tvorí jedna fáza** (plyn, kvapalina alebo tuhá látka), čo znamená, že má dva stupne voľnosti ($f = 1$, $s = 1$, z rovnice (5.24) vyplýva $\nu = 2$). Vo fázovom diagrame sú jednofázové oblasti znázornené plochou. Ak má sústava také p a t podmienky, že sa vo fázovom diagrame (obr. 5.23) premieta do oblastí I, II, alebo III (mimo kriviek), je to **bivariantná** sústava.
2. **Sústavu tvoria dve fázy** a z rovnice (5.24) teda vyplýva, že má len jeden stupeň voľnosti - je **univariantná** ($\nu = 1$, t jednoznačne určuje p a naopak). Vo fázovom

diagrame je takáto sústava znázornená krivkami. Každý bod na krivkách k_b , k_s , k_v (obr. 5.23) vyjadruje takú kombináciu p a t , kedy sú príslušné fázy, ktoré krivka oddeľuje, v rovnováhe.

3. **Sústavu tvoria tri fázy** a vtedy nemá podľa Gibbsovej rovnice žiaden stupeň voľnosti. Priesečník kriviek k_b , k_s , k_p (T) vyjadruje takú kombináciu p a t , pri ktorej sú v rovnováhe všetky tri fázy - **invariantná sústava** ($f = 3$, $s = 1$, z rovnice (5.24) vyplýva $\nu = 0$). T sa nazýva **trojitý bod**.

6. CHEMICKÉ REAKCIE

Chemické reakcie sú látkové zmeny, ktoré prebiehajú medzi prvkami a zlúčeninami ich vzájomným pôsobením alebo účinkom rôznych druhov energií.

Pri chemických reakciách zanikajú a vznikajú chemické väzby, dochádza teda k zmenám v elektrónových obaloch atómov. Pre každú chemickú reakciu platí, že počet atómov prvkov vstupujúcich do reakcie je rovnaký ako po reakcii a ich počet sa vyjadruje **stechiometrickými koeficientmi** (stechiometrické koeficienty zároveň vyjadrujú pomery medzi látkovými množstvami reagujúcich látok). Chemické reakcie možno rozdeliť podľa niekoľkých kritérií.

Rozdelenie chemických reakcií podľa chemickej podstaty:

- protolytické reakcie (výmena protónu medzi reaktantami),
- oxidačno – redukčné reakcie (výmena elektrónov medzi reaktantami),
- vylučovacie reakcie – vzniká pri nich málo rozpustný alebo prchavý produkt,
- reakcie tvorby a rozkladu komplexu.

Rozdelenie podľa energetickej bilancie:

- exotermické – pri reakcii sa uvoľňuje teplo,
- endotermické – pre reakcii sa teplo spotrebováva.

Rozdelenie podľa fázového charakteru reaktantov:

- homogénne,
- heterogénne.

Chemické reakcie sa môžu v zásade študovať z dvoch hľadísk:

- **z hľadiska termodynamického** – sledujú sa energetické zmeny počas reakcie,
- **z hľadiska kinetického** – sleduje sa priebeh chemickej reakcie v závislosti od času, konečným výsledkom je objasnenie reakčného mechanizmu.

6.1 Termodynamika chemických procesov

Termodynamika študuje energetické premeny výmenou tepla alebo práce, ktoré sa udejú pri chemických a fyzikálnych procesoch. Sledovanie vzťahov pri výmene energie daného systému s okolím pri procesoch umožňuje napr. predpovedať smer chemickej

reakcie, určiť zloženie reakčnej zmesi v stave rovnováhy, vypočítať a merať tepelné efekty procesov a i.. V tejto kapitole sa budeme zaoberať využitím poznatkov termodynamiky pri chemických reakciách. Preto je potrebné sa oboznámiť s termodynamickými zákonmi a základnými stavovými veličinami a osvojiť si niektoré základné pojmy.

Systém alebo **sústava** je vymedzená časť priestoru oddelená od okolia myslenou alebo skutočnou bariérou. Ak si môže vymieňať s okolím energiu a látku, ide o **otvorený systém**. **Uzavretý systém** si s okolím vymieňa len energiu. Ak je systém **izolovaný**, nevymieňa si s okolím ani energiu ani látku. Systémy môžu byť homogénne alebo heterogénne.

Aby bolo možné sledovať zmeny v systéme, musí byť definovaný vhodne zvolenými fyzikálnymi veličinami, ktoré sú **intenzitné**, nezávislé od veľkosti a hmotnosti systému (teplota, tlak, zloženie a pod.) a **extenzitné**, závislé od hmotnosti a objemu (hmotnosť, energia, objem a pod.).

Ak v systéme prebieha **vratný dej** (reverzibilný), uskutočňuje sa priamym i opačným smerom tak, aby sústava i okolie zostali v pôvodnom stave (napr. matematické kyvadlo). **Nevratný dej** (ireverzibilný) je taký, ktorý spôsobuje v systéme trvalé zmeny (napr. fyzikálne kyvadlo). Energiu si systém s okolím vymieňa formou tepla alebo práce.

Práca w je jednou z foriem, ktorou si systém môže vymieňať energiu s okolím. Existuje viac foriem práce:

- **mechanická práca** je definovaná ako sila F potrebná na prenos telesa po dráhe s :

$$w = F \cdot s \quad (6.1)$$

- **elektrická práca** je energia potrebná na prenos náboja z :

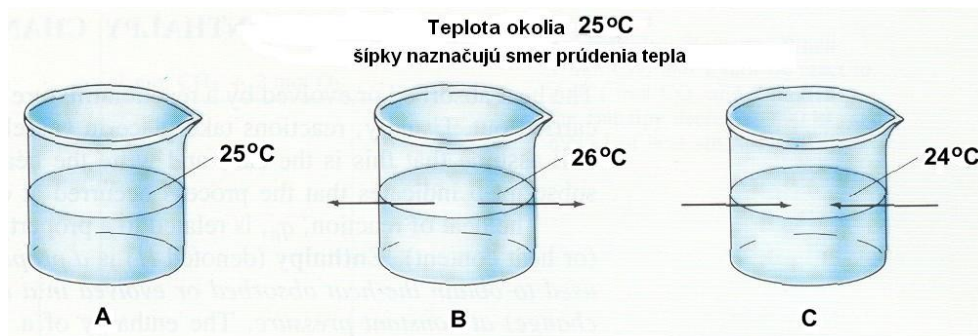
$$w = -z \cdot F \cdot E \quad (6.2)$$

kde F - Faradayova konštanta, E - potenciál, z - nábojové číslo

- **objemová práca** je energia potrebná na zmenu objemu systému V účinkom tlaku p :

$$w = p \cdot V \quad (6.3)$$

Teplota Q – je druhou formou výmeny energie systému s okolím. Môže k nej dôjsť len v prípade, že medzi systémom a okolím je teplotný rozdiel. Ak majú rovnakú teplotu, k výmene energie teplom nedochádza. Znamienko je určené dohodou. Ak systém prijíma energiu teplom alebo prácou, obe veličiny majú kladné znamienko, t. j. $+w$, $+Q$. Ak systém koná prácu a odovzdáva teplo, majú znamienko záporné, t. j. $-w$, $-Q$ (obr. 6.1).



Obr. 6.1 Prúdenie tepla zo systému $-Q$ (B) a do systému $+Q$ (C)

6.1.1 Prvý termodynamický zákon

Aby sme mohli popísať tento zákon, je nevyhnutné definovať vnútornú energiu systému.

Vnútorná energia U je energia systému, ktorá závisí od jeho vnútorného stavu (od teploty, tlaku, objemu, zloženia a pod.), je to stavová veličina. Napr. 1 mol vody má pri teplote 0 °C a tlaku 101,325 kPa určitú hodnotu vnútornej energie, ktorej zmena nastane len pri zmene vonkajších podmienok. Do vnútornej energie je zahrnutá kinetická a potenciálna energia častíc a väzieb celého systému. Jej celkovú hodnotu nemožno absolútne zmerať, ale možno odmerať zmeny vnútornej energie pri prechode zo stavu 1 (počiatočného) do stavu 2 (konečného):

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (6.4)$$

Vnútorná energia systému sa mení, keď systém prijíma alebo uvoľňuje teplo a prijíma alebo koná prácu:

$$\Delta U = Q + w \quad (6.5)$$

Pri nekonečne malej stavovej zmene možno napísať:

$$dU = dQ + dw \quad (6.6)$$

Rovnice (6.5) a (6.6) sú vlastne matematickým vyjadrením **prvého termodynamického zákona**, ktorý hovorí, že nezáleží na tom, akou cestou prešiel systém zo stavu 1 do stavu 2, ale len od počiatočného a konečného stavu (nie je možné zostrojiť stroj - tzv. Perpetuum mobile 1. druhu, ktorý by konal prácu bez toho, aby mu bola dodávaná energia zvonka).

Diferenciál U je úplný, pretože je stavovou veličinou a jeho kruhový integrál $\oint du = 0$. Energia systému môže byť zvýšená dodaním tepla ($Q > 0$) alebo práce ($w > 0$)

okoliu, či znížená odovzdaním tepla ($Q < 0$) okoliu alebo vykonaním práce ($w < 0$). Ak ide o zmenu energie len odovzdaním alebo prijatím tepla teda $w = 0$, potom možno napísať:

$$\Delta U = Q \quad (6.7)$$

Ak sa len vykoná či prijme práca, zmenu energie vyjadruje rovnica:

$$\Delta U = w \quad (6.8)$$

6.1.2 Entalpia

V bežných podmienkach prebiehajú chemické reakcie pri konštantnom (atmosférickom) tlaku. Množstvo tepla pohlteneho alebo odovzdaného pri reakcii sa vypočíta:

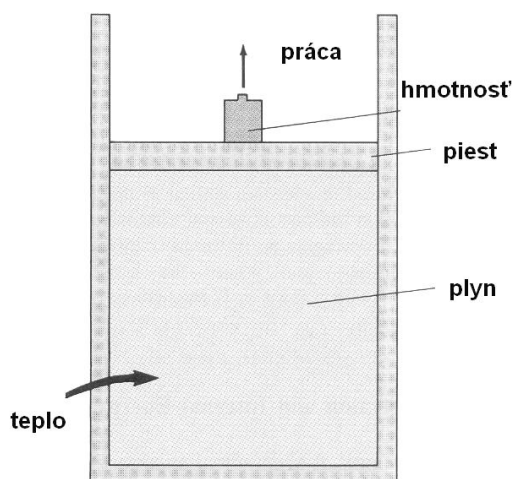
$$Q = \Delta U - w \quad (6.9)$$

Rozdiel medzi výmenou energie teplom a prácou pri konštantnom vonkajšom tlaku ilustruje obr. 6.2. Ak systému pozostávajúcemu z nádoby s plynom s pohyblivým piestom, dodáme energiu formou tepla z okolia, zmení sa tlak v nej a piest sa posunie silou F smerom hore o vzdialenosť s , čiže vykoná prácu $w = F \cdot s$ (6.1), čo sa dá vyjadriť vzťahom

$$w = p \cdot \Delta V \quad (6.10)$$

pretože tlak je sila pôsobiaca na jednotkovú plochu. Prácu, ktorá sa vykoná nazývame objemová, pretože sa zmení len objem a tlak zostáva stály. Množstvo tepla dodaného pri konštantnom tlaku sa označuje ako *entalpia*:

$$H = U + p \cdot V \quad (6.11)$$



Obr. 6.2 Premena energie teplom a prácou

Odvozenie rovnice na výpočet entalpie je jednoduché, pretože ak systém prechádza z počiatočného stavu U_1 do konečného stavu U_2 pri stálom vonkajšom tlaku, výsledná hodnota entalpie sa bude rovnať rozdielu medzi konečným ($H_2 = U_2 + p_2 \cdot V_2$) a počiatočným ($H_1 = U_1 + p_1 \cdot V_1$) stavom:

$H_2 - H_1 = (U_2 + p_2 \cdot V_2) - (U_1 + p_1 \cdot V_1) = (U_2 - U_1) + (p_2 \cdot V_2 - p_1 \cdot V_1)$. Po úprave dostaneme :

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(p \cdot V) \quad (6.12)$$

Ak použijeme rovnicu prvého termodynamického zákona (6.5) a vieme, že platí (6.10), potom teplo možno vyjadriť:

$$\Delta U = Q - p \cdot \Delta V \Rightarrow Q = \Delta U + p \cdot \Delta V = \Delta H \quad (6.13)$$

Znamená to, že ak systém nekoná inú prácu pri konštantnom tlaku ako je expanzia, zmena entalpie ΔH sa rovná absorbovanému teplu.

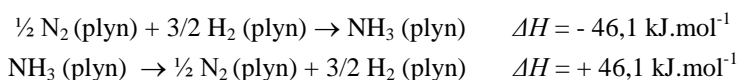
Väčšina chemických a iných reakcií prebieha pri normálnom tlaku, takže tlak možno považovať za konštantný. Tepelné zafarbenie chemických reakcií pri konštantnom tlaku študuje **termochémia**. Vzhľadom na to, že reakčné teploty závisia aj od skupenstiev reagujúcich látok, v termochemických reakčných schémach musia byť uvedené ich skupenské stavy.

Ak sledujeme tepelný efekt reakcie, môžu nastať dva prípady:

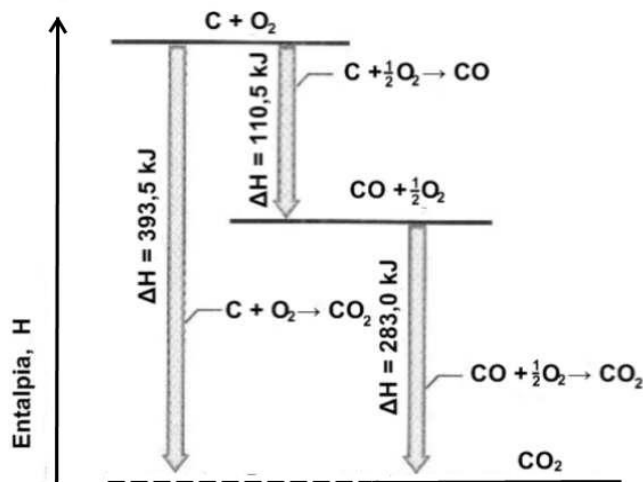
- teplo sa pri reakcii spotrebováva $\Delta H > 0$, reakcia je **endotermická**,
- teplo sa pri reakcii uvoľňuje $\Delta H < 0$, reakcia je **exotermická**.

Základom termochémie sú dva termochemické zákony:

I. termochemický zákon hovorí, že entalpia reakcie prebiehajúcej pri konštantnom tlaku je v jednom i druhom smere až na znamienko rovnaká, ako vidieť z nasledujúceho príkladu:



II. termochemický (Hessov) zákon hovorí, že teplo (entalpia) spotrebované alebo uvoľnené pri reakcii nezávisí od spôsobu, akým reakcia prebehla, ale len od počiatočného a konečného stavu. Na obr. 6.3 je graficky vyjadrený Hessov zákon na príklade oxidácie uhlíka C na CO_2 . Z uvedeného príkladu je zrejmé, že množstvo uvoľneného tepla nezávisí od mechanizmu, akým reakcia prebehla (t. j. či prebehla priamo alebo cez „medzistupeň“ CO), ale len od počiatočného stavu energie reaktantov a konečného stavu produktov.



Obr. 6.3 Grafické vyjadrenie Hessovho zákona

Hessov zákon platí pre všetky reakcie a podobné deje (napr. skupenské premeny) prebiehajúce pri konštantnom tlaku.

Ak prebiehajú reakcie pri štandardných podmienkach ($p = 101,325 \text{ kPa}$, $T = 298 \text{ K}$, $n = 1 \text{ mol}$), hodnoty ΔH pre dané reakcie alebo iné deje (skupenské premeny) sú uvádzané v tabuľkách a označujú sa ako štandardné reakčné teploty alebo štandardné reakčné entalpie $\Delta H_{298}^0 [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}]$.

Tepelná kapacita

Ak pri dodaní tepla sústave nedochádza k chemickej ani skupenskej premene, systém sa ohrieva. Teplo, ktoré je potrebné na zohriatie o 1°C (1 K) sa v takom prípade označuje ako tepelná kapacita C , ktorú vyjadríme rovnicou:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (6.14)$$

Tepelná kapacita vzťahujúca sa na jeden kilogram a označuje ako merná tepelná kapacita c :

$$c = \frac{C}{m} \quad (6.15)$$

kde m je hmotnosť látky a jednotkou je $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Ak sa vzťahuje tepelná kapacita na jednotku látkového množstva 1 mól, nazýva sa mólová tepelná kapacita, alebo mólové teplo C_m .

6.1.3 Druhý termodynamický zákon, entropia

Všetky procesy, ktoré okolo nás samovoľne (spontánne) prebiehajú, majú vždy ten istý smer, napr. teplo prechádza z teplejšieho telesa na chladnejšie, plyn prúdi do miest s nižšou koncentráciou, elektrický prúd z miesta s vyšším potenciálom do miest s nižším potenciálom a pod. Ak by sme chceli smer spontánnych dejov zmeniť, musíme systému dodať energiu. To nám napovedá, že druhý termodynamický zákon určuje smer prebiehajúcich procesov. Na jeho stručné vyjadrenie existuje niekoľko formulácií:

- Clausiova – teplo nikdy nemôže prejsť z chladnejšieho telesa na teplejšie.
- Planckova – nie je možné zostrojiť periodicky pracujúci stroj, ktorý by nepretržite odoberal z tepelného zásobníka teplo a menil ho na rovnocennú prácu.
- S. Carnot na základe štúdia účinnosti tepelných strojov, ktoré menia teplo na mechanickú prácu sformuloval vetu, ktorá hovorí, že vratné stroje, ktoré pracujú periodicky medzi tými istými teplotami, majú rovnakú účinnosť. Nevratné stroje majú účinnosť vždy menšiu.

Na vyjadrenie smeru spontánnych dejov v izolovanej sústave bola zavedená nová stavová veličina **entropia** S , ktorej hodnota určuje smer prebiehajúcich procesov :

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (6.16)$$

Ak prebiehajú pri konštantnom tlaku, môže mať tvar:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (6.17)$$

Entropia je tiež mierou neusporiadanosti danej sústavy, rast neusporiadanosti sústavy znamená rast entropie. Všetky samovoľné procesy prebiehajú v izolovanej sústave v smere rastu entropie, teda do stavu menšej usporiadanosti. Entropia podobne ako entalpia je stavová funkcia, pre zmenu ΔS platí:

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad (6.18)$$

kde S_1 a S_2 sú entropie počiatočného a konečného stavu.

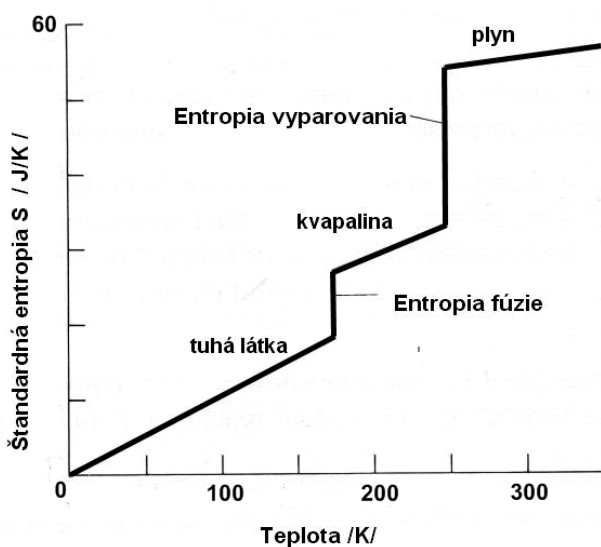
Ako príklad možno uviesť rovnicu, ktorá vyjadruje zmenu entropie pri fázovej premene topenia ľadu. Entropia 1 mólu ľadu je pri 0° C a tlaku 101,325 kPa je 41 J.K⁻¹. Rovnaké množstvo vody pri rovnakých podmienkach má hodnotu entropie 63 J.K⁻¹. Voda je oproti ľadu menej usporiadaný systém. Ak teplo potrebné na premenu 1 mólu ľadu má experimentálne určenú hodnotu 6,0 kJ a túto hodnotu vydělíme absolútnou teplotou, pri ktorej sa ľad topí 273 K (0 °C), dostaneme hodnotu zmeny entropie:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{6,0 \cdot 10^3 J}{273 K} = 22 J \cdot K^{-1}$$

Zvýšenie entropie pri topení ľadu vyplýva aj z rozdielu štandardných entropií vody S_v^o a ľadu S_l^o :

$$\Delta S = S_v^o - S_l^o = 63 J \cdot K^{-1} - 41 J \cdot K^{-1} = 22 J \cdot K^{-1}$$

Na obr. 6.4 je graficky znázornený vzrast entropie pri prechode látky z tuhého stavu do menej usporiadaného kvapalného a plynného.



Obr. 6.4 Hodnota entropie látky v rôznych skupenských stavoch pri zmene teploty

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

$$S = k \cdot \ln W \quad (6.19)$$

kde k je Boltzmannova konštanta a je to podiel univerzálnej plynovej konštanty R a Avogadrovej konštanty N_A ($k = \frac{R}{N_A} = 1,380\,662 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$).

6.1.4 Gibbsova energia (voľná entalpia)

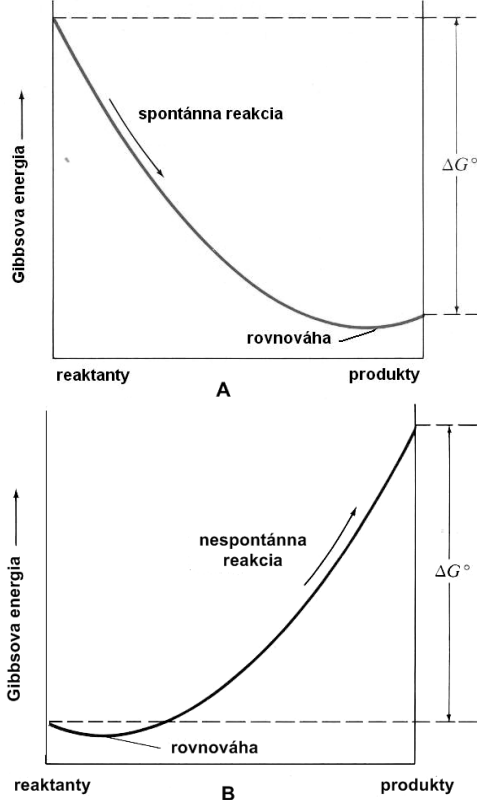
Na vyjadrenie spontánnosti deja zaviedol americký fyzik Willard Gibbs veličinu **Gibbsova energia** G , ktorou sa smer spontánnych dejov vyjadri kvantitatívne pomocou entropie a entalpie:

$$G = H - T.S \quad (6.20)$$

Ak prebieha reakcia pri danom tlaku a teplote a z reaktantov sa tvoria produkty, mení sa entropia ΔS aj entalpia ΔH systému a zmenu Gibbsovej energie ΔG možno vyjadriť:

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (6.21)$$

Ak po výpočte z uvedenej rovnice zistíme, že $\Delta G < 0$, vieme, že reakcia bude prebiehať spontánne. Graficky je vyjadrená spontánnosť reakcie na obr. 6.5 A. Ak Gibbsova energia produktov je vyššia ako reaktantov, t. j. $\Delta G > 0$, reakcia nebude prebiehať spontánne (obr. 6.5 B). V prípade, že reaktanty a produkty majú rovnakú a pritom minimálnu Gibbsovu energiu $\Delta G = 0$ (poloha v minime kriviek na obr. 6.5 A a 6.5 B), sústava je v stave termodynamickej rovnováhy.



Obr. 6.5 Gibbsova energia spontánnej (A) a nespontánnej reakcie (B)

Pozn.: Termodynamické veličiny nemožno priamo merať, ale možno ich vyjadriť vhodnými fyzikálnymi veličinami, ktoré sa merať dajú a z nich vyjadríme napr. Gibbsovu energiu. Napríklad v galvanickom článku systém koná elektrickú prácu w (prenos náboja) a možno ju vyjadriť ako súčin preneseného náboja z , potenciálu E a Faradayovej konštanty. Ak sústava koná alebo prijíma prácu, prejaví sa to zmenou ΔG ($\Delta G = w = z \cdot F \cdot E$).

6.1.5 Tretí termodynamický zákon

Tretí termodynamický zákon hovorí, že pri teplote 0 K majú dokonalé kryštalické látky hodnotu entropie 0, lebo dosahujú stav maximálnej usporiadanosti. So vzrastajúcou teplotou sa usporiadanosť naruša pohlteným teplom a entropia narastá podľa rovnice:

$$dS = \frac{dQ}{dT} \quad (6.22)$$

Znamená to, že entropia s teplotou narastá a pri fázovej premene sa mení skokom ako vidieť na obr. 6.4 a hodnoty entropie možno vypočítať z nameraných entalpií.

6.2 Kinetika chemických reakcií

Reakčná kinetika sa zaoberá štúdiom časových zmien chemických reakcií a rýchlosťami, akými sa chemické reakcie dostanú do rovnovážneho stavu. Časový priebeh reakcií nie je určený počiatočným a konečným stavom ako to bolo v termodynamike, ale závisí od spôsobu ich uskutočnenia, teda od reakčného mechanizmu.

Chemické reakcie prebiehajú rôznou rýchlosťou. Veľmi rýchle sú reakcie medzi jednoduchými iónmi, pri ktorých sa nemení oxidačné číslo (napr. neutralizácia, vylučovacie reakcie), pomalšie prebiehajú napr. oxidačno-redukčné reakcie a reakcie medzi organickými látkami.

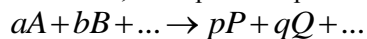
Kinetiku chemickej reakcie najčastejšie vyjadrujeme pomocou rýchlosti chemickej reakcie a tzv. reakčnej rýchlosti.

Rýchlosť chemickej reakcie J je definovaná ako časová zmena rozsahu reakcie, t. j. časová zmena látkového množstva pripadajúca na jednotkový stechiometrický koeficient

$$\left(d\xi = \frac{dn_i}{\mu_i} \right):$$

$$J = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\mu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (6.23)$$

kde ξ - rozsah reakcie, μ_i – stechiometrický koeficient i -tej látky, n_i - látkové množstvo i -tej látky). Pre všeobecnú chemickú reakciu, ktorá prebieha pri stálom objeme



možno veličinu J na základe (6.23) vyjadriť rovnicou:

$$J = -\frac{1}{a} \frac{dn(A)}{dt} = \dots = \frac{1}{p} \frac{dn(P)}{dt} = \dots \quad (6.24)$$

kde $a, b \dots p, q \dots$ sú stechiometrické koeficienty látok A, B ... P, Q ... Ak zmenu látkového množstva dn (príslušnej látky) nahradíme súčinom $V \cdot dc$ (príslušnej látky), dostaneme rovnicu (6.24) v tvare:

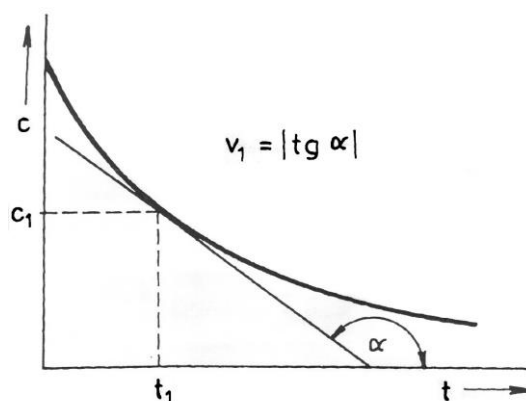
$$J = -\frac{V}{a} \frac{dc(A)}{dt} = \dots = \frac{V}{p} \frac{dc(P)}{dt} = \dots \quad (6.25)$$

V sústavách s konštantným objemom sa často používa **reakčná rýchlosť** v_i (**rýchlosť zmeny koncentrácie**) vzťahnutá na jednotku objemu, teda $v_i = \frac{J}{V}$. Reakčná

rýchlosť homogénnych reakcií v plynnom alebo kvapalnom stave sa teda určuje ako zmena koncentrácie niektorej reakčnej zložky c_i s časom:

$$v_i = \left| \frac{dc_i}{dt} \right| \quad (6.26)$$

Rýchlosť zmeny koncentrácie je daná smernicou dotýčnice ku krivke závislosti koncentrácie reakčnej zložky od času a je na obr. 6.6.



Obr. 6.6 Grafické vyjadrenie reakčnej rýchlosti (c – koncentrácia, t – čas)

Rýchlosti chemických reakcií ovplyvňujú mnohé činitele, z ktorých najpodstatnejšie sú:

- koncentrácia reagujúcich látok,
- teplota,
- prítomnosť katalyzátorov.

6.2.1 Vplyv koncentrácie na rýchlosť chemických reakcií

Čím je vyššia koncentrácia reagujúcich látok, tým vyšší je počet zrážok ich častíc, tým je reakčná rýchlosť vyššia. Vyjadruje to **Guldberg – Waagov zákon účinku hmotností: Pri stálej teplote je rýchlosť reakcie priamo úmerná súčinu koncentrácií reagujúcich látok.**

Pre reakciu $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ je matematické vyjadrenie tohto zákona nasledujúce:

$$v_1 = k_1 \cdot c_A^a \cdot c_B^b \quad (6.27)$$

$$v_2 = k_2 \cdot c_C^c \cdot c_D^d \quad (6.28)$$

v_1 – reakčná rýchlosť reakcie v smere vzniku produktov a v_2 – reakčná rýchlosť v opačnom smere, k – koeficient úmernosti - **rýchlostná konštanta** udáva rýchlosť zmeny koncentrácie pri jednotkovej koncentrácii východiskových látok. Exponenty a , b , c , d v rovniciach (6.27) a (6.28) sa približne zhodujú so stechiometrickými koeficientmi uvažovanej chemickej reakcie (a , b , c , d).

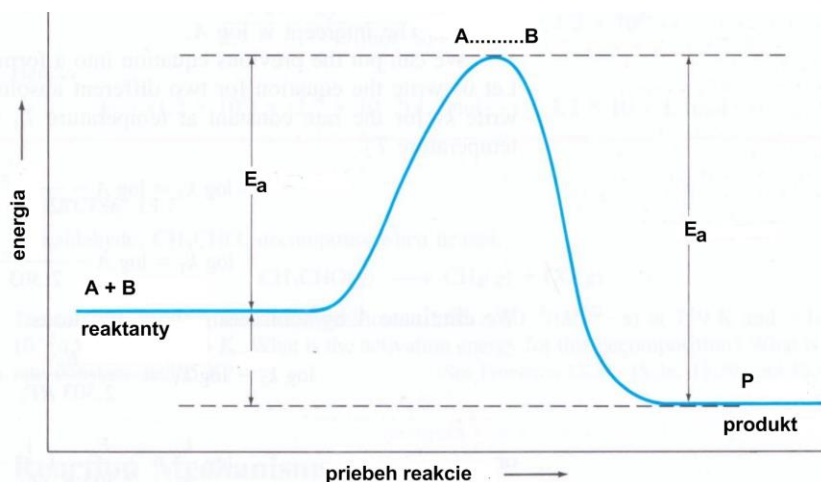
6.2.2 Vplyv teploty na rýchlosť chemických reakcií

Vplyv teploty na rýchlosť chemickej reakcie je výrazný. Vzrast teploty zvyšuje rýchlosť pohybu častíc reaktantov a teda i pravdepodobnosť ich zrážok. Podľa toho by mala rýchlosť rásť lineárne, ale rastie exponenciálne. K reakcii však dochádza len vtedy, ak majú reaktanty určitý minimálny obsah energie, ktorý sa nazýva **aktivačná energia** E_a . Ak sa zrazia častice s aktivačnou energiou, ich zrážka sa stáva **účinnou zrážkou**. Fyzikálny princíp aktivačnej energie je zobrazený na obr. 6.7.

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 $e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$ kde e – základ prirodzených logaritmov, E_a – aktivačná energia, T teplota [K], R – univerzálna plynová konštanta.

Ak pri chemickej reakcii je Z celkový počet zrážok a P pravdepodobnosť (sterický) faktor, potom reakčnú rýchlosť pre jednotkové koncentrácie reaktantov k (t. j. rýchlostnú konštantu) vyjadríme Arrheniovou rovnicou:

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (6.30)$$

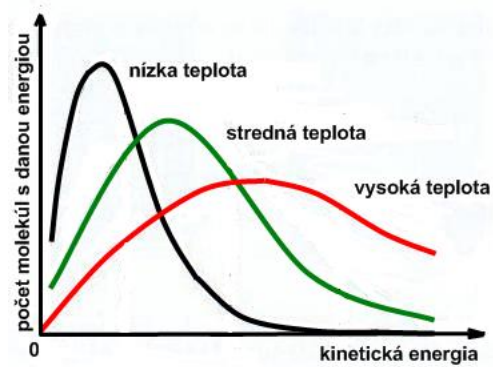


Obr. 6.7 Schéma priebehu chemickej reakcie a aktivačnej energie

Arrheniova rovnica vyjadrená v logaritmickej tvare (ak za súčin $P \cdot Z$ dosadíme A ako frekvenčný faktor) je:

$$\log k = \log A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (6.31)$$

Na obr. 6.8 sú znázornené distribučné krivky molekúl s požadovanou aktivačnou energiou, ktorých rýchlosť pohybu je daná teplotou. S narastajúcou rýchlosťou pohybu narastá i pravdepodobnosť účinných zrážok.



Obr. 6.8 Prerozdelenie počtu molekúl s danou aktivačnou energiou pri rôznej teplote

6.2.3 Vplyv katalyzátorov na rýchlosť chemických reakcií

Katalyzátory sú látky ovplyvňujúce rýchlosť chemických reakcií. Pozitívne katalyzátory reakciu urýchľujú, negatívne katalyzátory – inhibítory - reakciu spomaľujú.

Katalyzátory sa reakcie aktívne zúčastňujú, ale sa nespotrebovávajú, t. j. po reakcii zostávajú v nezmenenom množstve.

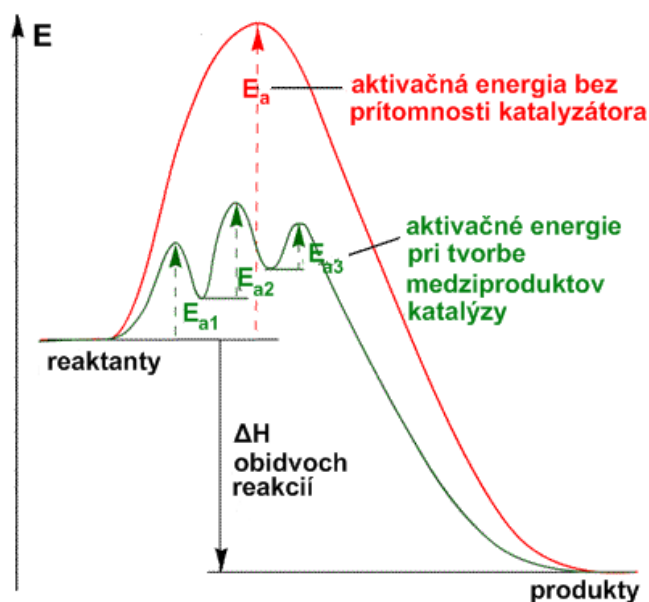
Priebeh reakcie bez katalyzátora možno vyjadriť rovnicou:



Po pridaní katalyzátora K do tej istej reakcie vzniká medziprodukt $A \dots K \dots B$ a v ďalšom kroku konečný produkt P:



Fyzikálny princíp katalýzy spočíva v *zmene aktivačnej energie* potrebnej na tvorbu medziproduktu za účasti katalyzátora. Ak ide o pozitívny katalyzátor, aktivačná energia sa znižuje (obr. 6.9), naopak pri použití inhibítora sa zvyšuje.



Obr. 6.9 Priebeh reakcie bez katalyzátora s pozitívnym katalyzátorom (s tromi medzistupňami)

Katalýza sa využíva pri výrobe rôznych produktov, pretože okrem urýchlenia reakcie znižuje energetickú náročnosť výroby. Inhibítory sa používajú na zníženie rýchlosti nežiaducich procesov, napríklad korózie.

6.3 Chemická rovnováha a rovnovážna konštanta

Každá chemická reakcia prebieha v smere vzniku produktov, ale aj opačne, v oboch smeroch však má za daných podmienok rôznu rýchlosť. V niektorých prípadoch koncentrácia východiskových zlúčenín pri reakcii sa rýchlo znižuje a rýchlosť reakcie v opačnom smere je takmer zanedbateľná, vtedy sa reakcia prakticky pokladá za jednosmernú. Všeobecne možno chemickú reakciu vyjadriť rovnicou:



Ak reakcia za daných podmienok prebieha samovoľne, časom sa dostáva do stavu rovnováhy, čo znamená, že *rýchlosť v oboch smeroch reakcie je rovnaká*, $v_1 = v_2$. Podľa matematického vyjadrenia Guldberg - Waagovho zákona (6.27) a (6.28) potom bude platiť:

$$k_1 \cdot c_A^a \cdot c_B^b \dots = k_2 \cdot c_P^p \cdot c_Q^q \dots \quad (6.32)$$

Rovnovážny stav danej chemickej reakcie vyjadruje *rovnovážna konštanta* K_c . Jej matematické vyjadrenie získame úpravou rovnice (6.32):

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_P^p \cdot c_Q^q \dots}{c_A^a \cdot c_B^b \dots} \quad (6.33)$$

K_c je závislá od teploty a tlaku, pri ktorých sa reakcia uskutočňuje. Ak hodnota $K_c \gg 1$, znamená to, že stav rovnováhy je veľmi posunutý v prospech vzniku produktov a reakcia v opačnom smere je veľmi pomalá. V prípade hodnoty $K_c \ll 1$ je rovnovážny stav posunutý na stranu reaktantov, takže vzniká malé množstvo produktov. Pridávaním alebo odoberaním reagujúcich látok možno podporiť, či obmedziť niektorý smer reakcie.

Termodynamická stránka chemickej rovnováhy

Ak na vyjadrenie rovnovážneho stavu využijeme termodynamické veličiny, určíme, akým smerom sa reakcia samovoľne uskutoční pri definovaných podmienkach (teplota, tlak, koncentrácia). Pre zmenu Gibbsovej energie, ktorá vyjadruje schopnosť reakčnej sústavy vykonať alebo prijať prácu, platí:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + R.T \cdot \ln \frac{c_P^p \cdot c_Q^q \dots}{c_A^a \cdot c_B^b \dots} \quad (6.34)$$

kde ΔG_r^0 – štandardná zmena Gibbsovej energie (všetky reagujúce látky sú v štandardnom stave). V stave rovnováhy $\Delta G_r = 0$, možno rovnicu napísať v skrátenej tvare:

$$\Delta G_r^0 = -R.T.\ln\left(\frac{c_P^p \cdot c_Q^q \dots}{c_A^a \cdot c_B^b \dots}\right)_{rovn} \Rightarrow \Delta G^0 = -R.T.\ln K_c \quad (6.35)$$

Takže ak sa rýchlosti reakcií vyrovnajú, znamená to, že prijatá i odovzdaná práca sústavy je rovnaká a platí:

$\Delta G_r = 0$ reakcia je v stave termodynamickkej rovnováhy

$\Delta G_r < 0$ reakcia prebieha zľava doprava v prospech produktov

$\Delta G_r > 0$ reakcia prebieha sprava doľava v prospech reaktantov

ΔG_r je číselnou mierou afinity chemickej reakcie a jej znamienko udáva smer, ktorým reakcia v sústave samovoľne prebehne.

6.3.1 Princíp pohyblivej rovnováhy

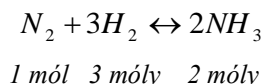
Rovnováha chemického deja sa zachováva, ak sa nemenia vonkajšie podmienky. V opačnom prípade sa poruší a v sústave začnú prebiehať zmeny vedúce k vytvoreniu novej rovnováhy za zmenených podmienok.

Smer, v ktorom sa rovnováha posunie pri zmene vonkajších podmienok, vyjadruje **princíp pohyblivej rovnováhy**, ktorý vyslovili H. Le Chatelier a K. F. Braun (1884): **Porušenie rovnováhy sústavy vyvolané zmenou vonkajších podmienok (teplota, tlak, koncentrácia reaktantov) spôsobuje v sústave zmeny, ktorými sa sústava usiluje zamedziť účinku tohto pôsobenia.**

Zvyšovanie teploty posúva rovnováhu endotermickej reakcie na stranu jej produktov. Pri exotermických reakciách má zvyšovanie teploty opačný efekt a rovnováha sa posúva v smere k reaktantom.

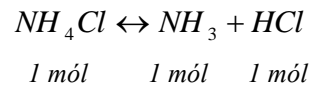
Rovnováhu ovplyvňuje aj zmena koncentrácie reaktantov - zvýšenie (zníženie) koncentrácie reaktantu vyvolá zvýšenie (zníženie) koncentrácie produktu.

Dôležitým dôsledkom princípu pohyblivej rovnováhy je vplyv tlaku na chemickú rovnováhu v plynných sústavách. Zvýšenie tlaku posúva rovnováhu na stranu produktov ak ide o reakcie, pri ktorých sa celkové látkové množstvo znižuje (t. j. klesá objem). Príkladom môže byť reakcia:

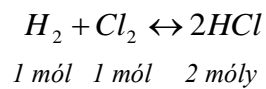


Teda zvyšovanie tlaku posúva reakciu v prospech amoniaku, znižovanie tlaku spôsobuje jeho rozklad na dusík a vodík.

Ak pri reakcii celkové látkové množstvo rastie (t. j. rastie objem), zvýšenie tlaku posúva rovnováhu v smere k reaktantom, napr. pri reakcii:



Ak sa celkové látkové množstvo nemení (nemení sa objem), tlak nemá vplyv na rovnováhu, napr.:



7. ROZTOKY

Roztok je homogéna sústava (zmes) zložená z najmenej dvoch zložiek, ktorých pomer sa môže v určitých medziach plynule meniť. Zložkami roztoku sú rozpúšťadlo a rozpustné látky. Rozpúšťadlom označujeme spravidla tú látku, ktorá je v porovnaní s ostatnými látkami v nadbytku.

Roztok môže byť v plynnom, kvapalnom (napr. roztoky solí) a tuhom skupenstve (napr. zliatiny). Plyny sa navzájom vždy dokonale miešajú, čím vytvárajú homogénnu plynnú zmes – plynný roztok (napr. vzduch, propán – bután). Kvapaliny môžu byť alebo neobmedzene miešateľné napr. (voda a etanol), alebo miešateľné len čiastočne, takže vytvárajú dve oddelené fázy s odlišným zložením (napr. voda a dietyléter), prípadne prakticky nemiešateľné (napr. voda a sírouhlik). Vzájomná rozpustnosť kvapalín závisí od súdržných síl medzi ich molekulami, ako aj od teploty a tlaku. Kvapalné roztoky vznikajú tiež rozpúšťaním tuhých látok alebo plynov v kvapalinách. Tuhé roztoky vznikajú rozpúšťaním plynov, kvapalín alebo tuhých látok v tuhých látkach.

Podľa veľkosti častíc rozptýlených v rozpúšťadle rozlišujeme:

- **Pravé roztoky** – rozpustená látka je rozptýlená na jednotlivé molekuly, ióny (častice < 1 nm).
- **Nepravé roztoky (koloidné roztoky, mikroheterogénne zmesi)** – rozptýlenú zložku tvoria zhluky molekúl, makromolekuly alebo iné častice s veľkosťou 1 – 100 nm (niekedy sa udáva hranica 500 nm).

Pozn.: V tejto kapitole sa budeme zaoberať len kvapalnými roztokmi, v ktorých sú rozpustené neprchavé látky.

Rozpúšťadlá rozdeľujeme na dve základné skupiny:

- **Nepolárne (neasociované) rozpúšťadlá** pozostávajú z jednotlivých molekúl, ktoré majú veľmi malý alebo nulový dipólový moment, pôsobia medzi nimi slabé medzimolekulové príťažlivé sily (napr. benzén, CCl₄, CS₂). Dobré sa v nich rozpúšťajú látky s nepolárnymi molekulami (t. j. s nepolárnymi kovalentnými väzbami medzi atómami)
- **Polárne (asociované) rozpúšťadlá** pozostávajú z polárnych molekúl s veľkým dipólovým momentom), ktoré sú navzájom viazané pomerne silnými súdržnými silami (napr. H₂O). Rozpúšťajú sa v nich zlúčeniny s iónovými a kovalentnými polárnymi väzbami (polárne molekuly).

Proces rozpúšťania je samovoľný a prebieha vtedy, ak zmiešaním získa sústava väčšiu stabilitu ako je stabilita pôvodných čistých látok.

Konečným stavom procesu rozpúšťania je roztok, ktorý má v celom objeme rovnaké zloženie. Ak pridáme do roztoku ďalší podiel rozpúšťanej látky, resp. rozpúšťadla, samovoľne sa vyrovná koncentrácia a ustáli sa nový rovnovážny stav. Samovoľne prebiehajúci prechod rozpustenej látky z miest s vyššou koncentráciou do miest s nižšou koncentráciou nazývame *difúzia*. Difúzia prebieha až do vyrovnania koncentrácií v celom objeme roztoku do ustálenia rovnováhy.

Rozpúšťanie je zložitý fyzikálno-chemický dej, často sprevádzaný výrazným tepelným efektom (napr. $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ - zahriatie, $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ - ochladenie), zmenou farby (napr. $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$), niekedy objemovou zmenou.

Tepelné javy pri rozpúšťaní tuhej látky v kvapaline súvisia s jeho priebehom v dvoch fázach. V prvej fáze sa účinkom rozpúšťadla rozpadá štruktúra rozpúšťanej látky a uvoľnené častice (ióny, molekuly) vstupujú do roztoku. Je to endotermický dej, prijaté teplo zodpovedá mriežkovej energii, $\Delta H_1 > 0$. V druhej fáze dochádza k reakcii molekúl rozpúšťadla s iónmi (molekulami) rozpustenej látky, t. j. častice rozpustenej látky sa obklopa molekulami rozpúšťadla. Tento proces sa nazýva *solvatácia* (ak je rozpúšťadlo voda - *hydratácia*). Dochádza pri tom k uvoľňovaniu tepla, (ktoré zodpovedá hydratačnej energii), je to exotermický dej, $\Delta H_2 < 0$.

Výsledné *rozpúšťacie teplo* Q_{rozp} je dané súčtom tepla prijatého pri rozpade štruktúry (ΔH_1) a uvoľneného pri hydratácii alebo solvatácii (ΔH_2):

$$Q_{rozp} = \Delta H_1 + \Delta H_2 \quad (7.1)$$

Ak prevláda spotreba energie pri rozpade štruktúry, rozpúšťanie je endotermický dej, $Q_{rozp} > 0$. Ak prevláda uvoľňovanie energie pri solvatácii (hydratácii), rozpúšťanie je exotermický dej, $Q_{rozp} < 0$. Ak $Q_{rozp} = 0$, rozpúšťanie je bez výsledného tepelného efektu.

7.1 Rozpustnosť látok a krivky rozpustnosti

Látku možno v rozpúšťadle rozpúšťať pri stálych podmienkach len do určitého medzného zloženia roztoku, pri ktorom je roztok nasýtený. *Nasýteným roztokom* nejakej látky rozumieme taký roztok, ktorý je v dynamickej rovnováhe s tuhou fázou rozpustnej látky (t. j. za jednotku času sa rozpustí také isté množstvo látky, aké sa jej opäť z roztoku vylúči). Zloženie nasýteného roztoku udáva *rozpustnosť* príslušnej látky v danom

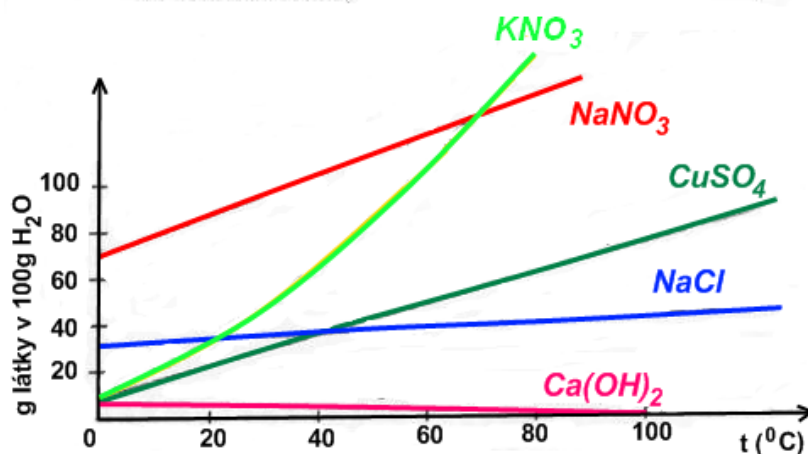
rozpúšťadla. Rozpustnosť sa väčšinou udáva hmotnosťou rozpustenej látky v gramoch na 100 g rozpúšťadla (alebo na 100 g roztoku).

Rozpustnosť závisí od chemickej štruktúry látky, od charakteru rozpúšťadla a od teploty. Rozpustnosť tuhých látok v kvapalinách závisí od teploty podľa toho, či je rozpúšťanie exotermický alebo endotermický dej:

- ak je rozpúšťanie endotermický dej t. j. $Q_{rozp} > 0$, rozpustnosť rastie s teplotou (napr. NH_4NO_3 , KNO_3),
- ak je rozpúšťanie exotermický dej $Q_{rozp} < 0$, rozpustnosť klesá s teplotou (napr. NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$),
- ak je rozpúšťanie bez výrazného tepelného efektu (alebo so zanedbateľným tepelným efektom $Q_{rozp} = 0$, rozpustnosť nezávisí od teploty (napr. NaCl , KCl).

Závislosť rozpustnosti od teploty sa graficky vyjadruje krivkami rozpustnosti (obr.

7.1)

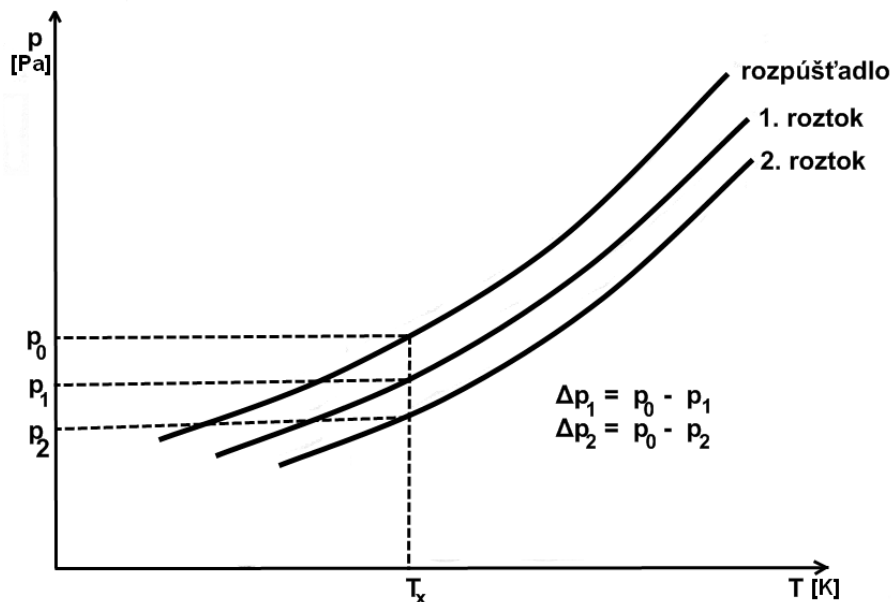


Obr. 7.1 Krivky rozpustnosti niektorých látok

7.2 Vlastnosti zriedených roztokov

Ak rozpustíme v kvapalnom rozpúšťadle niektorú neprchavú látku, bude výsledný tlak pary roztoku podmienený len parciálnym tlakom pary rozpúšťadla. Rozpustením neprchavej látky sa zníži zastúpenie molekúl prchavého rozpúšťadla v jednotke objemu a tým sa zmenší aj počet molekúl, ktoré za jednotku času unikajú z kvapalnej fázy do plynnej. V dôsledku toho sa rovnováha medzi kvapalinou a parou ustáli už pri menšom

tlaku pary. Z toho teda vyplýva, že tlak nasýtenej pary rozpúšťadla nad roztokom musí byť vždy menší než nad čistým rozpúšťadlom (obr. 7.2).



Obr. 7.2 Krivky vyjadrujúce závislosť tlaku nasýtených pár od teploty pre rozpúšťadlo a dva roztoky s rôznym obsahom rozpustenej neprchavej látky. Pri teplote T_x platí $p_0 > p_1 > p_2$.

7.2.1 Raoultov zákon a jeho dôsledky

F.M. Raoult (1886) pokusne dokázal pre zriedené roztoky, že zníženie tlaku pary Δp nad roztokom je priamo úmerné mólovému zlomku rozpustenej látky B, x_B :

$$\Delta p = p_0 \cdot \frac{n_B}{n_r + n_B} = p_0 \cdot x_B \quad (7.2)$$

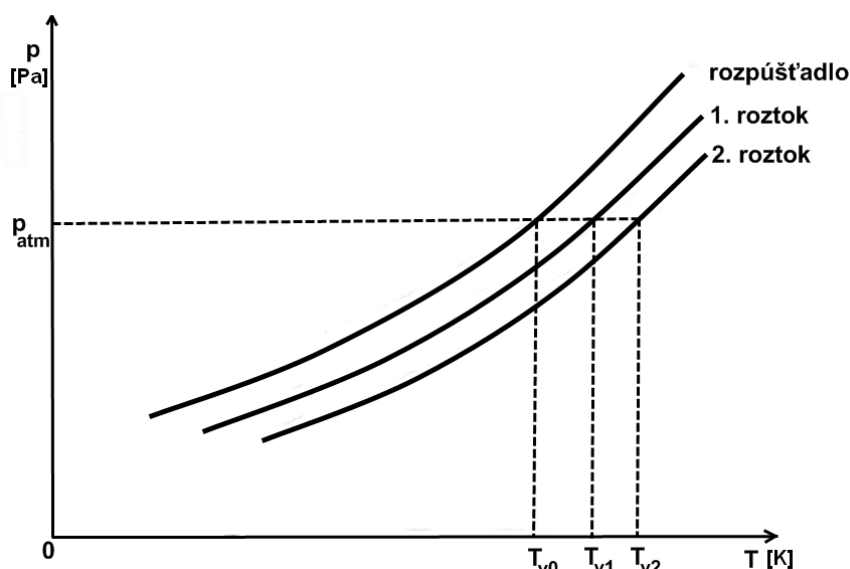
kde p_0 je tlak pary čistého rozpúšťadla, n_r – látkové množstvo rozpúšťadla a n_B – látkové množstvo rozpustenej látky B.

So znížením tlaku pary pri roztokoch neprchavých látok priamo súvisí **zvýšenie bodu varu** týchto roztokov v porovnaní s bodom varu čistého rozpúšťadla (obr. 7.3).

Pokusne sa zistilo, že zvýšenie bodu varu ΔT_v zriedených roztokov je priamo úmerné molalite rozpustenej látky, c_m :

$$\Delta T_v = E \cdot c_m \quad (7.3)$$

Konštanta úmernosti E je tzv. **ebulioskopická konštanta**, ktorá je charakteristická pre rozpúšťadlo a znamená zvýšenie bodu varu roztoku, ak je molalita rozpustenej látky jednotková.



Obr. 7.3 Krivky vyjadrujúce závislosť tlaku nasýtených pár od teploty pre rozpúšťadlo a dva roztoky s rôznym obsahom rozpustenej neprchavej látky. Pri tlaku p_{atm} platí $T_{v0} > T_{v1} > T_{v2}$

Dôsledkom zníženia tlaku pary nad roztokom je tiež **zníženie bodu tuhnutia** roztoku v porovnaní s bodom tuhnutia čistého rozpúšťadla (obr. 7.4). Zníženie bodu tuhnutia ΔT_t , tak isto ako zvýšenie bodu varu ΔT_v , je úmerné molalite rozpustenej látky c_m :

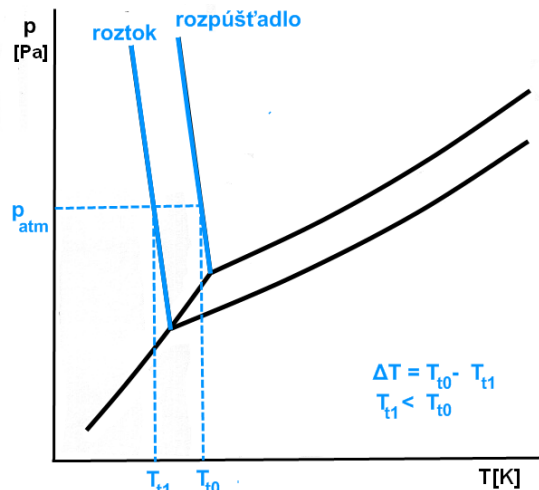
$$-\Delta T_t = K \cdot c_m \quad (7.4)$$

K je tzv. **kryoskopická konštanta**, charakteristická pre rozpúšťadlo a znamená zníženie bodu tuhnutia roztoku pri jednotkovej molalite rozpustenej látky.

Tretím dôsledkom zníženia tlaku nasýtenej pary nad roztokom sú **osmotické deje - osmóza**. K osmóze dochádza, ak je roztok oddelený od čistého rozpúšťadla polopriepustnou (semipermeabilnou) membránou, ktorej otvory sú také malé, že prepúšťajú len molekuly rozpúšťadla, nie však molekuly rozpustenej látky (napr. celofánová fólia). Osmózu pozorujeme tiež v prípade, ak sú polopriepustnou membránou oddelené dva roztoky s rôznou koncentráciou.

Pri osmóze prechádzajú molekuly rozpúšťadla cez membránu z rozpúšťadla do roztoku alebo z menej koncentrovaného roztoku do koncentrovanejšieho (obr. 7.5). Z termodynamického hľadiska je osmóza dôsledok snahy po vyrovnaní tlaku pár nad

roztokom a čistým rozpúšťadlom (alebo dvomi rôzne koncentrovanými roztokmi). Osmóza sa zastaví vtedy, keď hydrostatický tlak roztoku dosiahne určitú hodnotu, nazývanú **osmotický tlak (π)** a dôjde k **rovnováhe osmózy**, t. j. cez membránu prejde obidvomi smermi za časovú jednotku rovnaký počet molekúl rozpúšťadla.

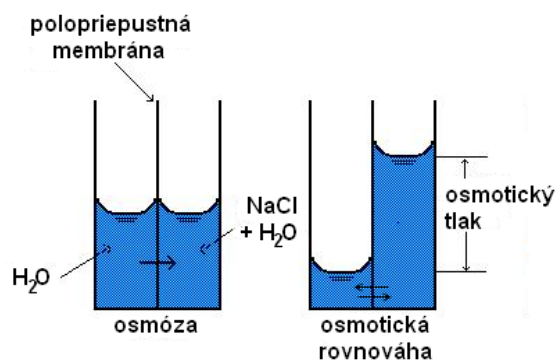


Obr. 7.4 Fázový diagram rozpúšťadla (H_2O) a roztoku s vyznačením teplôt tuhnutia pri tlaku p_{atm}

Osmotický tlak je určený vonkajším tlakom, ktorým sa musí pôsobiť na roztok, aby sa zabránilo osmóze (t. j. vznikaníu rozpúšťadla do roztoku). Vyjadrujeme ho van't Hoffovou rovnicou osmotického tlaku:

$$\pi = c.R.T \quad (7.5)$$

kde c – koncentrácia roztoku, R – mólová plynová konštanta, T – absolútna teplota. Táto rovnica vyjadruje úzku súvislosť medzi chovaním sa ideálneho plynu a ideálneho (zriedeného) roztoku.



Obr. 7.5 Znáznornenie osmózy a osmotической rovnováhy

7.3 Najbežnejšie spôsoby vyjadrenia zloženia roztokov

Hmotnostný zlomok látky A (w_A) - podiel hmotnosti (m_A) rozpustenej látky a hmotnosti roztoku (m_\ominus). Hmotnosť roztoku (m_\ominus) je súčtom hmotností rozpustenej látky (m_A) a rozpúšťadla (m_R):

$$w_A = \frac{m_A}{m_\ominus} \quad (7.6)$$

Súčin $w_A \cdot 100$ vyjadruje hmotnostné percentá látky A v roztoku.

Objemový zlomok látky A (φ_A) - podiel objemu rozpustenej látky (V_A) a objemu roztoku (V_\ominus):

$$\varphi_A = \frac{V_A}{V_\ominus} \quad (7.7)$$

Súčin $\varphi_A \cdot 100$ vyjadruje objemové percentá látky A v roztoku.

Koncentrácia látkového množstva c_A – podiel látkového množstva rozpustenej látky (n_A) a objemu roztoku (V_\ominus):

$$c_A = \frac{n_A}{V_\ominus} \text{ [mol.dm}^{-3}\text{]} \quad (7.8)$$

Molalita c_m – podiel látkového množstva rozpustenej látky (n_A) a hmotnosti rozpúšťadla (m_R):

$$c_m = \frac{n_A}{m_R} \text{ [mol.kg}^{-1}\text{]} \quad (7.9)$$

Pozn.: Namiesto vyjadrenia „koncentrácia roztoku je xy mol.dm⁻³“ sa často používa formulácia „roztok je xy molárny“ (zapiše sa xy M).

Mólový zlomok x_i udáva pomer medzi látkovým množstvom určitej zložky roztoku (zmesi) a súčtom látkových množstiev všetkých zložiek sústavy. Keď je v sústave obsahujúcej g zložiek n_i mólov látky i , mólový zlomok látky i je daný vzťahom:

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_q} = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^{j=q} n_j} \quad (7.10)$$

Súčet mólových zlomkov všetkých zložiek sústavy sa vždy rovná jednej.

Zmiešavacie rovnice

$$A) \quad m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2 = m_3 \cdot w_3 \quad m_3 = m_1 + m_2$$

m_1, m_2, m_3 - hmotnosti roztokov

w_1, w_2, w_3 - hmotnostné zlomky rozpustenej látky

$$B) \quad V_1 \cdot c_1 + V_2 \cdot c_2 = V_3 \cdot c_3 \quad V_3 = V_1 + V_2$$

V_1, V_2, V_3 - objemy roztokov

c_1, c_2, c_3 - koncentrácie

Zmiešavacie rovnice používame aj pri riedení roztokov vodou, pre vodu platí $w_{H_2O} = 0$, $c_{H_2O} = 0$. Rovnice potom nadobudnú tvar:

$$m_1 \cdot w_1 = m_3 \cdot w_3 \quad m_3 = m_1 + m_{H_2O}$$

$$V_1 \cdot c_1 = V_3 \cdot c_3 \quad V_3 = V_1 + V_{H_2O}$$

Pri odparovaní vody z pôvodného roztoku tiež využijeme zmiešavacie rovnice ($w_{H_2O} = 0$, $c_{H_2O} = 0$) a v tomto prípade bude platiť:

$$m_1 \cdot w_1 = m_3 \cdot w_3 \quad m_3 = m_1 - m_{H_2O}$$

$$V_1 \cdot c_1 = V_3 \cdot c_3 \quad V_3 = V_1 - V_{H_2O}$$

Ak pridávame do roztoku tuhú látku ($w_2 = 1$), zmiešavacia rovnica bude:

$$m_1 \cdot w_1 + m_2 = m_3 \cdot w_3 \quad m_3 = m_1 + m_2$$

$$m_1 \cdot w_1 + m_2 = m_3 \cdot w_3 \quad m_3 = m_1 + m_2$$

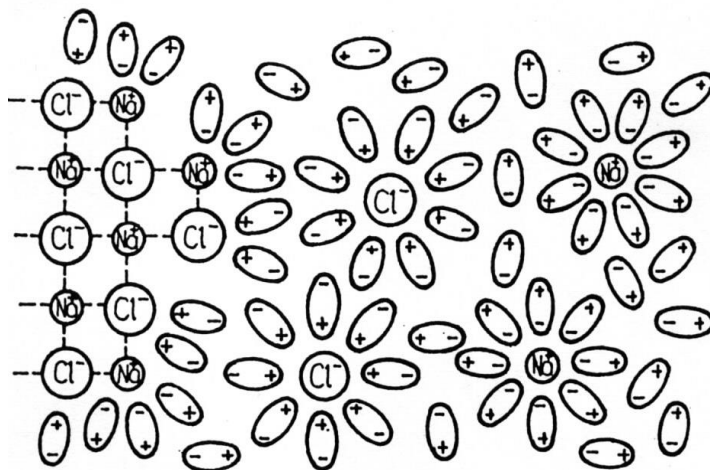
8. ELEKTROLYTY

Pojem *elektrolyt* sa používa v dvoch významoch. Označuje sa ním *zlúčenina, ktorá sa pri rozpúšťaní rozkladá na ióny* (ionizuje, disociuje) a tiež *roztok obsahujúci ióny, ktorých prítomnosť spôsobuje jeho elektrickú vodivosť*.

Proces, pri ktorom sa iónová alebo kovalentná polárna zlúčenina rozkladá pôsobením polárneho rozpúšťadla (najčastejšie vody) na ióny, sa nazýva *elektrolytická disociácia (ionizácia)*.

8.1 Mechanizmus procesu ionizácie, slabé a silné elektrolyty

Pri styku kryštálu iónovej zlúčeniny s polárnym rozpúšťadlom sa zoskupujú okolo iónov na povrchu kryštálu polárne molekuly rozpúšťadla tak, že kladné póly dipólov vyhľadávajú blízkosť aniónov a záporné póly sa sústreďujú nad kationmi. Tým sú ióny elektrostaticky priťahované smerom von od povrchu iónového kryštálu, v dôsledku čoho sa príťažlivé sily medzi iónmi podstatne oslabujú. Len čo sily priťahovania molekúl rozpúšťadla a iónov prevládajú nad väzbovými silami iónov v kryštálovej štruktúre, kryštál sa rozpadá a ióny prechádzajú do roztoku (obr. 8.1).



Obr. 8.1 Znáznornenie elektrolytickej disociácie iónového kryštálu (NaCl)

Vo vode však neionizujú len typicky iónové, ale aj molekulové zlúčeniny, ak sú ich molekuly dostatočne polárne. Dipóly rozpúšťadla, ktoré sa pritiahnu ku koncom polárnej molekuly ju deformujú a zapričiňujú oddialenie jej pólov, takže molekula sa v dôsledku toho napokon rozpadne na jednotlivé ióny.

Vychádzajúc z naznačených predstáv, ľahko pochopíme, prečo polárne rozpúšťadlá dobre rozpúšťajú iónové a polárne zlúčeniny a zle nepolárne, prípadne málo polárne zlúčeniny. Súčasne je zrejmé, že pri ionizácii sa budú štiepiť prednostne tie väzby, ktoré sú v danej zlúčenine najpolárnejšie. Preto napr. hydroxid draselný KOH sa ionizuje na K^+ a OH^- , kým kyselina dusičná HNO_3 , i keď obsahuje skupinu OH, ionizuje sa na H^+ a NO_3^- . Je to tým, že účinkom vody sa štiepi vždy najpolárnejšia väzba, a tou je pri KOH väzba medzi atómom draslíka a kyslíka, ktorá je prakticky iónová, kým v HNO_3 väzba medzi atómom vodíka a kyslíka, ktorá je vzhľadom na štruktúru tejto molekuly silne polarizovaná smerom k atómu kyslíka. Z toho názorne vyplýva, aký podstatný vplyv má chemická štruktúra elektrolytov na charakter ich ionizácie, a teda aj na ich chemické vlastnosti v roztokoch.

Po uvoľnení z kryštálu, prípadne po vytvorení z molekuly, sú ióny ihneď zo všetkých strán obalené istým počtom molekúl rozpúšťadla; tento dej sa označuje ako *solvatácia*. Ak je rozpúšťadlom voda, hovorí sa o *hydratácii*. Hydratácia má podstatný vplyv na mnohé vlastnosti iónov vo vodných roztokoch. Uvoľňuje sa pri nej veľké množstvo tepla, označovaného ako hydratačné, čím sa zľahčuje alebo dokonca vôbec umožňuje rozpúšťanie látky, ktoré samo osebe je dej endotermický. Hydratácia súčasne stabilizuje ióny v roztoku tým, že im zabraňuje znovu sa spojovať do štruktúry kryštálu, prípadne molekúl. Na posúdenie miery ionizácie látok v roztokoch zaviedol Arrhenius *ionizačný stupeň α* :

$$\alpha = \frac{(n_{AB})_{dis}}{n_{AB}} \quad (8.1)$$

kde AB – látka, ktorá účinkom H_2O (polárneho rozpúšťadla) ionizuje, $(n_{AB})_{dis}$ – látkové množstvo ionizovaného elektrolytu, n_{AB} – celkové látkové množstvo elektrolytu AB .

Podľa hodnoty ionizačného stupňa α triedime elektrolyty na *silné* a *slabé*. Silné elektrolyty sú v roztoku vždy úplne ionizované aj pri vysokých koncentráciách ($\alpha = 1$). Slabé elektrolyty sú len čiastočne ionizované ($\alpha < 1$), pri danej teplote sa vždy ustáli rovnováha medzi iónmi a neionizovanými molekulami v roztoku. Hodnota ionizačného stupňa slabého elektrolytu závisí od teploty a koncentrácie (pri danej teplote α rastie s poklesom koncentrácie).

8.1.1 Slabé elektrolyty

V roztoku slabého elektrolytu AB sa pri danej teplote ustáli rovnováha medzi iónmi a neionizovanými molekulami:



Podľa Guldbergovho -Waagovho zákona možno rovnovážnu konštantu tejto reakcie vyjadriť:

$$K = \frac{c_{A^+} \cdot c_{B^-}}{c_{AB}} \quad (8.2)$$

kde c_{A^+} a c_{B^-} sú koncentrácie katiónov a aniónov, c_{AB} je koncentrácia neionizovaných molekúl a rovnovážna konštantu K je **ionizačná (disociačná) konštantu slabého elektrolytu** AB pri danej teplote.

Ak je c_{AB} koncentrácia elektrolytu AB a α jeho ionizačný stupeň pri tejto koncentrácii, potom $c_{AB} \cdot \alpha$ je rovnovážna koncentrácia katiónov a aniónov a $c_{AB} \cdot (1 - \alpha)$ rovnovážna koncentrácia neionizovaného elektrolytu. Dosadením týchto vzťahov do rovnice (8.2) dostaneme výraz:

$$K = \frac{c_{AB} \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \quad (8.3)$$

Rovnica (8.3) vyjadruje tzv. **Ostwaldov zried'ovací zákon**, ktorý udáva závislosť ionizačného stupňa α od koncentrácie c_{AB} elektrolytu AB v roztoku. Keďže hodnota ionizačnej konštanty K sa pri danej teplote nemôže zmeniť, musí sa pri znížení koncentrácie c_{AB} zvýšiť hodnota ionizačného stupňa α .

8.1.2 Silné elektrolyty

Pre silné elektrolyty, ktoré sú v roztoku vždy úplne ionizované (aj pri vysokých koncentráciách), Ostwaldov zried'ovací zákon nemôže platiť. Tak isto ionizačná konštantu a ionizačný stupeň strácajú svoj pôvodný význam.

Zníženie osmotického tlaku, ako i pokles elektrickej vodivosti, ktoré nastávajú v roztokoch silných elektrolytov pri zvyšovaní ich koncentrácie, nesúvisí s neúplnou ionizáciou, ako to vysvetľoval Arrhenius, ale so vzájomným silovým pôsobením medzi elektrickými nábojmi iónov. Každý ión priťahuje ióny opačne nabitú a odpudzuje súhlasné ióny, takže v okolí každého iónu je väčší počet iónov s opačným znamienkom. Ióny sa takto navzájom silovo ovplyvňujú a ich voľná pohyblivosť je tým obmedzená, čo sa

prejavuje zmenšením ich účasti na prenose elektriny roztokom. Podobne i pre vlastnosti, ktoré závisia od počtu častíc v roztoku (osmotický tlak a pod.), nie sú smerodajné všetky prítomné ióny, ale len ich určitý podiel, ktorý je daný mierou vzájomného medziiónového pôsobenia.

Z týchto príčin sa pre silné elektrolyty (pri vysokých koncentráciách) namiesto skutočných koncentrácií zavádzajú isté „účinné“ koncentrácie elektrolytov, ktoré určujú všetky základné vlastnosti roztokov a označujú sa ako *aktivity (aktívne koncentrácie)*.

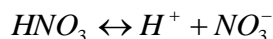
Aktivita rozpustenej látky AB, a_{AB} sa vypočíta z jej koncentrácie c_{AB} vynásobením príslušným *aktivitným koeficientom* f_{AB} , ktorý sa môže zistiť experimentálne alebo výpočtom; platí teda:

$$a_{AB} = c_{AB} \cdot f_{AB} \quad (8.4)$$

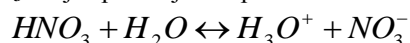
8.2 Kyseliny a zásady

8.2.1 Arrheniova teória kyselín a zásad

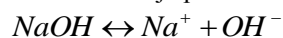
Arrheniova teória je jednou z prvých teórií kyselín a zásad. Jej platnosť je obmedzená len na vodné roztoky. V zmysle tejto teórie *je kyselina zlúčenina, ktorá sa vo vodnom roztoku ionizuje za vzniku vodíkových katiónov H^+ , zásada je zlúčenina, ktorá sa ionizuje za vzniku hydroxidových aniónov OH^-* . Napríklad kyselina dusičná sa ionizuje podľa schémy:



Vzhľadom na nestálosť katiónu H^+ , ktorý sa spája s molekulou vody za vzniku *hydroxóniového katiónu H_3O^+* je správnejšie zapísať reakciu ako:

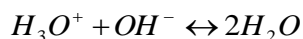


Hydroxid sodný sa vo vodnom prostredí ionizuje podľa reakčnej schémy:

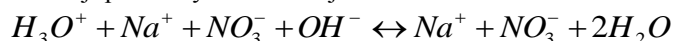


Sila kyselín alebo zásad podľa Arrhenia závisí od koncentrácie H_3O^+ alebo OH^- v roztoku, ktorá je určená stupňom ionizácie. Čím viac sú kyseliny alebo zásady v roztoku ionizované, tým sú silnejšie.

Zmiešaním ekvivalentného množstva kyseliny a zásady dôjde k vzájomnej reakcii H_3O^+ a OH^- za vzniku veľmi málo ionizovanej vody:



V tomto deji tkvie podstata **neutralizácie** kyseliny zásadou. Anióny kyseliny a kationy zásady sa na tomto deji prakticky nezúčastňujú:



Reakčné teplo neutralizácie, tzv. **neutralizačné teplo**, má pri neutralizácii silnej kyseliny silnou zásadou v zriedených roztokoch vždy rovnakú hodnotu $\Delta H = -56,74$ kJ pre vznik jedného mólu vody. Je to spôsobené tým, že podstatou neutralizácie je v takom prípade vždy jediná reakcia. Pri neutralizácii slabých kyselín alebo slabých zásad prebiehajú okrem neutralizácie ešte iné reakcie, predovšetkým ďalšia ionizácia slabej kyseliny, prípadne zásady, a hodnota neutralizačného tepla sa teda od uvedenej hodnoty líši.

8.2.2 Brönstedova teória kyselín a zásad

Arrheniova teória kyselín a zásad je veľmi úzka, lebo sa vzťahuje len na vodné roztoky a vôbec neprihliada na interakciu medzi rozpustenou látkou a rozpúšťadlom.

Tieto nedostatky odstránila tzv. **protolytická teória kyselín a zásad**, ktorú vypracoval r. 1923 N. J. Brönsted a ktorá sa z hľadiska modernej teórie roztokov ukázala ako najužitočnejšia. **Podľa Brönsteda sa za kyselinu považuje molekula, ktorá je schopná odovzdať protón H^+ (je donorom protónu) a za zásadu látka, ktorá môže protón H^+ prijímať (je akceptorom protónu).** Kyseliny a zásady sa spoločne označujú ako **protolyty** a reakcie sprostredkované výmenou protónu sa nazývajú **protolytické**.

Každá kyselina K je spriahnutá so zodpovedajúcou zásadou Z, s ktorou tvorí tzv. konjugovanú dvojicu:



Príklady konjugovaných dvojíc Brönstedových kyselín a zásad sú uvedené v tabuľke 8.1.

Tab. 8.1 Príklady konjugovaných dvojíc Brönstedových kyselín a zásad

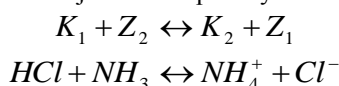
Brönstedova kyselina (K)		Brönstedova zásada (Z)		Protón
H_2SO_4	\leftrightarrow	HSO_4^-	+	H^+
HSO_4^-	\leftrightarrow	SO_4^{2-}	+	H^+
H_3O^+	\leftrightarrow	H_2O	+	H^+
H_2O	\leftrightarrow	OH^-	+	H^+

Látky, ktoré môžu pri reakcii s jednou látkou protón prijať (t. j. správať sa ako zásady) a pri reakcii s druhou látkou protón odovzdať (t. j. správať sa ako kyseliny) nazývame amfotérnymi látkami (napr. HSO_4^- , H_2O z tab. 8.1).

Funkcia Bröstedovej kyseliny alebo zásady sa môže prejavíť až po spojení dvoch konjugovaných sústav. Voľné protóny v roztokoch nie sú schopné existencie, a preto kyselina K_1 môže svoj protón odštiepiť iba vtedy, ak je prítomná zásada Z_2 , ktorá by ho prijala a pritom vznikne nová kyselina K_2 a zásada Z_1 . Pri reakcii HCl a NH_3 môžeme rozpísať dve čiastkové reakcie:



Tieto čiastkové reakcie súborne dávajú celkovú protolytickú reakciu:



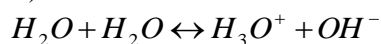
Reakciou kyseliny so zásadou sa tak tvorí nová sústava kyseliny a zásady, ktorá potom určuje výslednú reakciu roztoku.

8.2.3 Autoprotolýza, vodíkový exponent pH

Autoprotolýza je protolytická reakcia prebiehajúca medzi rovnakými molekulami. Často k nej dochádza medzi molekulami rozpúšťadla schopného výmeny protónu (napr. H_2O , CH_3COOH , HF , H_2SO_4). Z pohľadu Bröstedovej teórie pri autoprotolýze zastáva jedna molekula pozíciu kyseliny a druhá zásady (aj keď ide o rovnaké molekuly).

Vzhľadom na to, že H^+ nie je schopný samostatnej existencie, solvatuje sa v roztoku molekulou rozpúšťadla za vzniku kationu. Podľa N. Bjerruma sa označuje protón, solvovaný molekulou rozpúšťadla ako **lyóniový ión** a anión, vzniknutý z molekuly rozpúšťadla stratou protónu, ako **lyátový ión**.

Typickým príkladom je autoprotolýza vody, ktorá má určitý stabilný počet molekúl ionizovaných a preto ju možno pokladať za veľmi slabý elektrolyt (aj dokonale čistá voda nepatrne vedie elektrický prúd):



Rovnováhu tejto reakcie pri danej teplote charakterizuje **autoprotolytická konštanta K** , ktorá sa vyjadří analogicky ako ionizačná konštanta slabého elektrolytu (rovnica 8.2):

$$K = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-}}{(c_{H_2O})^2} \quad (8.5)$$

Vzhľadom na nepatrnú ionizáciu vody možno vo vode a v zriedených roztokoch považovať koncentráciu vody za konštantnú a uvedený vzťah upraviť takto:

$$K \cdot (c_{H_2O})^2 = K_V = c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} \quad (8.6)$$

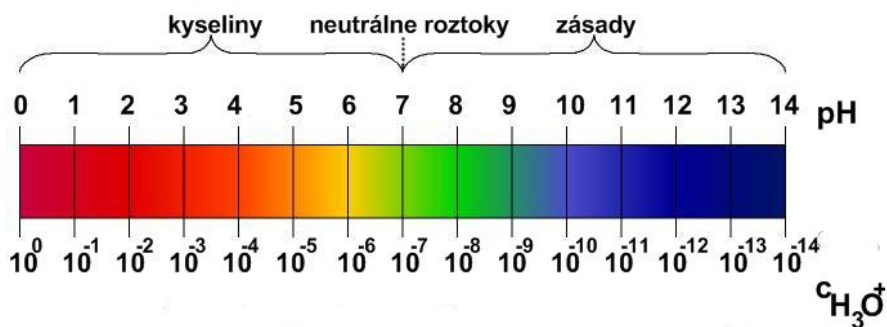
Takto definovaná rovnovážna konštantna K_V sa nazýva **iónový súčin vody**. Zistilo sa, že iónový súčin vody K_V pri teplote 25 °C má hodnotu $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$. To znamená, že v čistej vode sa pri tejto teplote koncentrácia hydroxóniových kationov, ako aj hydroxidových aniónov, rovná $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pretože ionizácia vody je reakcia silne endotermická ($\Delta H = 56,74 \text{ kJ}$), iónový súčin vody sa s rastúcou teplotou podstatne zvyšuje.

Pre zjednodušenie údajov o koncentrácii H_3O^+ vo vodných roztokoch bol zavedený **vodíkový exponent pH** , definovaný ako **záporný dekadický logaritmus aktivity H_3O^+** . Pri zriedených roztokoch možno namiesto aktivity použiť koncentráciu H_3O^+ a pH je dané vzťahom:

$$pH = -\log c_{H_3O^+} \quad (8.7)$$

Pre H_2O a neutrálne vodné roztoky pri teplote 25 °C platí: $pH = -\log 10^{-7} = 7$ (pri 0 °C $pH = 7,5$, pri 100 °C $pH = 6,12$).

Keďže iónový súčin vody $K_V = 10^{-14}$, vo vodných roztokoch je rozsah pH stupnice 0 až 14, (obr. 8.2).



Obr. 8.2 Škála pH a koncentrácie H_3O^+ kyslých, neutrálnych a zásaditých vodných roztokov

Neutrálne roztoky majú $pH = 7$ a platí, že $c_{H_3O^+} = c_{OH^-}$. *Kyslé roztoky* majú $pH < 7$ a $c_{H_3O^+} > c_{OH^-}$, *pH zásaditých roztokov* je väčšie ako 7 a $c_{H_3O^+} < c_{OH^-}$.

Látky, ktorých sfarbenie sa mení v závislosti od pH prostredia, sa nazývajú **acidobázické indikátory**. Sú to najčastejšie slabé organické kyseliny alebo zásady, ktorých ionizovaná a neionizovaná forma majú odlišnú farbu. Sfarbenie zlúčeniny vo všeobecnosti vzniká tým, že zlúčenina absorbuje niektorú časť viditeľného žiarenia (modrú, zelenú, žltú alebo červenú), čo je podmienené jej štruktúrou. Akonáhle sa štruktúra látky zmení, napr. v dôsledku zmeny pH, zmení sa aj absorpcia viditeľného žiarenia a tým aj sfarbenie zlúčeniny. Prehľad vybraných bežných acidobázických indikátorov je uvedený v tab. 8.2.

Tab. 8.2 Niektoré bežné acidobázické indikátory

Acidobázický indikátor	Farebný prechod	Interval pH farebného prechodu
Tymolová modrá	červená → žltá	1,2 – 2,8
Bromfenolová modrá	žltá → modrofialová	3 – 4,6
Metylová oranž	oranžová → žltá	3,1 – 4,4
Metylová červeň	červená → žltá	4,2 – 6,3
Bromtymolová modrá	žltá → modrá	6 – 7,6
Krezolová červeň	žltá → červená	7,2 – 8,8
Fenolftaleín	bezfarebná → ružovofialová	8,3 - 10
Tymolftaleín	bezfarebná → modrá	9,3 – 10,5

8.2.4 Sila Brönstedových kyselín a zásad

Silu Brönstedových kyselín a zásad posudzujeme podľa hodnoty ich ionizačných konštánt získaných za rovnakých podmienok (t. j. pri rovnakej koncentrácii a teplote).

Ak je rozpúšťadlo H_2O , ionizáciu ľubovoľnej Brönstedovej kyseliny (K), pri ktorej vzniká H_3O^+ a Brönstedova zásada (Z) môžeme zapísať:



Rovnovážna (ionizačná) konštanta K tejto reakcie bude:

$$K = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_Z}{c_K \cdot c_{H_2O}} \quad (8.8)$$

Po začlenení c_{H_2O} do K dostaneme **konštantu kyslosti K_K** :

$$K \cdot c_{H_2O} = K_K = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_Z}{c_K} \quad (8.9)$$

Podobný vzťah získame pre **konštantu zásaditosti K_Z** (vychádza sa z rovnice $Z + H_2O \leftrightarrow K + OH^-$):

$$K_Z = \frac{c_{OH^-} \cdot c_K}{c_Z} \quad (8.10)$$

Pre súčin konštant kyslosti K_K a zásaditosti K_Z v rámci konjugovanej dvojice platí, že sa rovná iónovému súčinu vody K_V :

$$K_K \cdot K_Z = K_V = 10^{-14} \quad (8.11)$$

Zo vzťahu (8.11) vyplýva, že čím silnejšia je kyselina, tým slabšia je jej konjugovaná zásada a naopak (Např.: $K_K(HClO_4) = 10^{10}$, $K_Z(ClO_4^-) = 10^{-24}$).

Sila kyselín sa dá posúdiť aj podľa ich zloženia a štruktúry. Obvykle sú tým silnejšie, čím vyššie je oxidačné číslo centrálného atómu (např. v dvojici $HNO_2 - HNO_3$ je HNO_3 silnejšia kyselina).

Z hľadiska štruktúry, ktorá závisí od oxidačného čísla centrálného atómu X , sa vyčleňujú štyri skupiny kyslíkatých kyselín s rôznou silou (n – počet atómov).

- **veľmi slabé kyseliny H_nXO_n** (např. $HClO$, H_3BO_3 , H_4SiO_4), $K_K < 10^{-4}$,
- **slabé kyseliny H_nXO_{n+1}** (např. HNO_2 , H_2SO_3 , H_3PO_4), $K_K = 10^{-2} - 10^{-4}$,
- **silné kyseliny H_nXO_{n+2}** (např. $HAsO_3$, $HClO_3$, HNO_3 , H_2SO_4), $K_K > 10^{-2}$,
- **veľmi silné kyseliny H_nXO_{n+3}** (např. $HClO_4$, $HMnO_4$).

Pozn.: Silné a veľmi silné kyseliny sú úplne ionizované, ich silu možno rozlíšiť např. v kyseline octovej, kde sú H_nXO_{n+3} podstatne silnejšie ako H_nXO_{n+2} .

Sila bezkyslíkatých kyselín so všeobecným vzorcom H_nX rastie najmä so zvyšujúcou sa elektrónovou afinitou atómu X (alebo skupiny) viazaného s vodíkom a s poklesom energie väzby $H - X$.

8.2.5 Lewisova teória kyselín a zásad

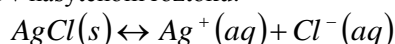
Brönstedovu teóriu nemožno použiť v prípade tzv. *aprotných rozpúšťadiel*, ktorých molekuly nie sú schopné ani odovzdávať, ani viazať protóny (kvapalný oxid siričitý, chlorid tionylu, benzén a i.). To podnietilo G.N. Lewisa (1923) k odlišnému zovšeobecneniu pojatia kyselín a zásad.

Podľa Lewisovej teórie *zásada je látka, ktorá je donorom voľného elektrónového páru (poskytuje elektrónový pár), kým kyselina je látka, ktorá môže viazať voľný elektrónový pár inej častice, a je teda jeho akceptorom*. Neutralizácia kyseliny zásadou je podmienená vznikom koordinačnej (donorno – akceptornej) väzby. V koordinačných zlúčeninách sú katióny kovov najčastejšie v pozícii centrálnych atómov - majú k dispozícii prázdny orbitál, do ktorého prijímajú elektrónový pár, t. j. sú to Lewisove kyseliny a ligandy (napr. H₂O, NH₃, Cl⁻) sú donormi elektrónových párov, teda Lewisove zásady.

8.3 Reakcie iónov v roztokoch

8.3.1 Súčin rozpustnosti

Dôležitými reakciami medzi iónmi v roztokoch sú tie, pri ktorých vznikajú málo rozpustné zlúčeniny. Ak máme nasýtený roztok silného, málo rozpustného elektrolytu (napr. chloridu strieborného), ktorý je v styku so svojou tuhou fázou, ustáli sa rovnováha medzi tuhou fázou a iónmi v nasýtenom roztoku:



Túto rovnováhu môžeme vyjadriť rovnovážnou konštantou K :

$$K = \frac{c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-}}{c_{AgCl}} \quad (8.12)$$

kde c_{Ag^+} , c_{Cl^-} a c_{AgCl} sú príslušné koncentrácie. Keďže koncentrácia tuhého elektrolytu c_{AgCl} je konštantná, vzťah (8.11) nadobudne tvar:

$$K \cdot c_{AgCl} = S_{AgCl} = c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} \quad (8.13)$$

S_{AgCl} je *súčin rozpustnosti* chloridu strieborného. Všeobecne je súčin rozpustnosti elektrolytu A_mB_n daný:

$$S_{A_mB_n} = c_{A^{n+}}^m \cdot c_{B^{m-}}^n \quad (8.14)$$

Je to konštanta charakterizujúca iónovú rovnováhu v roztokoch málo rozpustných elektrolytov. Hodnoty súčinu rozpustnosti niektorých málo rozpustných iónových zlúčenín sú uvedené v tab. 8.3.

Tab. 8.3 Súčiny rozpustnosti niektorých málo rozpustných iónových zlúčenín pri 25 °C

Vzorec málo rozpustnej iónovej zlúčeniny	Súčin rozpustnosti	Vzorec málo rozpustnej iónovej zlúčeniny	Súčin rozpustnosti
Al(OH) ₃	1,8.10 ⁻³³	CuS	6.10 ⁻³⁷
Ag ₂ S	6.10 ⁻⁵¹	Fe(OH) ₂	1,6.10 ⁻¹⁴
Ag ₂ SO ₄	1,4.10 ⁻⁵	Fe(OH) ₃	1,1.10 ⁻³⁶
BaCO ₃	8,1.10 ⁻⁹	FeS	6.10 ⁻¹⁹
BaSO ₄	1,1.10 ⁻¹⁰	HgS	4.10 ⁻⁵⁴
CaCO ₃	8,7.10 ⁻⁹	NiS	1,4.10 ⁻²⁴
CaF ₂	4.10 ⁻¹¹	PbCl ₂	2,4.10 ⁻⁴
Cr(OH) ₃	3.10 ⁻²⁹	PbS	3,4.10 ⁻²⁸

Hodnota S_{AgCl} pri 18 °C je $S_{AgCl} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{dm}^{-6}$, takže v nasýtenom roztoku tejto soli je koncentrácia strieborných iónov:

$$c_{Ag^+} = c_{Ag^+} = \sqrt{S_{AgCl}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (8.15)$$

a rovnako veľká je i koncentrácia chloridových iónov. Ak prekročí v roztoku súčin koncentrácií prítomných iónov hodnotu súčinu rozpustnosti pri danej teplote, začne sa vylučovať málo rozpustná látka z roztoku, a v takom prípade hovoríme o zrážaní. Opačne možno povedať, že látka sa rozpúšťa v roztoku dovtedy, kým sa v ňom nedosiahne taká hodnota súčinu koncentrácií jej iónov, ktorá zodpovedá súčinu rozpustnosti pri danej teplote.

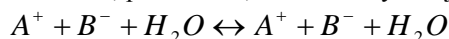
Hodnota súčinu rozpustnosti sa musí zachovať konštantná i vtedy, keď je v nasýtenom roztoku nadbytok niektorého z iónov zrazeniny. Ak zvýšime napr. v nasýtenom roztoku chloridu strieborného koncentráciu chloridových iónov na hodnotu $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, aby súčin $c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-}$ neprevýšil hodnotu súčinu rozpustnosti, musí sa koncentrácia strieborných iónov znížiť z pôvodnej hodnoty $1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ na hodnotu $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. To teda znamená, že nadbytkom jedného z iónov ťažko rozpustnej soli znížime koncentráciu

druhého z týchto iónov, a tým i rozpustnosť príslušnej soli. Tento poznatok sa často využíva v analytickej chémii na znižovanie rozpustnosti zrazenín.

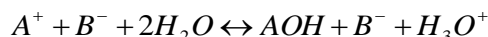
8.3.2 Hydrolýza solí

Hydrolýza je protolytická reakcia iónov rozpustenej soli s molekulami vody za vzniku H_3O^+ kationov alebo OH^- aniónov. Ak takáto reakcia prebieha v inom rozpúšťadle ako vo vode, označuje sa ako **solvolýza**.

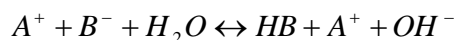
V dôsledku hydrolýzy vodné roztoky niektorých solí reagujú kyslo, iných zásadito alebo neutrálne. Ak ide o **sol' silnej kyseliny a silnej zásady** (napr. NaCl, ktorý vzniká neutralizáciou silnej kyseliny HCl a silnej zásady NaOH), hydrolýza neprebíha a roztok má **neutrálnu reakciu**. Všeobecne, pre sol' AB, tento stav vystihuje rovnica:



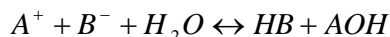
V prípade **solí silnej kyseliny a slabej zásady** (napr. NH_4Cl , $FeCl_3$) vo vodnom roztoku prebieha hydrolýza. Vzniká málo ionizovaný hydroxid (AOH) a výsledkom je **kyslá reakcia** roztoku:



Vo vodnom roztoku **solí slabej kyseliny a silnej zásady** (napr. Na_2CO_3 , KCN) tiež dochádza k hydrolýze, ale na rozdiel od predchádzajúceho prípadu vzniká málo ionizovaná kyselina (HB) a roztok má **zásaditú reakciu**:



Hydrolýza prebieha aj vo vodnom roztoku **solí slabej kyseliny a slabej zásady** (napr. NH_4CN , NH_4NO_2). V tomto prípade **môže byť reakcia roztoku neutrálna, slabo kyslá alebo slabo zásaditá** v závislosti od toho, či má väčšiu disociačnú konštantu kyselina alebo zásada:



Kvantitatívnou mierou hydrolýzy je stupeň hydrolýzy, ktorý sa udáva podielom hydrolyzovaného látkového množstva a celkového látkového množstva rozpustenej soli. Stupeň hydrolýzy závisí od koncentrácie roztoku a od teploty. Čím je roztok zriedenejší a teplota vyššia, tým má stupeň hydrolýzy vyššiu hodnotu.

Hydrolýzu môžeme potlačiť, zvýšením koncentrácie, znížením teploty alebo pridaním produktov danej hydrolytickej reakcie (prídavkom kyseliny v prípade kyslej hydrolýzy a zásady pri zásaditej hydrolýze).

8.3.3 Tlmivé roztoky (pufry)

Tlmivé roztoky sú roztoky, ktoré majú schopnosť odolávať zmene pH pri pridaní malého množstva silnej kyseliny alebo zásady. Pripravujú sa zmiešaním slabej kyseliny a jej soli alebo zmiešaním slabej zásady a jej soli. pH tlmivého roztoku závisí len od pomeru koncentrácií kyseliny (zásady) a jej soli, zriedením roztoku sa prakticky nemení.

Tlmivým roztokom je napr. zmes kyseliny octovej a octanu sodného. Ak pridáme do tohto roztoku silnú kyselinu (napr. HCl), táto silná kyselina vytlačí zo soli - octanu sodného slabú kyselinu octovú za vzniku soli silnej kyseliny (NaCl). pH roztoku, obsahujúceho tento tlmivý roztok, sa teda prídavkom silnej kyseliny výrazne nezmení.

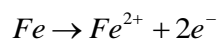
Ak pridáme do zmesi kyseliny octovej a octanu sodného silnú zásadu (napr. NaOH), táto bude reagovať so slabou kyselinou octovou za vzniku octanu sodného (t. j. soli slabej kyseliny octovej a silnej zásady). pH roztoku, obsahujúceho tento tlmivý roztok, sa prídavkom silnej zásady tiež výrazne nezmení.

8.4 Oxidačno-redukčné deje

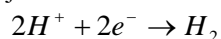
Oxidačno-redukčné deje sú reakcie, pri ktorých dochádza k výmene elektrónov medzi oxidovadlom a redukovadlom. *Oxidovadlo (oxidačné činidlo)* je látka, ktorá pri reakcii elektróny prijíma a pritom sa sama redukuje. *Redukovadlo (redukčné činidlo)* je látka, ktorá pri reakcii elektróny odovzdáva a sama sa pritom oxiduje.

Oxidácia je dej, pri ktorom atóm (ión) stráca elektróny a tým zvyšuje svoje oxidačné číslo. Oxidácia nemôže prebiehať samostatne, ale vždy zároveň s ňou prebieha aj **redukcia**, t. j. dej, pri ktorom atóm (ión) prijíma elektróny odovzdané pri oxidácii a tým znižuje svoje oxidačné číslo. Celkový počet odovzdaných a prijatých elektrónov v danej sústave sa musí rovnať.

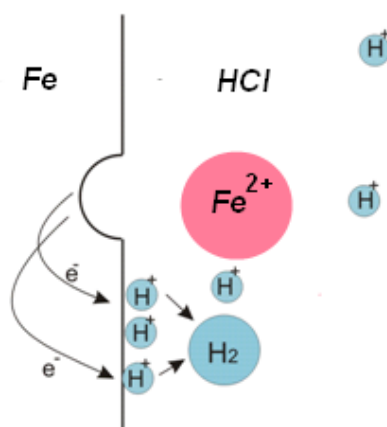
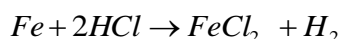
Napríklad pri korózii kovu dochádza k oxidácii kovu a redukcii niektorej zložky prostredia. Po ponorení železa do kyseliny chlorovodíkovej HCl sa do roztoku uvoľňujú katióny Fe^{2+} , táto reakcia je oxidačná:



V kove pri tejto reakcii zostávajú viazané elektróny $2e^-$, čím sa kov polarizuje. Roztok HCl obsahuje katióny H^+ a anióny Cl^- . H^+ katióny sú priťahované k záporne nabitému kovu, prijímajú od neho elektróny, redukujú sa:



Touto reakciou kov stráca záporný náboj, depolarizuje sa. Oxidačná a redukčná reakcia sú vzájomne viazané rovnakým počtom odovzdaných a prijatých elektrónov. Výsledná rovnica (obr. 8. 3) uvedeného oxidačno-redukčného deja je nasledujúca:



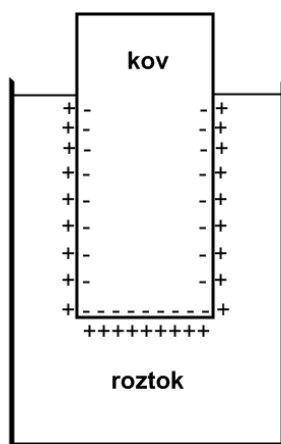
Obr. 8.3 Znárodnenie oxidácie železa v prostredí redukujúcich sa katiónov H^+

8.4.1 Elektródový potenciál

Podľa elementárnej predstavy o kovovej väzbe je kryštál kovu tvorený katiónmi, ktoré obsadzujú uzly väčšinou tesne usporiadanej mriežky a v priestore medzi nimi sa voľne pohybujú od nich odpútané valenčné elektróny. V istom ohľade sa teda štruktúra kovov ponáša na štruktúru iónových zlúčenín, takže pri styku kovového kryštálu s vodou nastáva zhruba podobný dej, ako v prípade rozpúšťania iónového kryštálu vo vode. Účinkom polárnych molekúl vody sa určité množstvo katiónov kovu odštiepuje z kryštálovej štruktúry a prechádza do vody. Elektróny sa však na rozdiel od aniónov iónového kryštálu zo štruktúry kovu odštiepiť nemôžu a ostávajú naďalej v kove, pretože sú viazané ďalšími kovovými katiónmi, ktoré ho v tesne usporiadanej mriežke obklopujú. V dôsledku toho má kov nadbytok elektrónov, čím sa nabíja záporne, kým roztok sa nabíja kladne. Vytvorený záporný náboj na kove však začne priťahovať ióny, ktoré prešli do

roztoku, takže sa ihneď ustáli rovnováha, pri ktorej sa uvoľní z kovu za jednotku času toľko katiónov, koľko sa ich tam opäť vráti. Súčasne sa na povrchu kovu v roztoku vytvorí tzv. elektrická dvojvrstva, zložená z kladných a záporných nábojov (obr. 8.4).

S podobným dejom sa stretneme, ak vložíme kov namiesto čistej vody do roztoku nejakej soli tohto kovu. V tomto prípade môžu takisto z kovu prechádzať ióny do roztoku, avšak v menšej miere než do čistej vody. Ak je však koncentrácia iónov v roztoku dostatočne veľká a tendencia kovu vysielat' do roztoku ióny malá, potom naopak časť iónov sa v roztoku vylúči na povrchu kovu. V tomto prípade sa kov nabije kladne, kým roztoku udelia ostávajúce anióny soli náboj záporný.



Obr. 8.4 Vznik elektrickej dvojvrstvy

Medzi kovom a roztokom vznikne teda určitý potenciálový rozdiel, ktorý predstavuje **elektrodový potenciál** daného kovu. Tento potenciál závisí od charakteru kovu, aj od koncentrácie iónov a od teploty. Veľkosť elektrodového potenciálu možno vypočítať pomocou Nernstovej rovnice, ktorá za štandardných podmienok (25 °C, 101,325 kPa) nadobúda tvar:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{z} \log c_B \quad (8.16)$$

kde z je nábojové číslo iónu a c_B je koncentrácia iónov daného prvku B v roztoku. Veličina E° predstavuje potenciál kovu v roztoku, v ktorom je koncentrácia iónov jednotková, a označuje sa ako **štandardný potenciál príslušného kovu**. Jeho hodnota je mierou schopnosti kovu prechádzať do stavu iónov v elektrolyte, ktorá je rozhodujúca pre jeho chemickú aktivitu pri reakciách v roztokoch. Na túto hodnotu má vplyv veľkosť

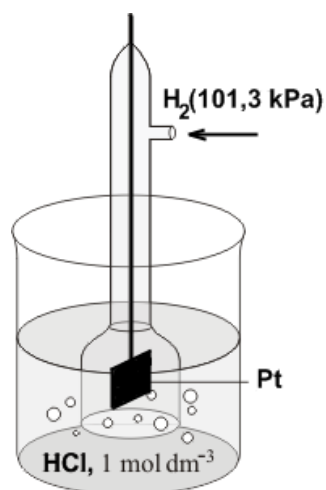
atomizačného tepla a ionizačnej energie dotyčného kovu, ako aj hydratačné teplo vytvorených iónov.

8.4.2 Elektrochemický rad napätia kovov

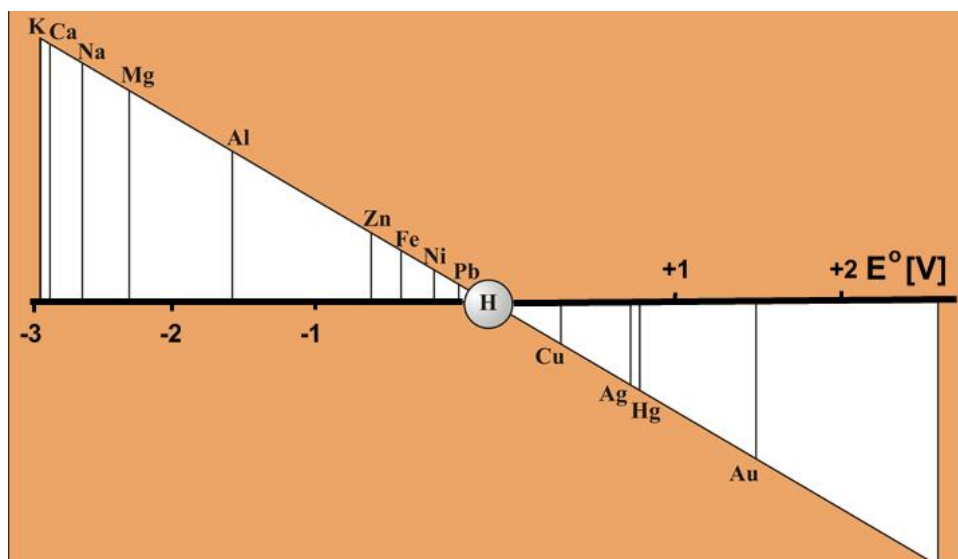
Absolútnu hodnotu elektródového potenciálu kovu experimentálne nemožno určiť, môžu sa však merať potenciálové rozdiely vytvorené medzi elektródami z rôznych kovov. Napríklad medzi zinkovou a medenou elektródou, ktoré sú ponorené do roztokov svojich solí s $c = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$, vznikne potenciálový rozdiel asi 1,1 V, ktorý môžeme zmerať voltmetrom. Takéto zariadenie môže byť aj zdrojom elektrického prúdu a označuje sa ako galvanický článok.

Za štandardnú elektródu, na ktorú sa vzťahujú elektródové potenciály jednotlivých kovov, bola zvolená tzv. **štandardná vodíková elektróda**. Je to platinová elektróda pokrytá platinovou čerňou, nasýtená vodíkom pri parciálnom tlaku 101,325 kPa a ponorená do roztoku kyseliny s jednotkovou aktivitou hydroxóniových (H_3O^+) iónov (obr. 8.5).

Potenciál štandardnej vodíkovej elektródy sa konvenčne pri každej teplote rovná nule. Štandardné potenciály dôležitých kovov pri 25°C v porovnaní so štandardnou vodíkovou elektródou môžeme posúdiť z obr. 8.6. Kovy zoradené podľa hodnôt štandardných potenciálov E° (od najnižších po najvyššie) predstavujú tzv. **elektrochemický rad napätia kovov**.



Obr.8.5 Jedna z používaných konštrukcií štandardnej vodíkovej elektródy

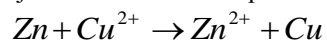


Obr. 8.6 Zoradenie dôležitých kovov do elektrochemického radu napätia

Tento rad sa začína najmenej ušľachtilými kovmi, ktoré javia najväčšiu tendenciu uvoľňovať elektróny a prechádzať na katióny; túto ich vlastnosť nazývame elektropozitivita. Najelektropozitívnejšie kovy – alkalické kovy a kovy alkalických zemín – majú teda najnegatívnejšie elektródové potenciály.

Na druhom konci radu napätia sú naopak ušľachtilé kovy (Ag, Pt, Au a i.), ktoré neochotne tvoria katióny, a preto sa vyznačujú slabou elektropozitivitou.

Všeobecne platí, že čím negatívnejšia je hodnota štandardného potenciálu kovu, tým väčšia je jeho tendencia prechádzať do roztoku v podobe katiónov. Z toho vyplýva, že kov s negatívnejším potenciálom (menej ušľachtilý) redukuje z roztoku ióny kovu s pozitívnejším potenciálom (ušľachtilejšieho) a pritom sám sa oxiduje a prechádza do roztoku v iónovom stave. Ak napr. pôsobíme kovovým zinkom na vodný roztok síranu meďnatého, z roztoku sa vylučuje meď a zinok sa rozpúšťa:



Podobne je to s možnosťou redukcie vodíka. Kovy s negatívnymi potenciálmi sú schopné redukovať katión vodíka z roztokov s dostatočnou koncentráciou iónov H_3O^+ , v ktorých je potenciál vodíkovej elektródy blízky nule. Tieto neušľachtilé kovy sa rozpúšťajú v roztokoch kyselín za vývoja vodíka. Naopak kovy s pozitívnymi potenciálmi nie sú schopné redukovať z roztokov vodíkový katión a nerozpúšťajú sa teda v zriedených

kyselinách. Na rozpúšťanie týchto kovov sa používajú kyseliny, ktoré majú výrazné oxidačné vlastnosti, napr. kyselina dusičná, koncentrovaná kyselina sírová, prípadne lúčavka kráľovská. Oxidačným činidlom tu nie je vodíkový kation, ale atóm N^V, S^{VI} a iné.

Na základe radu napätia možno posúdiť aj správanie sa kovov oproti vode. V čistej vode sa koncentrácia iónov H₃O⁺ rovná 10⁻⁷ mol.dm⁻³, takže potenciál vodíkovej elektródy podľa rovnice (8.13) je $E(\text{H}^+|\text{H}_2) = 0,059 \log 10^{-7} = -0,41\text{V}$. Vodíková elektróda vo vode sa teda v rade napätia nachádza medzi železom a kadmium. V dôsledku toho by mali všetky kovy so zápornejším potenciálom z vody redukovať vodík. Niektoré z týchto kovov, napr. alkalické kovy, skutočne energicky rozkladajú vodu za vývoja vodíka. Pri mnohých neušľachtilých kovoch je však vývin vodíka pri styku s vodou brzdený tým, že sa pokrývajú ochrannou vrstvičkou hydroxidu (napr. hliník, zinok, a i.).

Elektrochemická ušľachtilosť kovov určuje ich termodynamickú stabilitu, ale nevyjadruje ich odolnosť proti korózii (tab. 8.4). Je to spôsobené tým, že korózná odolnosť závisí aj od iných faktorov, najmä od rýchlosti príslušných chemických reakcií a od schopnosti vytvárať nerozpustné korózne produkty, ktoré ďalšiu koróziu spomaľujú.

Tab. 8.4 Porovnanie štandardných potenciálov kovov a ich koróznej odolnosti

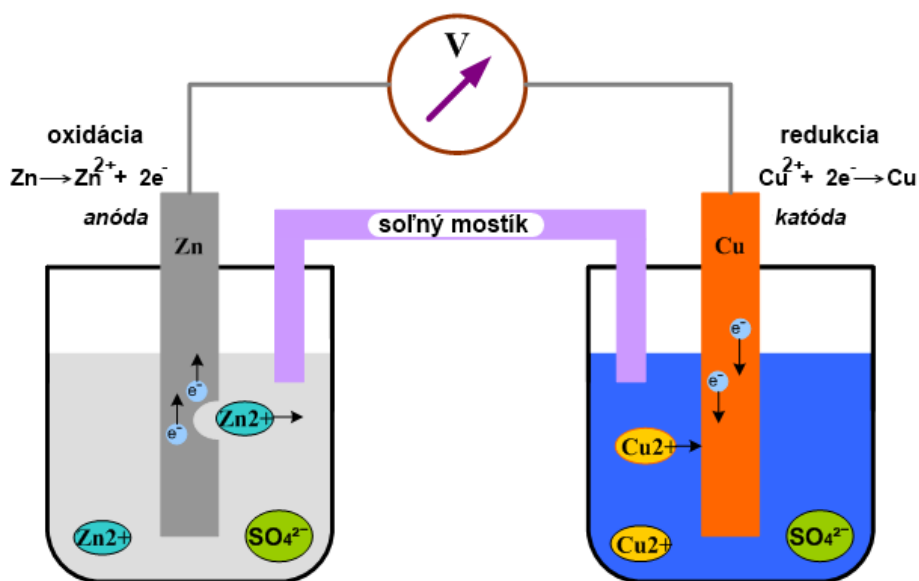
Tvorba katiónov	Štandardný potenciál [V]	Korózná odolnosť
Pt → Pt ²⁺	+1,60	Pt
Au → Au ³⁺	+1,38	Au
Ag → Ag ⁺	+0,81	Zr
Cu → Cu ²⁺	+0,35	Ti
Pb → Pb ²⁺	-0,13	Ag
Sn → Sn ²⁺	-0,16	Cr
Ni → Ni ²⁺	-0,25	Cu
Cd → Cd ²⁺	-0,40	Ni
Fe → Fe ²⁺	-0,44	Pb
Cr → Cr ³⁺	-0,51	Al
Zn → Zn ²⁺	-0,76	Sn
Mn → Mn ²⁺	-1,1	Fe
Zr → Zr ⁴⁺	-1,53	Cd
Ti → Ti ²⁺	-1,63	Zn
Al → Al ³⁺	-1,69	Mg
Mg → Mg ²⁺	-2,37	Mn

8.4.3 Elektromotorické napätie, galvanické články

Pri určitých podmienkach možno prácu chemickej reakcie premeniť na prácu elektrického prúdu. Zariadenie, v ktorom sa chemická energia mení na elektrickú, sa nazýva **galvanický (elektrochemický) článok**. Ak prebieha dej opačne, t. j. dodávame elektrickú energiu, ktorá sa premieňa na energiu chemickej reakcie, ide o **elektrolýzu** (viď. kap. 8.4.5).

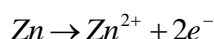
Galvanický článok je sústava zložená z dvoch vodivo spojených elektród ponorených do roztokov vlastných iónov, ktoré sú vzájomne oddelené membránou. Na jednotlivých elektródach prebiehajú chemické deje (elektródové procesy), ktorých súhrn predstavuje celkovú chemickú reakciu daného článku.

Jedným z najstarších galvanických článkov je **Daniellov článok**. Skladá sa zo zinkovej elektródy ponorenej do roztoku zinočnatých iónov Zn^{2+} ($ZnSO_4$) a z medenej elektródy v roztoku meďnatých iónov Cu^{2+} ($CuSO_4$). Obe roztoky sa stýkajú tak, aby mohli ióny voľne prechádzať z jedného roztoku do druhého. To sa robí navrstvením roztokov na seba, alebo ich oddelením diafragmou prepúšťajúcou ióny, alebo spojením roztokov rúrkou naplnenou kvapalným roztokom elektrolytu, napr. KCl (obr. 8.7).

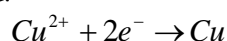


Obr. 8.7 Daniellov článok

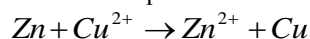
V prvom priblížení možno predpokladať, že elektrický potenciál vnútri roztoku je všade rovnaký (V_1). Keďže elektrolytický rozpúšťací tlak pri zinku je väčší ako pri medi, zinková elektróda sa nabije vzhľadom na roztok zápornejšie než medená (ΔV_{Zn} je väčší ako ΔV_{Cu}), má teda vyšší záporný (t. j. nižší kladný) potenciál elektródy, potenciálový rozdiel medzi nimi zapríčini prechod elektrónov od zápornejšej elektródy ku kladnejšej. Tým sa však naruší rovnováha na rozhraní oboch elektród a roztokov. Zmenšenie počtu elektrónov v kovovom zinku sa kompenzuje jeho ďalším rozpúšťaním, čiže bude tu prebiehať oxidačná reakcia:



Naopak, zväčšenie počtu elektrónov v medi je kompenzované jej ďalším vylučovaním (redukciou) z roztoku:



Sumárne teda v Daniellovom článku prebieha reakcia:



Na úkor jej užitočnej práce odoberáme z článku elektrický prúd. Zinok sa bude na zápornej elektróde rozpúšťať a meď na kladnej elektróde vylučovať, kým sú elektródy vodivo spojené, t. j. keď je okruh uzavretý a článok pracuje.

Elektromotorické napätie galvanického E sa rovná rozdielu potenciálov (t. j. napätíu) medzi elektródami za bezprúdového stavu. Ak článok pracuje a dodáva elektrický prúd s intenzitou I , napätie na elektródach U (tzv. svorkové napätie) je nižšie o potenciálový spád v článku $I.R_i$ (R_i je vnútorný odpor galvanického článku):

$$U = E - I.R_i \quad (8.17)$$

Svorkové napätie, ktoré nameriame na elektródach, je tým väčšie, čím je odoberaný prúd menší. Elektromotorické napätie je teda maximálne možná hodnota svorkového napätia.

Termodynamika galvanických článkov:

Prechod elektrického prúdu v galvanickom článku je sprevádzaný prenosom iónov od jednej elektródy k druhej. Potenciálový rozdiel (napätie) medzi elektródami U značí prácu pri prenesení jednotkového elektrického náboja z jednej elektródy na druhú. Ak prejde náboj Q , vykonaná práca w' teda bude:

$$w' = Q.U \quad (8.18)$$

Pri činnosti galvanického článku vzniká elektrické pole, v ktorom sa ióny pohybujú od jednej elektródy k druhej a vykonávajú prácu, ktorá sa navonok javí ako elektrická. Keď v galvanickom článku zreaguje 1 mól iónov daného elektrolytu (a súčasne ekvivalentné

množstvo mólov ďalších iónov alebo molekúl zúčastnených na chemickej reakcii), potom podľa Faradayovho zákona (viď. kap. 8.4.5) sa preniesie náboj $Q = z.F$, kde z je nábojové číslo iónu (počet elementárnych nábojov) a F je Faradayova konštanta. Vykonaná práca bude:

$$w' = z.F.U \quad (8.19)$$

Keď galvanický článok pracuje termodynamicky vratne, potom užitočná práca prebiehajúcej reakcie je maximálna. Pri stálom tlaku a teplote sa rovná úbytku voľnej entalpie ($-ΔG$):

$$w'_{\max} = -ΔG \quad (8.20)$$

Keďže s maximálnou prácou súvisí aj maximálne napätie, ktoré sa rovná elektromotorickému napätiu, teda $U_{\max} = E$, platí:

$$-ΔG = z.F.E \quad (8.21)$$

8.4.4 Oxidačno-redukčné potenciály

Pri elektrochemických dejoch nemusí dochádzať k vzájomnej výmene elektrónov len vo dvojiciach atóm - ión ale aj v systémoch ión - ión.

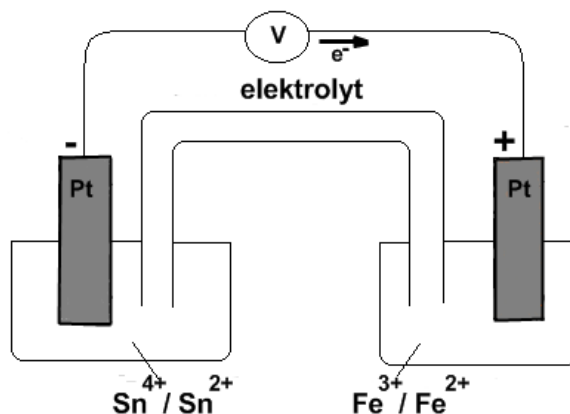
Predstavme si, že do vodného roztoku, ktorý obsahuje ióny v dvoch rôznych oxidačných stupňoch, napr. ióny železnaté Fe^{2+} a železité Fe^{3+} , ponoríme platinový pliešok. Pliešok sa nabije oproti roztoku na určitý potenciál, a ak kombinujeme takto vytvorenú elektródu s inou, nastáva na nej buď oxidácia Fe^{2+} na Fe^{3+} , alebo naopak redukcia Fe^{3+} na Fe^{2+} podľa toho, či je platinová elektróda v článku záporná alebo kladná. Táto elektróda sa líši od kovových elektród, o ktorých sa hovorilo v predchádzajúcom texte v podstate len tým, že samotná sa nezúčastňuje na elektródovej reakcii, ale len sprostredkuje výmenu elektrónov medzi redukovadlom a oxidovadlom.

Potenciál ľubovoľnej sústavy, ktorá obsahuje určitý prvok v dvoch rôznych oxidačných stupňoch, je určený tzv. *Petersovou rovnicou*, ktorá pri teplote 25 °C má tvar:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{z} \log \frac{c_{ox}}{c_{red}} \quad (8.22)$$

kde z je počet elektrónov, ktoré sa vymieňajú, c_{ox} je koncentrácia látky vo vyššom a c_{red} v nižšom oxidačnom stupni. Ak sú koncentrácie obidvoch oxidačných stupňov rovnaké ($c_{ox} = c_{red}$), potom potenciál E° platinovej elektródy v tomto roztoku vzhľadom na štandardnú vodíkovú elektródu predstavuje štandardný oxidačno-redukčný potenciál danej sústavy.

Príkladom oxidačno-redukčného článku môže byť sústava platinových elektród, usporiadaná podľa obr. 8.8.



Obr. 8.8 Príklad oxidačno-redukčného článku

Štandardný oxidačno-redukčný potenciál sústavy $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ má negatívnejšiu hodnotu (+0,15 V) ako potenciál sústavy $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (+0,77 V), preto v článku na obr. 8.7 prebieha oxidácia Sn^{2+} na Sn^{4+} ($\text{Sn}^{2+} - 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{4+}$) a príslušná elektróda sa nabíja záporne. Na elektróde ponorenej do roztoku Fe^{3+} a Fe^{2+} iónov prebieha redukcia Fe^{3+} iónov na Fe^{2+} ióny ($\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) a táto elektróda sa nabíja kladne.

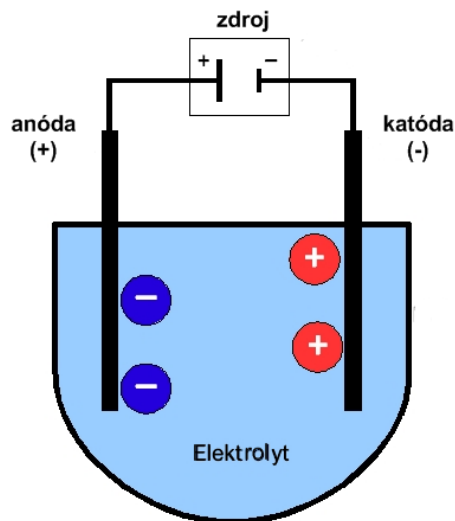
Podobne ako kovy, môžu sa aj oxidačno-redukčné sústavy usporiadať podľa stúpajúcich hodnôt ich štandardných potenciálov do radu, ktorý je obdobou radu napätia kovov. Niektoré dôležitejšie sústavy tohto radu sú uvedené v tabuľke (8.5).

Tab. 8.5 Oxidačno-redukčné potenciály E° niektorých sústav pri teplote 25 °C

x	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$
$E^\circ[\text{V}]$	-0,410	-0,255	+0,15
Sústava	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$
$E^\circ[\text{V}]$	+0,150	+0,77	+1,150

8.4.5 Elektrolýza

Elektrolýza je dej, pri ktorom dochádza k oxidácii a redukcii pôsobením jednosmerného elektrického prúdu dodávaného na elektródy vonkajším zdrojom (obr. 8.9). Pri elektrolýze dochádza k opačným pochodom ako pri činnosti galvanického článku (kap. 8.4.3).



Obr. 8.9 Schéma elektrolýzy

Ióny, ktoré sú v sústave (v roztoku alebo v tavenine) sa uvedú pôsobením elektrického poľa do usmerneného pohybu k elektródam; katióny sa pohybujú k zápornej elektróde - katóde a anióny sa pohybujú ku kladnej elektróde - anóde. Katióny sa na katóde redukujú - prijímajú elektróny, anióny sa na anóde oxidujú - odovzdávajú elektróny.

Prechodom elektrónov od záporného pólu zdroja ku kladnému pólu vo vonkajšom obvode a prenosom elektrického náboja iónmi v roztoku sa v celom obvode udržuje nepretržitý prúd.

Pri elektrolýze sa používajú viaceré typy elektród. Niektoré uvoľňujú vlastné katióny do roztoku a tým sa priamo zúčastňujú elektrochemických reakcií, iné majú funkciu prenášať elektróny (napr. platinová alebo uhlíková elektróda).

Elektrolýzou tavenín sa priemyselne vyrábajú niektoré kovy (alkalické kovy, kovy alkalických zemin, hliník). Elektrolýza roztokov sa využíva najmä pri galvanickom pokovovaní a čistení kovov.

Kvantitatívne elektrolýzu popisujú **Faradayove zákony**:

1. Faradayov zákon: Množstvo látky m , ktoré sa pri elektrolýze chemicky premení, je priamo úmerné veľkosti náboja Q , ktorý danou látkou prejde. Pri konštantnom prúde I potom platí:

$$m = A_e \cdot Q = A_e \cdot I \cdot t \quad (8.23)$$

kde A_e je **elektrochemický ekvivalent**, ktorý vyjadruje hmotnosť látky v gramoch, ktoré sa premení nábojom jedného coulombu [$\text{g} \cdot \text{C}^{-1}$], t je čas [s].

2. Faradayov zákon: Na premenu chemicky ekvivalentných množstiev látok je potrebné rovnako veľké množstvo elektrického náboja.

Na vylúčenie množstva zodpovedajúceho chemickému ekvivalentu danej látky je potrebný náboj s veľkosťou **Faradayovej konštanty** ($F = 96\,487\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$). Elektrochemický ekvivalent A_e je potom daný vzťahom:

$$A_e = \frac{M}{z \cdot F} \quad (8.24)$$

Vo vzťahu (8.24) je M mólová hmotnosť chemicky premenenej látky, z – počet vymenených elektrónov, F – Faradayova konštanta [C mol^{-1}].

Spojením rovníc (8.23) a (8.24) dostávame vzťah pre výpočet teoretickej hmotnosti chemicky premenenej látky m_t :

$$m_t = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \cdot t \quad (8.25)$$

Skutočná hmotnosť chemicky premenenej látky (m_s) je vždy nižšia ako teoretická v dôsledku spotreby časti prúdu na vedľajšie elektrochemické deje. Preto vyjadrujeme **prúdový výťažok** r ako podiel skutočnej a teoretickej hmotnosti vylúčeného kovu v percentách:

$$r = \frac{m_s}{m_t} \cdot 100 \quad (8.26)$$

SLOVNÍK DÔLEŽITÝCH POJMOV

1. **Absolútna teplota** – má základnú jednotku 1 K, čo predstavuje 1/273,15 dielu absolútnej teploty trojného bodu vody. Pre teplotu v Kelvinoch platí: $T [K] = t [^{\circ}C] + 273,15$.
2. **Absolútna teplotná stupnica** – teplotná stupnica, v ktorej je teoreticky dosiahnutá ako najnižšia teplota nula (-273,15 °C).
3. **Acidobázický indikátor** – látka, ktorá farebnou zmenou signalizuje v roztoku skokovú zmenu kyseliny na zásadu a opačne.
4. **Aerosól** – koloidná sústava pozostávajúca z častíc tuhej alebo kvapalnej fázy (veľkosti 1 - 100 nm) dispergovaných v plyne.
5. **Aktinoidy** – 14 prvkov nasledujúcich v periodickej sústave prvkov za aktíniom, ktoré majú neúplne obsadenú 5f valenčnú sféru.
6. **Aktivačná energia** - (E_a) minimálna energia potrebná pri zrážke dvoch molekúl, aby zreagovali.
7. **Alkalické kovy** - prvky I. A podskupiny periodickej sústavy prvkov, sú veľmi reaktívne.
8. **Allotropia** – rozdielna kryštalická stavba rovnakých prvkov.
9. **Amfotérne látky** – majú vlastnosti kyselín i zásad.
10. **Amorfna látka** – látka bez pravidelného, periodicky sa opakujúceho usporiadania stavebných častíc v priestore
11. **Anión** – záporne nabitý ión.
12. **Anóda** – elektróda, na ktorej prebieha oxidácia.
13. **Arrheniova rovnica** - je matematická rovnica $k = Ae^{-E/RT}$, ktorá vysvetľuje závislosť rýchlosti chemickej reakcie na teplote.
14. **Atóm** – základná stavebná častica chemického prvku zložená z jadra a elektrónového obalu.
15. **Atómová hmotnostná jednotka u** - štandard, ku ktorému sa vzťahujú hmotnosti atómov (molekúl), aby sa získali relatívne atómové (molekulové) hmotnosti. Je to hmotnosť 1/12 atómu uhlíka $^{12}_6C$, $u = 1,66053 \cdot 10^{-27}$ kg.
16. **Atómové (protónové) číslo Z** – počet protónov v jadre atómu.
17. **Atómový orbitál** – vlnová funkcia pre elektrón v atóme.
18. **Autoionizácia** – vzájomná reakcia dvoch rovnakých molekúl, pri ktorej sa rozpadnú na ióny.

19. **Avogadrov zákon** – rovnaké objemy rôznych plynov pri konštantnej teplote a tlaku obsahujú rovnaký počet častíc (molekúl).
20. **Avogadrova konštanta** (N_A) - udáva počet atómov, molekúl alebo iónov v 12 g uhlíka ^{12}C (t. j. v 1 móle chemicky čistej látky) a má hodnotu $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
21. **Bimolekulová reakcia** – elementárna reakcia dvoch reagujúcich molekúl.
22. **Binárne zlúčeniny** – zlúčeniny zložené z dvoch chemických prvkov.
23. **Bod topenia** – teplota, pri ktorej sa tuhá kryštalická látka mení na kvapalinu alebo taveninu.
24. **Bod tuhnutia** – teplota, pri ktorej kvapalina prechádza do tuhého stavu.
25. **Bod varu** – teplota, pri ktorej sa tlak nasýtených pár nad kvapalinou vyrovná atmosférickému tlaku (všeobecne tlaku okolia).
26. **Boylov zákon** – objem plynu pri konštantnej teplote sa inverzne mení s aplikovaným tlakom.
27. **Bronstedtova teória (kyselín a zásad)** – kyseliny sú v protolytických reakciách donorom protónov a zásady akceptorom protónov. Reakcie prebiehajú vždy súčasne, sú spriahnuté.
28. **Celziova stupnica** – teplotná stupnica, ktorá má 100 stupňov medzi bodom tuhnutia a bodom varu vody.
29. **Čas** – jeho základnou jednotkou je 1 sekunda, ktorá je definovaná ako doba trvania 9 192 631 770 periód žiarenia, zodpovedajúca prechodu medzi dvoma hyperjemnými hladinami základného stavu atómu ^{133}Cs .
30. **Daltonov zákon parciálnych tlakov** – v zmesi plynov sa celkový tlak zmesi rovná súčtu parciálnych tlakov všetkých plynov, ktoré zmes tvoria.
31. **De Broglieho vzťah** – vyjadruje rovnica $\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v}$
32. **Delokalizovaná väzba** – typ väzby, kedy elektrónový pár tvoriaci väzbu je rozptýlený medzi viac ako dva atómy.
33. **Destilácia** – proces, pri ktorom dochádza k vyparovaniu a kondenzácii a slúži na oddeľovanie jednotlivých zlúčenín s rozdielnou teplotou varu.
34. **Diamagnetická látka** – látka nereagujúca na magnetické pole. Zvyčajne sú to látky, ktoré majú len spárené elektróny.
35. **Difúzia** – samovoľné prenikanie častíc jednej látky (roztoku, plynu) do druhej látky alebo pohyb častíc v jednej látke pod vplyvom spádu, napr. koncentrácie alebo teploty.
36. **Dipól – dipól sily** – príťažlivé medzimolekulové elektrostatické sily medzi opačnými pólmi polárnych molekúl.

37. **Dipólový moment** – kvantitatívna miera stupňa oddelenia nábojov v molekule.
38. **Disperzné sily** – sú slabé príťažlivé sily medzi molekulami, spôsobené nestálym dipólovým momentom, ktorý vzniká v dôsledku neustále meniacej sa polohy elektrónov v okolí jadier.
39. **Disproporcionácia** – reakcia, v ktorej je látka aj oxidovaná aj redukovaná.
40. **Dĺžka** – veličina, ktorej základnou jednotkou je 1 meter. Je definovaný ako dĺžka dráhy, ktorú prejde svetlo vo vákuu za $1/29\,792\,458$ sekundy.
41. **Dĺžka väzby** – vzdialenosť medzi jadrami viazaných atómov.
42. **Druhý termodynamický zákon** – hovorí, že entropia izolovanej sústavy vždy pri spontánných procesoch narastá.
43. **Dvojitá väzba** – kovalentná väzba, pri ktorej dva elektrónové páry sú zdieľané dvomi atómami.
44. **Efúzia** – proces, pri ktorom prúdi plyn cez malú dierku v nádobe.
45. **Elektrický prúd** – má základnú jednotku 1 ampér. Je to taký konštantný prúd, ktorý v dvoch priamych rovnobežných vodičoch nekonečnej dĺžky a zanedbateľného prierezu, vzájomne vzdialených 1 m, vyvolá medzi nimi silu $2 \cdot 10^{-7}$ N na 1 m dĺžky.
46. **Elektrochemická bunka** – systém zložený z elektród ponorených do elektrolytu, v ktorom sa energia chemickej reakcie premieňa na elektrickú energiu.
47. **Elektrolyt** – látka, ktorá sa vo vode (všeobecne v polárnom rozpúšťadle) rozpadá na ióny a tento roztok vedie elektrický prúd.
48. **Elektrolytická bunka** – je elektrochemická bunka, v ktorej účinkom elektrického prúdu prebehne chemická reakcia.
49. **Elektrolýza** – dej, pri ktorom dochádza k oxidácii a redukcii pôsobením jednosmerného elektrického prúdu dodávaného na elektródy vonkajším zdrojom.
50. **Elektromagnetické spektrum** – rad frekvencií alebo vlnových dĺžok elektromagnetického žiarenia.
51. **Elektromotorická sila** – maximálny potenciálový rozdiel medzi elektródami v galvanickom článku.
52. **Elektrón** – veľmi ľahká elementárna častica s najmenším negatívnym nábojom ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C) existujúca v okolí pozitívne nabitého jadra.
53. **Elektrónvolt (eV)** - je to kvantum energie, ktorú získa elektrón urýchlením v elektromagnetickom poli s potenciálom 1V.
54. **Elektronegativita** – schopnosť atómu priťahovať elektrónový pár tvoriaci väzbu.
55. **Elektrónová afinita** – energetická zmena pri procese tvorby aniónu prijatím elektrónu atómom v základnom stave.
56. **Elektrónová konfigurácia** – rozmiestnenie elektrónov v príslušných orbitáloch.

57. **Elementárna bunka** – najmenšia skupina častíc (kryštalická jednotka) reprezentujúca kryštál, jej posúvaním v priestore vznikne kryštál danej látky.
58. **Elementárna reakcia** – jednoduchá molekulová reakcia pri náraze dvoch molekúl.
59. **Empirický vzorec** – vzorec, ktorý najstručnejšie vyjadruje zloženie zlúčeniny (t. j. najjednoduchší číselný pomer medzi atómami v zlúčenine).
60. **Emulzia** – koloidná sústava zložená z kvapalných čiastočiek rozptýlených v inej kvapaline.
61. **Endotermický proces** – chemická reakcia alebo fyzikálny proces, pri ktorom sa pohlcuje teplo.
62. **Energetická hladina** – špecifická energetická hodnota v atóme.
63. **Energia** – jej základnou jednotkou je Joule. $1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ W s}$. 1 J je energia, ktorá je výsledkom pôsobenia sily 1 N po dráhe 1m. (Iné jednotky sú Pa.m³, eV, kWh.).
64. **Energia mriežky** - energia uvoľnená pri rozpade iónovej tuhej látky na ióny v plynnej fáze.
65. **Energia väzby** – zmena energie pri roztrhnutí väzby A–B v molekule v plynnej fáze.
66. **Entalpia (H)** – pohľtené alebo vydané teplo sústavou pri chemickej reakcii alebo fyzikálnom deji pri konštantnom tlaku.
67. **Entropia (S)** – termodynamická veličina, ktorá udáva mieru neusporiadanosti systému.
68. **Exotermický proces** – chemická reakcia alebo fyzikálny dej, pri ktorom sa uvoľňuje teplo.
69. **Faradayova konštanta (F)** – veľkosť náboja 1 mólu elektrónov ($9,65 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).
70. **Fáza** – homogénna časť heterogénnej sústavy.
71. **Fázová premena** – zmena skupenského stavu látky.
72. **Fázový diagram** – grafické vyjadrenie podmienok, za akých ja stav látky stabilný.
73. **Fotoelektrický efekt** – vyrážanie elektrónov z povrchu kovu alebo inej látky účinkom svetla.
74. **Fotóny** – častice sprostredkujúce elektromagnetické pôsobenie (interakciu).
75. **Frekvencia** – počet vlnových dĺžok vlny, ktoré prejdú určitým bodom za časovú jednotku.
76. **Fyzikálna zmena** – zmena formy látky, ale nie jej chemickej identity.
77. **Fyzikálne vlastnosti** – charakteristiky látky, ktoré možno pozorovať bez zmeny chemickej identity látky.

78. **Gay - Lussacov zákon** - objem plynu pri konštantnom tlaku je priamo úmerný teplote.
79. **Geometrická izoméria** – izoméry, v ktorých sú atómy navzájom spojené rovnakým spôsobom, ale rozdiel je spôsobený tým, že niektoré atómy zaberajú v priestore inú pozíciu.
80. **Gibbsova energia** - termodynamická veličina definovaná vzťahom $G = H - TS$.
81. **Henryho zákon** – rozpustnosť plynu je priamo úmerná parciálnemu tlaku plynu nad kvapalinou.
82. **Hessov zákon** – zmena entalpie ΔH pri chemickej reakcii, ktorej produkty sú rovnaké, je rovnaká bez ohľadu na spôsob, akým reakcia prebehne.
83. **Heterogénna katalýza** – katalýza, pri ktorej sú reaktant a katalyzátor inej fázy. Napr. tuhý katalyzátor pri reakcii plynnej alebo kvapalnej fázy.
84. **Heterogénna rovnováha** – rovnováha reaktantov a produktov vo viac ako jednej fáze.
85. **Heterogénna sústava** - je zložená z dvoch alebo viacerých fáz, nemá vo všetkých svojich častiach rovnaké vlastnosti. Môže byť chemicky čistou látkou (napr. voda +ľad) a lebo zmesou (napr. piesok).
86. **Hlavná skupina prvkov** – prvky, ktoré majú neúplne obsadenú (valenčnú) poslednú kvantovú sféru.
87. **Hlavné kvantové číslo** – definuje energiu elektrónu v príslušnej kvantovej sfére. Môže nadobúdať kladné hodnoty 1, 2, 3, ∞ .
88. **Hmota** – je všetko, čo existuje objektívne a nezávisle od našich vnemov a pozorovaní. Existuje vo forme látky alebo poľa. Elementy látky (atómy, molekuly) môžu existovať v relatívnom pokoji, elementy poľa nie.
89. **Hmotnosť** – kvantitatívne vyjadrenie množstva hmoty, jednotkou v SI je 1kg.
90. **Hmotnostné číslo (A)** – syn. nukleónové číslo, úplný počet (súčet) protónov a neutrónov v jadre.
91. **Hmotnostné percentá** - vyjadrujú časť zo sto percent celkovej hmotnosti.
92. **Hmotnostné percentá roztoku** – pomer hmotnosti rozpustenej látky k celkovej hmotnosti roztoku vynásobený 100.
93. **Homogénna katalýza** – reakcia, pri ktorej je reaktant i katalyzátor toho istého skupenstva.
94. **Homogénna sústava** – má vo všetkých svojich častiach rovnaké fyzikálne a chemické vlastnosti, je tvorená jednou fázou. Môže byť chemicky čistou látkou alebo zmesou (napr. roztok).

95. **Hundovo pravidlo** – hovorí, že orbitály s rovnakým hlavným a vedľajším kvantovým číslom (tzv. degenerované orbitály) sa zaplňajú elektrónmi tak, aby bolo čo najviac nespárených elektrónov.
96. **Hustota** – hmotnosť látky pripadajúca na jednotku objemu.
97. **Hybridný orbitál** – orbitál, ktorým sa v niektorých prípadoch popisuje kovalentná väzba. Hybridné orbitály sú tvarovo odlišné od pôvodných atómových orbitálov, z ktorých vznikli a sú energeticky rovnocenné.
98. **Hydratovaný ión** – ión vo vodnom roztoku obklopený molekulami vody.
99. **Hydridy** – binárne zlúčeniny vodíka s iným prvkom.
100. **Hydrolyza** – reakcia iónu s vodou, pri ktorej vznikne hydroxóniový kation alebo hydroxidový anión.
101. **Hydroxóniový kation** - H_3O^+ je H^+ ión adsorbovaný na molekulu vody.
102. **Hygrokopická látka** - látka absorbujúca vlhkosť zo vzduchu pri normálnej teplote.
103. **Hypotéza** - je druh domnienky, tvrdenie alebo systém tvrdení, o ktorom/ktorých v čase jeho/ich formulovania nemožno rozhodnúť, či je/sú pravdivé alebo nepravdivé.
104. **Charlesov zákon** – tlak plynu pri konštantnom objeme je priamo úmerný teplote.
105. **Chemická kinetika** – študuje zmenu reakčných rýchlostí pri rôznych podmienkach, molekulové premeny počas celej reakcie, vysvetľuje mechanizmus reakcie.
106. **Chemická reakcia** – látková zmena, ktorá prebieha medzi prvkami a zlúčeninami v dôsledku ich vzájomného pôsobenia alebo účinkom rôznych druhov energie. Celkový počet atómov a ich druhy v reakčnej sústave ostávajú nezmenené.
107. **Chemická rovnica** – symbolická prezentácia chemickej reakcie pomocou chemických vzorcov zlúčenín a značiek prvkov. Vyjadruje kvantitatívnu a kvalitatívnu stránku chemickej reakcie.
108. **Chemická rovnováha** - nastáva, ak sa rýchlosť vzniku produktu z reaktantov vyrovná rýchlosti spätnej premeny produktov na reaktanty. Z hľadiska termodynamiky vyjadruje stav sústavy, pri ktorom platí $\Delta G = 0$.
109. **Chemická vlastnosť** – charakteristika látky vyjadrujúca jej náchylnosť k chemickým zmenám.
110. **Chemická zlúčenina** – látka zložená z dvoch a viac prvkov navzájom viazaných chemickou väzbou v stabilnom pomere. Je zložená z molekúl, ktoré sú jej najmenšou časťou s rovnakými vlastnosťami.
111. **Chemické názvoslovie** - systém pomenovania chemických zlúčenín.
112. **Chemicky čistá látka** - je to látka určitých fyzikálnych a chemických vlastností (napr. teplota varu, hustota), ktoré sa ďalším čistením nemenia. Chemicky čisté látky sú prvky a zlúčeniny.

113. **Chemický prvok** – je zložený z atómov jedného druhu (t. j. z atómov s rovnakým protónovým číslom). Atóm je jeho najmenšou časťou s rovnakými vlastnosťami.
114. **Chemický vzorec** – sústava značiek prvkov s číselným označením ich zastúpenia v danej chemickej zlúčenine.
115. **Chemisorpcia** – viazanie látok na povrchu iných látok chemickými väzbami.
116. **Ideálny plyn** – plyn, v ktorom sa zanedbáva objem jeho vlastných molekúl a interakcie medzi molekulami plynu. Považuje sa za úplne stlačiteľný.
117. **Ideálny roztok** - je roztok dvoch alebo viacerých látok, ktoré sa správajú podľa Raultovho zákona.
118. **Inertné (vzácné) plyny** – sú prvky VIII. A podskupiny periodickej sústavy prvkov, ktoré majú úplne obsadené posledné s a p orbitály. Sú veľmi stabilné, ťažko reagujú.
119. **Ión** - elektricky nabitá častica atómu alebo chemicky viazanej skupiny atómov, ktorá vzniká prijatím alebo odovzdaním elektrónov.
120. **Ionizačná energia** - energia potrebná na odobratie elektrónu z atómu v základnom stave (prvá ionizačná energia).
121. **Iónová väzba** - chemická väzba účinkom elektrostatických príťažlivých síl medzi kationmi a aniónmi.
122. **Iónová výmena** - proces, pri ktorom sa vo vodnom roztoku prechodom cez stĺpec určitej látky nahradí ión iným iónom.
123. **Iónové látky** - tuhé látky zložené z kationov a aniónov viazaných elektrostatickými príťažlivými silami.
124. **Izobary** – nuklidy, ktoré majú rovnaké nukleónové a rozdielne protónové číslo (napr. ${}^{78}_{34}\text{Se}$, ${}^{78}_{36}\text{Kr}$).
125. **Izolovaná sústava** - sústava, ktorá nemôže vymieňať so svojím okolím látku ani energiu.
126. **Izotony** – nuklidy, ktoré majú rovnaký počet neutrónov v jadre (napr. ${}^{136}_{54}\text{Xe}$, ${}^{138}_{56}\text{Ba}$)
127. **Izotopy** - atómy, ktoré majú rovnaké protónové číslo a rozdielne hmotnostné číslo.
128. **Jednoduchá väzba** – je kovalentná väzba, v ktorej je elektrónový pár zdieľaný oboma atómami.
129. **Joule (J)** - jednotka energie v SI. $1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$.
130. **Katalýza** – urýchlenie chemickej reakcie pomocou katalyzátora.
131. **Katalyzátor** – látka, ktorá urýchľuje chemickú reakciu, ale sama sa pri reakcii nespotrebuje.
132. **Katióny** – kladné ióny.

133. **Katóda** – elektróda, na ktorej prebieha redukcia.
134. **Katódové žiarenie** – žiarenie emitované katódou (zápornou elektródou) v rúrke naplnenej plynom.
135. **Kelvin (K)** - jednotka absolútnej teploty v SI.
136. **Kilogram (kg)** - jednotka hmotnosti v SI.
137. **Kinetická energia** - energia spojená s pohybom atómov alebo molekúl.
138. **Kinetická teória plynov** - teória popisujúca náhodný neusporiadaný pohyb molekúl a atómov plynu.
139. **Koagulácia** - je proces, pri ktorom sa koloidy vylučujú z roztoku agregáciou (zhlukovaním).
140. **Koligatívne vlastnosti** – vlastnosti, ktoré závisia od koncentrácie molekúl alebo iónov v roztoku, ale nezávisia od ich charakteru.
141. **Koloid** – disperzia častíc jednej látky (dispergovaná fáza) v inej látke alebo v roztoku (kontinuálna fáza, disperzné prostredie).
142. **Komplexné zlúčeniny** – zlúčenina skladajúca sa z komplexných iónov s inými iónmi opačného náboja alebo s neutrálnymi formami.
143. **Komplexný ión** – ión zložený z kovového atómu alebo iónu s Lewisovou zásadou, ktoré sú spojené koordinačnou kovalentnou väzbou.
144. **Kondenzácia** – premena plynu na kvapalinu alebo tuhú látku.
145. **Kondenzačná reakcia** – reakcia, pri ktorej sa spoja dve molekuly alebo ióny a uvoľní sa nízko molekulový produkt napr. voda.
146. **Koordinačná kovalentná väzba** – väzba, v ktorej elektróny väzby poskytuje jeden z atómov tvoriacich väzbu, druhý atóm poskytuje prázdny orbitál.
147. **Koordinačné číslo** – udáva počet atómov, ktoré iný atóm v kryštálovej mriežke tesne obklopujú.
148. **Koordinačná zlúčenina** - zlúčenina skladajúca sa z komplexných iónov s inými iónmi opačného náboja alebo s neutrálnymi formami.
149. **Kovalentná väzba** – chemická väzba tvorená elektrónovým párom, ktorý rovnako zdieľajú oba atómy tvoriace väzbu.
150. **Kovalentný polomer** – súčet polomerov atómov viazaných kovalentnou väzbou a približne sa rovná dĺžke danej kovalentnej väzby.
151. **Kovy** – látky s charakteristickými vlastnosťami (lesk, pevnosť, tvárnosť, vodivosť), ktoré majú vďaka kovovej väzbe.
152. **Kovy alkalických zemín** – prvky II. A podskupiny periodickej sústavy prvkov, sú reaktívne, ale menej ako alkalické kovy.
153. **Kritická teplota** – teplota, nad ktorou môže látka existovať len v plynnom stave.

154. **Kritický tlak** – je najnižší tlak, pri ktorom sa môže plyn pri kritickej teplote skvapalniť.
155. **Krok určujúci rýchlosť reakcie** – je najpomalší krok v reakčnom mechanizme.
156. **Kryštál** – tuhá látka definovaného geometrického tvaru s pravidelným, priestorovo sa opakujúcim usporiadaním atómov, molekúl alebo iónov, ktoré ju tvoria.
157. **Kryštalografické systavy** – sedem základných sústav na klasifikáciu kryštálov podľa hodnôt mriežkových parametrov.
158. **Kvantová mechanika** – odvetvie fyziky, ktoré matematicky popisuje vlnové vlastnosti submikroskopických častíc.
159. **Kvapalina** – forma existencie látky, ktorá je nestlačiteľná, má stály objem, ale nemá stály tvar.
160. **Kyselina** – je podľa Arhenia látka, ktorá vo vodnom prostredí zvyšuje koncentráciu H_3O^+ (vodíkový kation H^+) a podľa Brönsteda látka schopná odštiepiť protón v protolytickej reakcii.
161. **Kyslé soli** – soli, ktoré možno teoreticky odvodiť od príslušnej kyseliny čiastočným nahradením kationov vodíka inými kationmi (najčastejšie kovov).
162. **Lantanoidy** - 14 prvkov nasledujúcich v periodickej sústave prvkov za lantánom (majú neúplne obsadené 4f-orbitály).
163. **Látka** - forma hmoty, ktorej pokojová hmotnosť má konečnú hodnotu.
164. **Lewisove kyseliny** – látky schopné prijímať elektrónový pár .
165. **Lewisove zásady** – látky schopné odovzdávať elektrónový pár.
166. **Magnetické kvantové číslo** – kvantové číslo, ktoré rozlišuje orbitál definovaný hlavným a vedľajším kvantovým číslom podľa orientácie vo vonkajšom magnetickom poli a nadobúda hodnoty od $-l$ po $+l$.
167. **Makromolekula** - veľká molekula zložená z veľkého množstva atómov, ktorá dosahuje vysokú molekulovú hmotnosť (až milión atómových jednotiek).
168. **Maxwelova distribučná krivka molekulovej rýchlosti** – teoretický vzťah , ktorý určuje počty molekúl s rôznou rýchlosťou pohybu v danej vzorke plynu.
169. **Medzimolekulové sily** - príťažlivé sily pôsobiace medzi molekulami.
170. **Meter** – jednotka dĺžky v sústave SI.
171. **Minerál** – prírodná zlúčenina v kryštalickom alebo amorfnom stave.
172. **Mol** – je jednotkou látkového množstva. Je to množstvo látky, ktoré obsahuje rovnaký počet základných častíc (atómov, molekúl, iónov), aký je počet atómov v 12 g uhlíka ^{12}C . Počet častíc v 1 mole vyjadruje Avogadrova konštanta $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$.

173. **Molárna koncentrácia (c_M)** – udáva počet mólov (n) rozpustenej látky v objeme roztoku (V) $c_M = \frac{n}{V}$ [mol.dm⁻³].
174. **Molekula** – skupina dvoch alebo viacerých atómov, ktoré sú viazané chemickou väzbou, základná stavebná častica zlúčeniny.
175. **Molekulové kryštalické látky** – látky, ktoré sú zložené z atómov alebo molekúl viazaných spolu medzimolekulovými silami.
176. **Mólová hmotnosť M** – hmotnosť jedného mólu látky vyjadrená v gramoch [g.mol⁻¹]. Číselne sa rovná relatívnej atómovej alebo molekulovej hmotnosti.
177. **Mólový zlomok** – počet mólov určitej látky v zmesi delený súčtom všetkých počtov mólov látok, ktoré tvoria zmes.
178. **Nasýtená para** - para, ktorá je v stave termodynamickej rovnováhy s kvapalinou, nad ktorou sa nachádza.
179. **Nasýtený roztok** – roztok, v ktorom sa za daných fyzikálnych podmienok nerozpustí viac danej rozpustnej látky.
180. **Neelektrolyty** – látky, ktoré sú rozpustené vo vode takmer neionizované, majú zanedbateľnú vodivosť.
181. **Nekovy** – látky, ktoré nemajú charakteristiky kovov.
182. **Nenasýtený roztok** – roztok, v ktorom za daných podmienok sa môže rozpustiť viac rozpustenej látky.
183. **Nestechiometrické zlúčeniny** – látky, ktorých zloženie sa nedá vyjadriť chemickým vzorcom.
184. **Neutralizácia** - reakcia kyseliny a zásady.
185. **Neutrón** – elementárna častica bez náboja v jadre atómu. Hmotnosť má rovnakú ako protón.
186. **Neväzbový elektrónový pár** – elektrónový pár, ktorý sa nepodieľa na väzbe.
187. **Nukleárna reakcia** – reakcia, pri ktorej dochádza k premene atómového jadra.
188. **Nukleárna energia** – energia uvoľnená pri nukleárnej reakcii.
189. **Nukleón** - častica atómového jadra (protón alebo neutrón).
190. **Nuklid** - látka zložená z úplne rovnakých atómov (s rovnakým protónovým a nukleónovým číslom).
191. **Oktetové pravidlo** – tendencia atómov nadobudnúť úplné obsadenia s, p orbitálov vo valenčnej sfére.
192. **Optická aktivita** – schopnosť látky otáčať rovinu polarizovaného svetla (v tuhej forme i v roztoku).
193. **Optické izoméry** – sú izoméry, ktoré sú si navzájom zrkadlovým obrazom.

194. **Osmotický tlak** – tlak, ktorý je potrebný na potlačenie osmózy.
195. **Osmóza** – jav, pri ktorom molekuly rozpúšťadla jednosmerne prechádzajú cez polopriepustnú membránu z roztoku s nižšou koncentráciou (alebo z čistého rozpúšťadla) do roztoku s vyššou koncentráciou až do dosiahnutia osmotického tlaku.
196. **Oxidácia** – časť oxidačno-redukčnej reakcie, pri ktorej atóm (ión) stráca jeden alebo viac elektrónov a zvyšuje svoje oxidačné číslo.
197. **Oxidačné činidlo (oxidovadlo)** – látka, ktorá oxiduje iné látky a sama sa tým redukuje.
198. **Oxidačné číslo** – náboj atómu v zlúčenine, ktorý by atóm získal, ak by elektrónový pár tvoriaci väzbu pripadol atómu elektronegatívnejšieho prvku.
199. **Oxidy** – sú binárne zlúčeniny kyslíka s iným prvkom, kde kyslík má oxidačné číslo -II.
200. **Otvorená sústava** – vymieňa s okolím látku aj energiu
201. **Paramagnetické látky** – látky s nespárenými elektrónmi, ktoré sú slabo priťahované magnetickým poľom.
202. **Parciálny tlak** – čiastkový tlak plynu, ktorý je súčasťou plynnej zmesi.
203. **Pascal (Pa)** – jednotka tlaku v SI $1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{s}^2)$.
204. **Pauliho vylučovací princíp** – v jednom atóme neexistujú dva elektróny, ktoré by mali všetky štyri kvantové čísla rovnaké.
205. **Periódica** – postupnosť prvkov v periodickej sústave prvkov v jednom vodorovnom rade.
206. **Periodická sústava prvkov (Periodická tabuľka)** – pravidelné zoradenie prvkov do radov a stĺpcov podľa rastúceho protónového čísla.
207. **Periodický zákon** – ak sú prvky zoradené podľa rastúceho protónového čísla, ich chemické a fyzikálne vlastnosti sa periodicky opakujú.
208. **pH** – záporný dekadický logaritmus molárnej koncentrácie hydroxóniových katiónov. $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$.
209. **Plazma** – elektricky neutrálny plyn zložený z iónov a elektrónov.
210. **Plyn** – forma existencie látky, ktorá je ľahko stlačiteľná a prispôsobuje svoj tvar tvaru nádoby, v ktorej sa nachádza.
211. **Polárna kovalentná väzba** – kovalentná väzba, v ktorej sú elektróny tvoriace väzbu posunuté k elektronegatívnejšiemu z viazaných prvkov.
212. **Polovodič** – látka, ktorá je pri izbovej teplote slabo vodivá a ktorej vodivosť s teplotou vzrastá.
213. **Potenciálna energia** – energia objektu daná jeho pozíciou.

214. **Potenciálový rozdiel** – rozdiel elektrických potenciálov medzi dvomi bodmi.
215. **Povrchové napätie** – energia potrebná na zväčšenie povrchu kvapaliny o jednotku plochy.
216. **Práca** – energetická výmena, ktorá vzniká, ak sila F premiestňuje objekt po dráhe d .
217. **Precipitát** – tuhá látka, ktorá vznikla chemickou reakciou z roztoku.
218. **Prechodné prvky** – často označované ako prvky podskupiny B v periodickej sústave sú prvky, ktoré majú neúplne obsadené orbitály d (tzv. d-prvky).
219. **Presnosť** – ¹blízkosť radu hodnôt získaných z identických kvantitatívnych meraní. ²Najbližšia hodnota jednotlivého merania k jej skutočnej hodnote.
220. **Princíp neurčitosti** – podľa princípu neurčitosti nie je možné určiť u elementárnych častíc hybnosť a polohu súčasne.
221. **Produkt** – látka, ktorá vznikla chemickou reakciou.
222. **Protiväzbový orbitál** – molekulový orbitál s vyššou energiou ako väzbový orbitál ktorý neobsahuje elektróny (nie je medzi jadrami atómov).
223. **Protón** – elementárna častica v jadre atómu, ktorá má najmenší kladný náboj a hmotnosť cca 10^{-27} kg.
224. **Prvý termodynamický zákon** – zmena vnútornej energie sústavy $\Delta U = q + w$.
225. **Pufry** – roztoky charakteristické stabilitou pH aj po pridaní určitého (malého) množstva silnej kyseliny alebo zásady.
226. **Rádioaktivita** – premena (rozpad) jadier prvkov za súčasnej emisie žiarenia.
227. **Reakčná rýchlosť** – vzrast koncentrácie produktov za jednotku času, alebo pokles koncentrácie reaktantov za jednotku času.
228. **Reakčné teplo** – teplo, ktoré sa uvoľní alebo spotrebuje sústavou pri chemickej reakcii.
229. **Reakčný mechanizmus** – súbor elementárnych reakcií, z ktorých pozostáva celková chemická reakcia.
230. **Reaktant** – látka vstupujúca do chemickej reakcie.
231. **Redox reakcia** – oxidačno- redukčná reakcia.
232. **Redukcia** – časť oxidačno-redukčnej reakcie, pri ktorej atóm (ión) prijme elektróny a znižuje svoje oxidačné číslo.
233. **Redukčné činidlo (redukovadlo)** – látka, ktorá spôsobuje redukciu iných látok a sama sa oxiduje.
234. **Relatívna atómová hmotnosť A_r** - je podielom medzi skutočnou hmotnosťou atómu m_A [kg] a atómovou hmotnostnou konštantou u : $A_r = \frac{m_A}{u}$,

$u = 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg. Priemerné relatívne atómové hmotnosti prvkov sú uvedené pri každom prvku v Periodickej sústave prvkov.

235. **Relatívna molekulová hmotnosť M_r** – je podielom medzi skutočnou hmotnosťou molekuly m_M [kg] a atómovou hmotnostnou konštantou u : $A_r = \frac{m_M}{u}$, $u = 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg. Číselne sa rovná súčtu A_r prvkov, ktoré ju tvoria, pri zachovaní ich pomeru v zlúčenine (treba poznať jej molekulový vzorec). Je to bezrozmerné číslo.
236. **Reverzná osmóza** – proces, v ktorom rozpúšťadlo (napr. voda) je tlačené cez polopriepustnú membránu z koncentrovanejšieho roztoku do zriedenejšieho.
237. **Rovnovážna konštanta chemickej reakcie K_r** - vyjadruje vyrovnanie rýchlostí chemickej reakcie v oboch smeroch.
238. **Rozpustená látka** – látka v roztoku, ktorá je v menšom množstve.
239. **Rozpustnosť**- množstvo látky rozpustné v danom množstve rozpúšťadla pri danej teplote, aby vznikol nasýtený roztok.
240. **Rozpúšťadlo** – látka, ktorá je v roztoku v nadbytku.
241. **Roztok** – homogénna zmes v plynnom, kvapalnom alebo tuhom stave.
242. **Rýchlostná konštanta** – pomerná konštanta vo vzťahu medzi rýchlosťou koncentračnej premeny látky pri chemickej reakcii a koncentráciou.
243. **Samovoľný, spontánny proces** - fyzikálna alebo chemická zmena, ktorá sa udeje sama (t. j. bez pôsobenia vonkajších síl).
244. **SI** – international system of units (medzinárodný systém jednotiek).
245. **Sigma väzba** – väzba, ktorá vzniká kombináciou atómových orbitálov na spojnici jadier.
246. **Silné kyseliny** – kyseliny úplne ionizované vo vode.
247. **Silné zásady** – látky, ktoré pri úplnej ionizácii odštiepujú vo vode OH^- ión.
248. **Silný elektrolyt** - zlúčenina, ktorá je vo vode úplne ionizovaná.
249. **Sklá** – nekryštalické (amorfné) tuhé látky alebo presnejšie kvapaliny s veľmi vysokou viskozitou.
250. **Sklenená elektróda** – referenčná elektróda, ktorá sa používa pri meraní pH.
251. **Slabé elektrolyty** – elektrolyty, ktoré sú vo vode alebo v polárnom rozpúšťadle v molekulovom i ionizovanom stave (t. j. sú len čiastočne ionizované).
252. **Slabé kyseliny** – kyseliny, ktoré sú len čiastočne ionizované vo vode.
253. **Slabé zásady - zásady**, ktoré sú len čiastočne ionizované vo vode.
254. **Soľ** – chemická zlúčenina, ktorá vzniká neutralizačnou reakciou kyselín a zásad.
255. **Sól** – koloid pozostávajúci z tuhých častíc dispergovaných v kvapaline.

256. **Spinové kvantové číslo** – predstavuje dva stupne voľnosti (orientácie) elektrónu definovaného tromi kvantovými číslami a formálne má hodnotu $\pm \frac{1}{2}$.
257. **Spojité spektrum** – spektrum obsahujúce vlnenie (elektromagnetické žiarenie) všetkých vlnových dĺžok.
258. **Stavová funkcia** – je vlastnosť sústavy závislá len od jej okamžitého stavu a jej zmena je určená premennými - tlakom a teplotou.
259. **Stechiometria** – zaoberá sa kvantitatívnymi vzťahmi medzi prvkami v zlúčeninách a medzi reaktantami a produktami chemických reakcií.
260. **Stupeň ionizácie (disociácie)** – pomer medzi látkovým množstvom ionizovanej rozpustenej látky a celkovým látkovým množstvom rozpustenej látky v elektrolyte.
261. **Sublimácia** – skupenská premena tuhej látky na plynnú.
262. **Substitučná reakcia** – reakcia, pri ktorej je atóm alebo skupina atómov v molekule nahradená iným atómom alebo skupinou atómov.
263. **Sústava alebo systém** – látka alebo zmes látok, ktorých zmeny sú predmetom skúmania. Od okolia sú oddelené myslenou alebo reálnou bariérou.
264. **Špecifická tepelná kapacita** – množstvo tepla potrebné na ohriatie jedného gramu látky o jeden stupeň Celzia.
265. **Štandardná entalpia ΔH^0** – teplo pri konštantnom tlaku (zmena entalpie), ktoré sa uvoľní alebo pohltí pri vytvorení 1 mólu látky pri štandardných podmienkach z jednotlivých prvkov v štandardnom stave.
266. **Štandardná Gibbsova energia ΔG^0** – predstavuje zmenu energie, ktorá sa pohltí alebo uvoľní pri vzniku 1 mólu zlúčeniny z prvkov v základnom stave za štandardných podmienok.
267. **Štandardný elektródový potenciál** – potenciál kovovej elektródy, ktorá je v 1 molárnom roztoku vlastných iónov, pri teplote 25°C a normálnom atmosférickom tlaku.
268. **Štandardný stav** – predstavuje podmienky pre tlak 101,325 kPa a teplotu 25°C.
269. **Teória** – súbor tvrdení o predmete výskumu, ktoré považujeme za pravdivé. Nesmie byť v rozpore s doterajšími skúsenosťami a výsledkami experimentov a nesmie obsahovať vnútorné rozpory.
270. **Teória valenčných väzieb** – približná teória na vysvetlenie kovalentnej väzby na základe kvantovej teórie. Predpokladá čiastočné prekrývanie valenčných orbitálov.
271. **Tepelná kapacita (C)** – teplo potrebné na ohriatie definovaného množstva látky o jeden stupeň Celzia alebo jeden Kelvin.
272. **Tepelná rovnováha** – stav, pri ktorom nedochádza k výmene tepla medzi sústavou a okolím.

273. **Tepló** – energia, ktorú teleso prijme alebo odovzdá inému telesu v dôsledku ich rozdielnej teploty (pri tepelnej výmene).
274. **Tepló topenia** - tepló potrebné na prechod tuhej látky do kvapalného skupenstva.
275. **Termodynamická rovnovážna konštanta** – konštanta, ktorá vyjadruje stav termodynamickej rovnováhy sústavy, čo znamená, že sa vyrovnajú rýchlosti reakcií v oboch smeroch.
276. **Termodynamika** – študuje vzťahy medzi rôznymi formami energie pri chemických a fyzikálnych dejoch.
277. **Tlak** – sila pôsobiaca na jednotku plochy. Jeho základnou jednotkou je Pascal ($1\text{ Pa} = 1\text{ N m}^{-2} = 1\text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-2}$). Pascal je definovaný ako tlak, ktorý vznikne pôsobení sily veľkosti 1 N na plochu 1 m^2 . (Prepočet starších jednotiek: 1 barr = 10^5 Pa, 1 Torr = 133,332 Pa, 760 torr = 101 325 Pa.).
278. **Tlak nasýtenej pary** – tlak pary nad kvapalinou v rovnovážnom stave.
279. **Transurány** – prvky, ktoré v periodickej tabuľke nasledujú za uránom, to znamená, že ich atómové číslo je väčšie ako 92. V prírode sa nenachádzajú, boli pripravené jadrovými reakciami.
280. **Tretí termodynamický zákon** – hovorí, že dokonale kryštalická látka má pri 0 K entropiu rovnú nule.
281. **Trojité väzba** – je kovalentná väzba, v ktorej sú tri elektrónové páry zdieľané dvomi atómami.
282. **Trojný bod** – bod vo fázovom diagrame určujúci teplotu a tlak, pri ktorých existujú všetky skupenstvá látky v rovnováhe.
283. **Tuhá látka** - látka v tuhom skupenstve, relatívne nestlačiteľná, so stálym tvarom a objemom.
284. **Tuhnutie** - prechod z kvapalného do tuhého skupenstva.
285. **Úmernosť hmotnosti a energie** - hmotnosť a energia sú rôzne navzájom úmerné vlastnosti hmoty. Každému množstvu energie sústavy prislúcha určitá hmotnosť a každej hmotnosti určitá energia. $E = mc^2$.
286. **Valenčné elektróny** – elektróny viazané v atóme nachádzajúce sa v neúplne obsadenej (valenčnej) kvantovej sfére.
287. **van der Waalova rovnica** – rovnica vzťahu medzi p , V , T a n pre reálny plyn.
288. **van der Waalove sily** – medzimolekulové príťažlivé sily zahŕňajúce väzby dipól – dipól a Londonove disperzné sily.
289. **Väzbová energia jadra** – energia potrebná na rozštiepenie jadra na protóny a neutróny.
290. **Väzbový orbitál** - molekulový orbitál sústredený v oblasti medzi jadrami.

291. **Väzbový elektrónový pár** – elektrónový pár zdieľaný dvomi atómami tvoriacimi väzbu.
292. **Väzbový poriadok** – podľa Lewisa je to počet elektrónových párov vo väzbe. V teórii molekulových orbitálov je to polovica rozdielu väzbových a protiväzbových elektrónov.
293. **Vedecká metóda** – všeobecný postup pri vedeckom poznávaní spočívajúci v opakovaní krokov, ktoré zahŕňajú zber údajov, formuláciu problému, tvorbu hypotéz a teórií, predpovede (logické dedukcie) a ich overovanie.
294. **Viskozita** – miera vnútorného trenia v kvapalinách, odpor proti tečeniu kvapaliny.
295. **Vlnová dĺžka** – vzdialenosť medzi dvomi susednými identickými bodmi vlny.
296. **Vnútorná energia E** - celková energia termodynamickéj sústavy.
297. **Vodíková väzba** – príťažlivá sila medzi molekulami kovalentných zlúčenín elektropozitívneho vodíka so silne elektronegatívnymi atómami (F, Cl, N, O, S), ktoré majú aspoň jeden voľný elektrónový pár, v dôsledku polarít danej molekuly.
298. **Voľný elektrónový pár** – elektrónový pár vo valenčnej sfére, ktorý netvorí väzbu.
299. **Vyparovacie teplo** – teplo potrebné na prechod kvapaliny do plynného stavu.
300. **Vyparovanie – premena** kvapaliny alebo tuhej látky na plynné skupenstvo.
301. **Výstavbový princíp** – schéma používaná na reprodukciu elektrónovej konfigurácie atómov v základnom stave, pravidlo vyjadrujúce postupné obsadzovanie orbitálov elektrónmi v smere rastu energie.
302. **Vzbudený (excitovaný) stav** - kvantovo-mechanický stav atómu alebo molekuly, ktorý súvisí s preskokom elektrónu na vyššiu energetickú hladinu.
303. **Základný stav** – kvantovo-mechanický stav atómu alebo molekuly, v ktorom sú elektróny v najnižších energetických hladinách. Pri prechode elektrónov do vyšších energetických hladín prechádzajú atómy (molekuly) do excitovaného (vzbudeného) stavu.
304. **Zákon stálych zlučovacích pomerov** - chemická zlúčenina je vždy zložená z prvkov v konštantnom pomere. Ak dva prvky tvoria zlúčeninu, sú v nej zastúpené v pomere malých celých čísel.
305. **Zákon zachovania energie** - energia sa môže meniť z jednej formy na inú, ale celkové množstvo energie je konštantné, $\sum E = \text{konšt.}$
306. **Zákon zachovania hmotnosti** – hmotnosť izolovanej sústavy je stála a nezávisí od zmien, ktoré v nej prebiehajú. (Lomonosov 1756 a Lavoasier 1779) $\sum m = \text{konšt.}$
307. **Zásada** - je podľa Arhenia látka, ktorá vo vodnom prostredí zvyšuje koncentráciu OH^- (hydroxidový anión) a podľa Brönsteda látka schopná prijímať protón v protolytickej reakcii.

308. **Zmena stavu (fázová premena)** - zmena skupenského stavu látky na iný.
309. **Zmes** – je tvorená dvomi a viacerými látkami, ktoré sa dajú oddeliť fyzikálnym spôsobom.

ZOZNAM POUŽITEJ A ODPORÚČANEJ LITERATÚRY

1. BROWN, T. E. - LEMAY, H.E. - BURSTEN, B. E : *Chemistry: The Central Science*, 10th Edition. Prentice Hall, 2005.
2. ARNAUT, L. – FORMOSINHO, S. – BURROWS, H.: *Chemical kinetics*. Elsevier, 2006, 562s.
3. CHANG, R.: *Chemistry*. 4th edition, York Graphic Services USA, 1991, 1065s.
4. EARNSHAW, A. – GREENWOOD, N.: *Chemistry of the Elements*. Butterworth Heinemann, 1997, 1600s.
5. FAJNOR, V. – SCHWENDT, P.: *Všeobecná a anorganická chémia*. UK Bratislava, 1998.
6. GAŽO, J. – KOHOUT, J. – SERÁTOR, M. – ŠRAMKO, T. – ZIKMUND, M.: *Všeobecná a anorganická chémia*. ALFA, Bratislava, 1981, 804s.
7. JÓNA, E. – ONDRUŠOVÁ, D. – PAJTÁŠOVÁ, M.: *Priemyselná anorganická chémia I*. Fakulta priemyselných technológií v Púchove, TnU A. Dubčeka v Trenčíne, 2007, 268s.
8. KARUKSTIS, K.K. – VAN HECKE, G: *Chemistry connections*. Academic press, 2003, 250s.
9. KOHOUT, J. – MELNÍK, M.: *Anorganická chémia I*. STU v Bratislave, Chemickotechnologická fakulta, 1994, 211s.
10. KOMAN, M. – JAMNICKÝ, M. – MAJLING, J.: *Anorganické materiály*. STU press, Bratislava, 2001.
11. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ, J.: *Všeobecná a anorganická chémia*. Osveta, 2007, 399s.
12. OTT, J. - BOERIO-GOATES, J: *Chemical thermodynamics: principles and applications*. Academic press, 2000, 664s.
13. PELIKÁN, P. – LAPČÍK, L. – ZMEŠKAL, O. – KRČMA, F.: *Fyzikální chemie. Struktura hmoty*. Vutium, Vysoké učení technické v Brne, 2000, 238s.
14. PĚNČÍKOVÁ, H.: *Chemické výpočty*. Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., Brno, 1997, 56s.
15. RUSSELL, J. B.: *General Chemistry*. McGraw-Hill, second edition, 1992.
16. SILNÝ, P. - BRESTENSKÁ, B.: *Prehľad chémie I*. SPN, Bratislava, 2000.
17. ŠIMA, J. – KOMAN, M. – KOTOČOVÁ, A. – SEGLA, P. – TATARKO, M. – VALIGURA, D.: *Anorganická chémia*, STU, Bratislava, 2005, 273s.

18. ŠRÁMEK, V.: *Chemie obecná a anorganická*. Olomouc, 2005, 264s.
19. ZEWAİL, A.: *The chemical bond*. Academic Press, 1992, 313s.
20. ZIKMUND, M.: *Anorganická chémia – vzorce a názvy*. STU, Bratislava, 1995.
21. ZUMDAHL, S.S. - ZUMDAHL, S.A.: *Chemistry*., Cengage Learning, 2010, 1052s.