



CHEMIE I

(Obecná chemie)

Bruno Kostura

Vytvořeno v rámci projektu Operačního programu Rozvoje lidských zdrojů
CZ.04.1.03/3.2.15.1/0016
Studijní opory s převažujícími distančními prvky pro předměty teoretického
základu studia.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky

ESF – ROVNÉ PŘÍLEŽITOSTI PRO VŠECHNY

Předmluva

STUDIJNÍ OPORY S PŘEVAŽUJÍCÍMI DISTANČNÍMI PRVKY PRO PŘEDMĚTY TEORETICKÉHO ZÁKLADU STUDIA

je název projektu, který uspěl v rámci první výzvy Operačního programu Rozvoj lidských zdrojů. Projekt je spolufinancován státním rozpočtem ČR a Evropským sociálním fondem. Partnery projektu jsou Regionální středisko výchovy a vzdělávání, s.r.o. v Mostě, Univerzita obrany v Brně a Technická univerzita v Liberci. Projekt byl zahájen 5.1.2006 a bude ukončen 4.1.2008.

Cílem projektu je zpracování studijních materiálů z matematiky, deskriptivní geometrie, fyziky a chemie tak, aby umožnily především samostatné studium a tím minimalizovaly počet kontaktních hodin s učitelem. Je zřejmé, že vytvořené texty jsou určeny studentům všech forem studia. Studenti kombinované a distanční formy studia je využijí k samostudiu, studenti v prezenční formě si mohou doplnit získané vědomosti. Všem studentům texty pomohou při procvičení a ověření získaných vědomostí. Nezanedbatelným cílem projektu je umožnit zvýšení kvalifikace širokému spektru osob, které nemohly ve studiu na vysoké škole z různých důvodů (sociálních, rodinných, politických) pokračovat bezprostředně po maturitě.

V rámci projektu jsou vytvořeny jednak standardní učební texty v tištěné podobě, koncipované pro samostatné studium, jednak e-learningové studijní materiály, přístupné prostřednictvím internetu. Součástí výstupů je rovněž banka testových úloh pro jednotlivé předměty, na níž si studenti ověří, do jaké míry zvládli prostudované učivo.

Bližší informace o projektu můžete najít na adrese <http://www.studopory.vsb.cz/>.

Přejeme vám mnoho úspěchů při studiu a budeme mít radost, pokud vám předložený text pomůže při studiu a bude se vám líbit. Protože nikdo není neomylný, mohou se i v tomto textu objevit nejasnosti a chyby. Předem se za ně omlouváme a budeme vám vděční, pokud nás na ně upozorníte.

ESF – ROVNÉ PŘÍLEŽITOSTI PRO VŠECHNY

1. Úvod do studia chemie



Studijní cíle



- Umět vysvětlit pojem chemie a vymežit předmět jejího zájmu.
- Osvojit si členění chemie na dílčí chemické disciplíny
- Vědět co je obsahem jednotlivých chemických disciplín



Výklad



1.1. Obsah chemie

- Chemie je exaktní přírodní věda zabývající se zkoumáním hmotného světa, respektive některých jeho částí.
- Studuje chemické reakce vzniku a přeměny látek, zkoumá podmínky jejich průběhu.
- Vyšetřuje složení a vnitřní stavbu látek.
- Moderní chemie se člení na řadu chemických disciplín. Mezi nimi rozlišujeme disciplíny *základní, aplikované* a disciplíny *hraničící s jinými vědními obory*.

1.2. Základní chemické discipliny

- **Obecná chemie** - sdružuje poznatky a zákonitosti společné všem chemickým disciplinám, obsahuje také některé části vyčleněné z chemie fyzikální.
- **Anorganická chemie** - je věda o vzniku, složení, struktuře a chemických reakcích prvků a sloučenin s výjimkou převážné většiny sloučenin uhlíku.
- **Organická chemie** - se zabývá vznikem, složením, strukturou a chemickými reakcemi sloučenin uhlíku.

1.3. Další chemické disciplíny

1.3.1. Aplikované disciplíny

- **Analytická chemie** - se zabývá postupy a metodikou kvalitativní i kvantitativní analýzy látek.
Kvalitativní analýzou se zjišťuje, které atomy, ionty nebo molekuly látka obsahuje.
Kvantitativní analýzou se stanovuje zastoupení těchto složek v dané látce.
- **Chemická technologie** - zkoumá metody a postupy chemických výrob látek.
- **Biotechnologie** – způsoby výroby, využívající biologické a biochemické postupy při efektivní výrobě řady produktů. Předností těchto technologií je, že bývají buď částečně nebo zcela bezodpadové.
- **Chemické inženýrství** – nauka o technice operací, které jsou společné mnoha různým výrobám chemických sloučenin.
- **Chemie paliv** – zabývá se studiem různých typů paliv a možnostmi jejich využití.

1.3.2. Disciplíny hraničící s jinými vědními obory

- **Fyzikální chemie** - aplikuje fyzikální metody a poznatky na řešení chemických problémů, výsledky zpracovává pomocí matematických postupů a formuluje obecné závěry, často pomocí matematických vztahů.
- **Biochemie** - zkoumá chemické složení organismů a jejich metabolismus.
- **Chemie životního prostředí** – studuje z chemického hlediska dopady antropogenní činnosti na životní prostředí.



Shrnutí



Chemie je přírodní věda o složení a struktuře látek ve vztahu k jejich chování. Prošla dlouhým vývojem a v současné době sdružuje obrovské kvantum poznatků. Proto se moderní chemie dělí na řadu dílčích chemických disciplín základních, aplikovaných a hraničících s jinými vědami. Možnost zahrnutí všech těchto disciplín mezi chemické je důsledkem obecné platnosti zákonitostí stavby látek.

2. Struktura látek



Studijní cíle:



- Osvojit si postupnou výstavbu látek od elementárních částic až k agregátním stavům.
- Seznámit se s charakteristikami a vlastnostmi základních jedinců (entit) tvořících systém.
- Uvědomit si rozdíl mezi vlastnostmi základních jedinců a vlastnostmi celku jimi tvořeného.
- Naučit se a pochopit základní definice a pojmy týkající se struktury a složení látek a látkových soustav.
- Umět vypočítat složení látkových soustav.



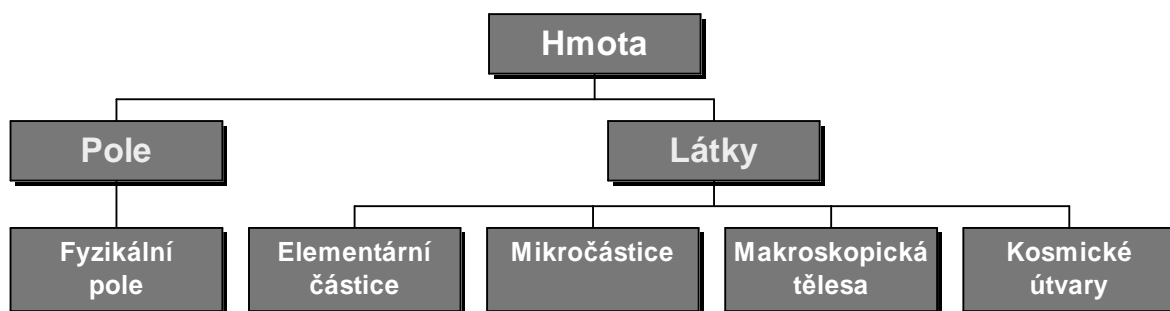
Výklad



2.1. Hmota a její formy

Základním kritériem pro klasifikaci hmoty je určení přetržitosti nebo nepřetržitosti její struktury. Formy hmoty s přetržitou strukturou se označují jako *látky*. Pro formy hmoty s nepřetržitou strukturou se používá názvu *pole*. Jednotlivé pojmy jsou podrobněji vysvětleny na následujících řádcích.

Obr. 2-1. Schematický přehled různých forem hmoty



- **Hmota** je objektivní realita v ustavičném pohybu a vývoji, existující nezávisle na našem vědomí. Působí však na naše smyslové orgány a tím se odráží v našem vědomí. Mezními formami hmoty jsou **látky** a **pole**. Ve skutečnosti mají všechny dosud známé formy hmoty dualistický charakter. Znamená to, že látky a silová pole jsou na sebe vzájemně vázány a jedna forma bez druhé nemůže samostatně existovat. U silových polí pak dominuje vlnový charakter, u látek charakter částicový (korpuskulární). Částice látek se za jistých okolností mohou změnit na energetická kvanta a obráceně.

$$e^+ + e^- = 2\gamma$$

Hmota je nositelem dvou základních vlastností, setrvačnosti a schopnosti konat práci. Mírou těchto vlastností je **hmotnost** a **energie**. V izolovaných soustavách platí zákon zachování hmotnosti a zákon zachování energie.

Mezi hmotností a energií platí vzájemný vztah odvozený Einsteinem

$$E = mc^2$$

podle něhož je energie každé hmotné soustavy úměrná její hmotnosti. Konstanta c představuje rychlost světla ve vakuu ($c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$).

- **Pole** - formy hmoty s nepřetržitou (kontinuální) strukturou. Vyznačují se vlastním velmi složitým pohybem odlišným od pohybu částic v látkových formách hmoty. Stavebními jednotkami polí jsou **kvanta** – fiktivní částice s nulovou klidovou hmotností.

Příklad:

Fotony – stavební jednotky elektromagnetických polí. Pohybují se pouze rychlostí světla ve vakuu $c = 2,99 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$. Každý foton nese energii $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, kde h je Planckova konstanta ($h = 6,62521 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$), ν je frekvence záření, λ je vlnová délka záření.

- **Látky** – formy hmoty s přetržitou (diskrétní) strukturou. Stavebními jednotkami látek jsou samostatné částice disponující určitou energií a nenulovou klidovou hmotností (např. protony, neutrony, elektrony). Látky se vzájemně liší druhem a uspořádáním těchto částic. Kvalitu látek určují **charakteristické vlastnosti**, tzn. vlastnosti nezávislé na velikosti, tvaru a množství dané látky.

**Shrnutí**

Hmota je objektivní realita v ustavičném pohybu a vývoji existující nezávisle na našem vědomí. Nachází se ve dvou mezních formách - látky a pole. Obě formy hmoty se liší strukturou a typem stavebních částic. Navzájem se však prolínají a doplňují, jedna bez druhé nemohou existovat. Základními vlastnostmi hmoty jsou setrvačnost a schopnost konat práci. Mírou těchto vlastností je hmotnost a energie.

**Otázky k opakování**

1. Uveďte, které z uvedených částic nepatří mezi částice látek:

- a) elektron b) foton c) proton d) neutron

2. Einsteinův vztah mezi hmotností m a energií E má tvar:

- a) $E = mc^2$ b) $m = Ec^2$ c) $mE = c^2$ d) $E = cm^2$

3. Při střetu elektronu s pozitronem

- a) nedojde k žádné reakci c) vzniknou dva fotony
b) vznikne nukleon d) vznikne neutron

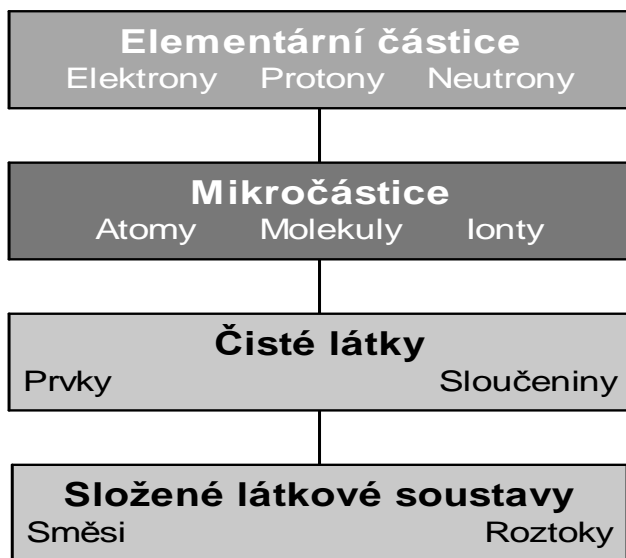
4. Vypočítejte hmotnost fotonu ultrafialového záření o vlnové délce $\lambda = 100$ nm.

**Výklad****2.2. Stavba látek a jejich klasifikace**

- Základem vnitřní stavby látek je určitý způsob uspořádání základních stavebních částic a působení specifických přitažlivých sil mezi těmito částicemi.
- Základními stavebními kameny látek jsou **elementární částice**. Fyzika jich rozeznává více než sto. Pro výklad struktury běžných látek vystačíme se třemi druhy: **elektrony**, **protony** a **neutrony**.
- Seskupením určitého počtu elementárních částic a jejich charakteristickým uspořádáním vzniknou nové útvary - **atomy**, **molekuly** nebo **ionty** (obecně **mikročástice**).

- Velké soubory mikročastic, které můžeme poznávat svými smysly, označujeme souhrnně jako **chemické látky**.
- Základ chemických látek představují čisté látky - prvky a sloučeniny. Jejich kombinací vznikají **složitější látkové soustavy** - **směsi** nebo **roztoky**.

Obr. 2-2. Schematické znázornění stavby látek



2.2.1. Elementární částice

- **Elektron** - částice s klidovou hmotností $m = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg, nesoucí záporný elementární náboj ($-1,602 \cdot 10^{-19}$ C). Označuje se symbolem „e“. Elektrony tvoří elektronový obal atomu. Částice se stejnými vlastnostmi jako elektron, ale opačným nábojem je **pozitron**.
- **Kvarky** – základní stavební jednotky protonů a neutronů. Jejich existence byla experimentálně potvrzena roku 1969. Nesou neceločíselný (vyjádřeno v jednotkách náboje protonu) elektrický náboj $2/3$ nebo $-1/3$. Existuje celkem šest typů kvarků, které lze podle fyzikálních vlastností uspořádat do tří párů: u/d (*up/down*), c/s (*charm/strange*) a t/b (*top/bottom*). Ke každému kvarku existuje odpovídající kvark z antimoty – **antikvark**.
- **Proton** - částice s klidovou hmotností $m = 1,673 \cdot 10^{-27}$ kg, nesoucí kladný elementární náboj ($+1,602 \cdot 10^{-19}$ C). Značí se symbolem „p“. Vzniká spojením dvou kvarků typu „u“ a jednoho kvarku typu „d“.
- **Neutron** - částice s klidovou hmotností $m = 1,675 \cdot 10^{-27}$ kg, bez elektrického náboje. Značí se symbolem „n“. Je tvořen dvěma kvarky typu „d“ a jedním kvarkem typu „u“.
- Protony a neutrony tvoří atomové jádro (nukleus), jsou proto souhrnně označovány jako **nukleony**.

2.2.2. Mikročástice

- **Atom** - nejmenší částice, která je ještě nositelem chemických vlastností prvku. Má složitou vnitřní strukturu, která je tvořena atomovým jádrem a elektronovým obalem.
- **Molekula** - nejmenší část látky, která je schopna samostatné existence v prostoru. Je tvořena určitým počtem stejných atomů (*prvek*) nebo různých atomů (*sloučenina*). V plynném skupenství mají všechny chemické látky přesně definované molekuly. V tuhém skupenství u některých sloučenin nelze ve struktuře látky jednotlivé molekuly identifikovat. Celý krystal takových látek má např. charakter jediné makromolekuly. V těchto případech se formálně určuje nejmenší část látky, která svým složením ještě odpovídá složení látky (např. oxid křemičitý je tvořen tetraedry SiO_4^{4-} , vzorec SiO_2 je pouze formální).
- Charakteristickými vlastnostmi atomů a molekul jsou **hmotnost a energie**. Naopak vlastnosti jako teplota tání, barva, index lomu atd. lze připsat teprve většímu souboru mikročástic - látkám.
- **Ionty** – kladně nebo záporně nabitě částice, které dělíme na jednoduché (jednoatomové), jako např. Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , nebo složené (víceatomové), např. NH_4^+ , OH^- . Jednoduché ionty vznikají z atomů přijetím nebo odtržením elektronů. Složené ionty vznikají připojením jednoduchého iontu k atomu nebo molekule, respektive odtržením jednoduchého iontu od molekuly. Kladně nabitý ion se nazývá **kation**, záporně nabitý ion je **anion**.



Shrnutí



Základními stavebními kameny látek jsou elementární částice – elektrony, protony a neutrony. Jejich vzájemným seskupením vznikají složitější látkové útvary – mikročástice. Jsou to atomy, molekuly a ionty. Charakteristickými vlastnostmi mikročástic jsou hmotnost a energie. Velké soubory mikročástic, které lze poznávat lidskými smysly, jsou chemické látky.



Otázky k opakování



5. Látkové částice elektron, proton, neutron, pozitron rozdělte podle náboje na kladné, záporné a neutrální.
6. Mezi vlastnosti atomů nepatří:
 - a) teplota varu
 - b) energie
 - c) elektrická vodivost
 - d) barva
 - e) hmotnost
 - f) tvrdost

7. Určete, které z uvedených vlastností lze připsat elementárním částicím:

- | | |
|-----------------|---------------------|
| a) hmotnost | d) elektrický náboj |
| b) teplota varu | e) tvrdost |
| c) energie | f) barva |

8. Z molekul mohou být složeny:

- a) pouze sloučeniny b) sloučeniny i prvky c) pouze prvky

9. Sodný kation Na^+ vznikne, jestliže atom sodíku:

- a) přijme proton b) ztratí elektron c) přijme elektron d) ztratí proton

10. Absolutní hmotnosti elementárních částic jsou obecně velmi malé. Pro větší přehlednost proto bývají vyjadřovány relativně vůči hmotnosti zvolené částice. Vyjádřete hmotnost elektronu, protonu a neutronu relativně vůči:

a) klidové hmotnosti elektronu ($m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$)

b) klidové hmotnosti protonu ($m_p = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$)

Relativní hmotnosti označte symbolem r_m s příslušným indexem pro částici (e, p, n). Co vyplývá z výsledků?

11. Vyjádřete rovnicemi vznik následujících iontů:

- a) K^+ b) Al^{3+} c) O^{2-} d) CO_3^{2-} e) HS^- f) NH_4^+



Výklad



2.2.3. Čisté látky

- Jsou nejjednoduššími chemickými látkami. Vykazují určité specifické vlastnosti, které jsou pro ně **charakteristické**. Tyto vlastnosti určují kvalitu látky a nejsou závislé na celkovém množství, objemu nebo tvaru látky. Dělí se na **vlastnosti fyzikální** a **chemické**.
- O vlastnostech čistých látek rozhodují jednak **vlastnosti mikročástic**, z nichž jsou látky složeny, jednak **velikosti přitažlivých sil** působících mezi těmito částicemi.
- Přitažlivé síly rozhodují značnou měrou o vlastnostech látek jako jsou teplota tání, pevnost, tvrdost atd. Má-li určitá látka např. nízkou teplotu tání, znamená to, že mezi jejími molekulami působí slabé přitažlivé síly.
- Čisté látky dělíme na **prvky** a **chemické sloučeniny**.
- **Prvky** - čisté látky, které již nelze dále chemicky dělit na látky jednodušší. Základními stavebními jednotkami prvků jsou samostatné atomy (např. He, Zn), několikaatomové molekuly (např. O_2 , N_2) případně makromolekuly (diamant - C). Prvek je látka složená vždy z atomů o stejném **protonovém čísle Z**. Dosud je známo 112 prvků, některé z nich jsou však nestálé a byly vyrobeny uměle.

- **Chemické sloučeniny** - čisté látky, které lze chemickými metodami dělit na látky jednodušší. Jsou složeny ze dvou nebo více chemických prvků. Prvky jsou v dané sloučenině zastoupeny vždy ve stejném poměru, který se nemění s vnějšími podmínkami. Základními stavebními jednotkami chemických sloučenin jsou molekuly, makromolekuly (oxid křemičitý - SiO_2) nebo ionty.

2.2.4. Složené látkové soustavy

- **Látková soustava** – vymezená část prostoru včetně hmotné náplně, která je předmětem pozorování. Veškerá oblast mimo určenou soustavu se považuje za okolí soustavy. Soustava je určena, jsou-li přesně vymezeny vlastnosti stěn, oddělujících soustavu od okolí. Stěny mohou být skutečné nebo myšlené.
- **Složky soustavy** – čisté látky, které lze fyzikálními metodami ze soustavy oddělit a které jsou schopné samostatné existence.
- Stav soustavy charakterizuje souhrn vlastností soustavy. Veličiny určující stav soustavy se nazývají *stavové veličiny* (např. teplota, tlak, objem, hmotnost, koncentrace, hustota, energie).
- Podle vlastností dělíme soustavy na homogenní a heterogenní.
- **Homogenní soustava** – má ve všech svých částech stejné vlastnosti (např. směs plynů, roztok soli ve vodě).
- **Heterogenní soustava** – nemá ve všech místech stejné vlastnosti. Skládá se z několika homogenních oblastí – *fází*. Jednotlivé fáze jsou od sebe vzájemně odděleny fázovým rozhraním, na němž se mění vlastnosti skokem.

2.2.5. Klasifikace látek podle počtu složek a fází

- **Čisté látky** – představují vždy jednosložkovou soustavu, která může být jednofázová i vícefázová. Příkladem vícefázových soustav jsou např. voda s ledem, diamantový prášek s grafitem nebo kapalina v rovnováze se svou parou.
- **Roztok** – vícesložková, avšak jednofázová (homogenní) soustava. Podle skupenství rozeznáváme plynné roztoky (vzduch), kapalně roztoky (roztok NaCl ve vodě) a pevné roztoky (slitiny, např. Au + Ag).
- **Směs** – představuje vícesložkovou a vícefázovou (heterogenní) soustavu. Příkladem směsi může být např. žula složená z krystalků křemene, živce a slídy.
- **Roztoky vznikají samovolně** zatímco směsi pouze *vnějším zásahem*.



Shrnutí



Chemické látky se podle svého složení a struktury dělí na čisté látky a složené látkové soustavy. Mezi čisté látky se zahrnují prvky a chemické sloučeniny. Látkové soustavy lze klasifikovat podle různých kritérií. Z hlediska počtu složek a fází je dělíme směsi a roztoky. Kvalita čistých látek je určena souborem charakteristických vlastností. Stav složených látkových soustav popisují stavové veličiny.



Otázky k opakování



12. Označte, které z uvedených vlastností látek nejsou závislé na velikosti přitažlivých sil mezi stavebními jednotkami:

- a) tvrdost b) hmotnost c) hustota d) teplota tání e) objem

13. Chemický prvek je látka složená z atomů se stejným počtem:

- a) protonů i neutronů c) protonů
b) neutronů d) nukleonů

14. Fyzikálními metodami lze oddělit:

- a) složky v roztoku b) prvky ve sloučenině c) složky ve směsi

15. Vyberte vyhovující odpovědi. Roztok je soustava:

- a) vícesložková d) homogenní
b) heterogenní e) jednosložková
c) jednofázová f) vznikající samovolně

16. Směs je soustava:

- a) heterogenní d) vícefázová
b) vícesložková e) vznikající vnějším zásahem
c) homogenní f) jednofázová

17. Rozhodněte, zda prášková směs grafitu a diamantu:

- a) obsahuje jediný prvek b) je homogenní c) obsahuje jednoduché látky

18. Rozpuštěnost dusičnanu draselného při 20 °C je 13,1g KNO₃ ve 100 cm³ vody. Popište složení soustavy obsahující 500 cm³ vody a 80g KNO₃. Uveďte počet složek a fází. Lze tuto soustavu považovat za homogenní? Existenci plynné fáze neuvažujeme.

19. Pevný uhličitan vápenatý (vápenec) se při zahřátí rozkládá na pevný oxid vápenatý a plynný oxid uhličitý podle rovnice: $\text{CaCO}_3 (\text{s}) = \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$. Určete počet fází a složek v soustavě, která vznikla částečným rozkladem čistého vápence v uzavřeném evakuovaném reaktoru.



Výklad



2.3. Základní chemické pojmy

2.3.1. Pojmy vztažené k velikost látkového systému

- Máme-li určit velikost určitého systému (tj. množství látky v něm obsažené), lze uvést tři různé údaje:
 - a) počet částic tvořících systém
 - b) hmotnost látkového systému
 - c) objem systému (u systémů homogenních)

Látkové množství (n) - veličina vyjadřující množství hmoty v systému pomocí násobků určitého počtu základních částic (atomů, molekul, iontů). Jednotkou látkového množství je mol.

- **Mol** je látkové množství soustavy, jejíž počet základních částic se rovná počtu atomů ve 12 g (přesně) izotopu uhlíku ^{12}C .
- Počet základních částic v soustavě o látkovém množství 1 mol udává **Avogadrova konstanta** N_A ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Počet částic látky B (N_B) o látkovém množství (n_B) je pak dán vztahem:

$$N_B = N_A n_B$$

- Veličiny vztažené na jednotkové látkové množství se nazývají **molární veličiny**.

Molární hmotnost (M) - hmotnost soustavy o látkovém množství 1 mol. Je určena podílem hmotnosti látky B (m_B) a jejího látkového množství.

$$M_B = \frac{m_B}{n_B}$$

Jednotkou je g mol^{-1} .

- Molární hmotnosti prvků bývají uvedeny v periodické soustavě. Molární hmotnost sloučeniny je dána součtem molárních hmotností prvků, z nichž se sloučenina skládá, vynásobených jejich počtem ve sloučenině.

Molární objem (V_m) – je objem 1 molu plynné látky. Pro látku B je definován podílem jejího objemu V_B a látkového množství n_B .

$$V_m(B) = \frac{V_B}{n_B}$$

- U plynných látek závisí molární objem na teplotě a tlaku. Za normálních podmínek ($p_0 = 101,325 \text{ kPa}$, $T_0 = 273,15 \text{ K}$) má molární objem ideálního plynu hodnotu:

$$V_{m,0} = 22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

- Tato hodnota se nazývá **normální molární objem**.

2.3.2. Pojmy týkající se složení látkových soustav

- Vlastnosti látkových soustav jsou určeny vedle jiných parametrů také zastoupením jednotlivých složek. Složení soustavy lze vyjádřit pomocí hmotnostních, molárních a objemových zlomků, u roztoků také pomocí molární koncentrace.

Hmotnostní zlomek (w) - vyjadřuje poměr hmotnosti složky B ku hmotnosti celé soustavy (m_S).

$$w(B) = \frac{m_B}{m_S}$$

- Součet hmotnostních zlomků všech složek soustavy je roven jedné.

Molární zlomek (x) - určité složky B v soustavě definujeme jako podíl látkového množství této složky a součtu látkových množství všech složek v soustavě.

$$x(B) = \frac{n_B}{\sum n_i}$$

- Součet molárních zlomků všech složek soustavy je opět roven jedné.

Objemový zlomek (φ) - složky B je roven podílu objemu této složky a celkového objemu soustavy V_S .

$$\varphi(B) = \frac{V_B}{V_S}$$

- Také v tomto případě je součet objemových zlomků všech složek soustavy roven jedné.

- Hmotnostní, molární a objemové zlomky vyjadřují relativní složení soustavy, proto nemají jednotku. Pro lepší názornost lze výsledky uvádět v procentech. Symbol % odpovídá hodnotě 0,01 viz následující příklad.

Příklad:

$$w_B = 0,03 = 3 \cdot 0,01 = 3\%$$

- V případě, že látkovou soustavou je roztok, lze složení takové soustavy vyjádřit také pomocí koncentrací. Nejběžněji používanou je molární koncentrace.

Molární (látková) koncentrace (c) - vyjadřuje látkové množství složky *B* rozpuštěné v 1 dm³ roztoku.

$$c_B = \frac{n_B}{V_S} = \frac{m_B}{M_B V_S}$$

V_S je objem roztoku (soustavy). Jednotkou molární koncentrace je **mol dm⁻³**.



Shrnutí



Velikost látkového systému lze vyjádřit pomocí počtu částic v systému, hmotnosti systému a pomocí objemu systému. V případě počtu částic chemie nepočítá s jednotlivými atomy nebo molekulami, nýbrž s určitým a vždy stejným násobkem jejich počtu. Množství hmoty v systému vyjádřené počtem základních částic se označuje jako látkové množství s jednotkou mol. Veličiny vztahované na jednotkové látkové množství se nazývají molární. Jsou to molární hmotnost a molární objem. Složení látkových soustav lze vyjádřit formou relativního složení nebo pomocí koncentrací. V případě relativního složení se jedná o hmotnostní, objemové a molární zlomky. Nejpoužívanější koncentrací je molární (látková) koncentrace.



Řešení



1. b,
2. a,
3. c,
4. Hmotnost fotonu závisí na vlnové délce, respektive frekvenci příslušného elektromagnetického záření. S použitím Einsteinova vztahu mezi hmotností a energií a Planckova vztahu pro energii fotonu dostaneme: $m = \frac{h}{\lambda \cdot c}$. Po dosazení příslušných hodnot je $m = 2,201 \cdot 10^{-35} \text{ kg}$.
5. Kladný náboj - proton, pozitron. Záporný náboj - elektron. Bez náboje – neutron
6. a, c, d, f,
7. a, c, d,
8. b,
9. b,
10. a) $r m_e = 1$ $r m_p = 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg} / 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = 1836,6$
 $r m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg} / 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = 1838,8$
 b) $r m_p = 1$ $r m_e = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} / 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 5,445 \cdot 10^{-4}$
 $r m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg} / 1,673 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,001$
Závěr: Protony a neutrony jsou přibližně stejně hmotné a jsou asi 2000x hmotnější než elektrony.
11. a) $\text{K} - e^- = \text{K}^+$ d) $\text{CO}_2 + \text{O}^{2-} = \text{CO}_3^{2-}$
 b) $\text{Al} - 3e^- = \text{Al}^{3+}$ e) $\text{H}_2\text{S} - \text{H}^+ = \text{HS}^-$
 c) $\text{O} + 2e^- = \text{O}^{2-}$ f) $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$
12. b, e,
13. c,
14. a, c,
15. a, c, d, f,
16. a, b, d, e,
17. a
18. Podle udané rozpustnosti lze v objemu 500 cm^3 vody rozpustit $5 \cdot 13,1 \text{ g} = 65,5 \text{ g KNO}_3$. Ze zadaného množství 80 g zůstane nerozpuštěno $80 \text{ g} - 65,5 \text{ g} = 14,5 \text{ g KNO}_3$. Soustava obsahuje $565,5 \text{ g}$ nasyceného roztoku a $14,5 \text{ g}$ nerozpuštěného dusičnanu draselného. Soustava je **dvousložková** (voda a KNO_3) a **dvojfázová** (nasycený roztok a nerozpuštěný KNO_3). Jedná se o soustavu **heterogenní**.
19. Soustava obsahuje 3 složky (CaCO_3 , CaO , CO_2), 2 pevné fáze (CaCO_3 , CaO) a 1 plynnou fázi (CO_2).
20. c
21. d
22. c
23. d
24. b
25. b

3. Stavba atomu



Studijní cíle



- Osvojit si základní strukturu atomu a vědět jaké elementární částice se podílejí na jeho stavbě.
- Znat základní veličiny charakterizující atomové jádro a porozumět používané symbolice.
- Umět stanovit složení atomového jádra libovolného nuklidu.
- Rozumět symbolice zápisů jaderných reakcí.
- Získat základní představy o struktuře elektronového obalu.
- Znat typy a počty orbitalů na jednotlivých energetických hladinách.
- Na základě znalostí pravidel o postupném zaplňování orbitalů elektrony odvodit elektronovou konfiguraci libovolného prvku.



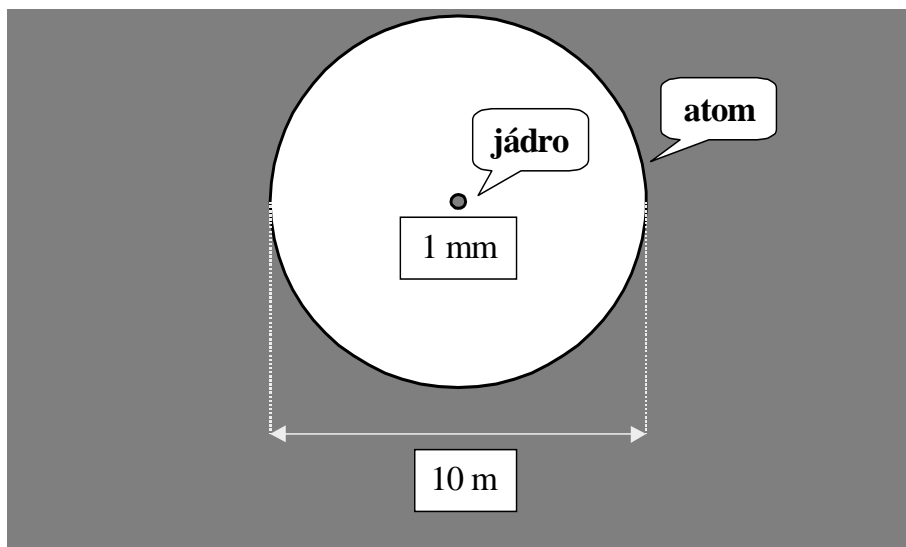
Výklad



3.1. Struktura atomu

- Na počátku 20. století (E.Rutherford, 1911) bylo prokázáno, že se atomy skládají z kladně nabitého **jádra** obklopeného elektrony. Každý elektron nese jeden záporný elementární náboj, což je nejmenší známý samostatně existující záporný náboj.
- Elektrony tvoří **elektronový obal** atomu, jehož záporný náboj je kompenzován kladným nábojem jádra. Atom jako celek je elektricky neutrální.
- Hmotnost elektronového obalu je menší než 1 % celkové hmotnosti atomu.
- Poloměr atomu, který je možno stanovit např. jako polovinu vzdálenosti sousedních atomových jader v molekulách nebo krystalech, je řádově 10^{-10} m. Poloměr atomového jádra je přibližně 10^{-15} až 10^{-14} m.
- Názorným způsobem znázorňuje rozměrové poměry v atomu **obr. 3-1**.

Obr. 3-1. Znárodnění rozměrových poměrů v atomu



- Kdybychom jádro atomu znázornili jako kuličku o průměru 1 mm, odpovídala by celému atomu koule o průměru alespoň 10 m.

3.2. Atomové jádro

- Atomové jádro je složeno z protonů a neutronů. Souhrnně se tyto částice nazývají nukleony (viz kapitola 2.2.1. Elementární částice).
- Počet protonů v jádře udává **protonové číslo Z**. Toto číslo je charakteristické pro všechny atomy téhož prvku.
- Protonové číslo má ještě další funkce: vyjadřuje celkový počet elektronů v obalu elektroneutralního atomu a je pořadovým číslem prvku v periodické soustavě prvků.
- Počet nukleonů (tedy protonů a neutronů dohromady) určuje **nukleonové číslo A**. Z rozdílu obou čísel ($A - Z$) lze vypočítat počet neutronů v daném jádře.
- **Nuklid** - název pro soubor atomů stejného druhu (se stejným protonovým a nukleonovým číslem). Nuklid obecně zapisujeme symbolem:



- **Izotopy** - označení nuklidů se stejným protonovým číslem, ale různým nukleonovým číslem.
- Jednotlivé izotopy téhož prvku mají stejné chemické vlastnosti, liší se pouze vlastnostmi fyzikálními.

- Většina prvků je tvořena dvěma i více izotopy. Nejvíce přirozených izotopů má cín (10). Kromě přírodních izotopů existuje řada izotopů vyrobených uměle.
- **Monoizotopické prvky** - mají pouze jeden izotop (např. F, Na, Al, P, As, I a další).

3.2.1. Vazebná energie atomového jádra

- K rozložení atomového jádra na jednotlivé nukleony je nutné dodat energii k překonání vazebných sil. Tato energie je totožná s energií, která se uvolnila při vzniku jádra z nukleonů. Nazývá se **vazebná energie jádra** E_V a je mírou stability jádra.
- Vazebnou energii jádra lze odvodit pomocí Einsteinova zákona ekvivalence hmotnosti a energie:

$$E_V = \Delta E = \Delta mc^2.$$

- Hmotnostní úbytek Δm je definován jako rozdíl mezi teoretickou a experimentálně zjištěnou hmotností jádra.

$$\Delta m = m_{\text{teor}} - m_{\text{exp}}$$

- Čím větší je vazebná energie jádra, tím je dané jádro stabilnější.
- Abychom mohli porovnávat stabilitu jednotlivých jader, vztahujeme hodnotu vazebné energie na jeden nukleon, tedy E_V/A .
- Nejvyššími hodnotami vazebných energií (nad 8,4 MeV) disponují prvky s $A = 30$ až 130.



Shrnutí



Atom je složitá soustava tvořená atomovým jádrem a elektronovým obalem. Atomové jádro, ve kterém je soustředěna téměř všechna hmotnost atomu, se vyznačuje složitou strukturou. Vedle částic s kladným nábojem – protonů, obsahuje částice bez náboje – neutrony. Elektronový obal je tvořen záporně nabitými elektrony. Atom jako celek je elektricky neutrální. Počet protonů v jádře atomu určuje protonové číslo, celkový počet jaderných částic – nukleonů, je dán nukleonovým číslem. K rozložení atomového jádra na jednotlivé nukleony je nutné dodat určité množství energie. Jedná se o vazebnou energii jádra, která je mírou jeho stability.



Otázky k opakování



- S pomocí periodické tabulky určete, kolik protonů, neutronů a elektronů obsahuje nuklid mědi o nukleonovém čísle 65.
- Počet elektronů v atomu se shoduje:
 - s nukleonovým číslem
 - s molární hmotností
 - s protonovým číslem
 - s neutronovým číslem
- Atomový útvar tvořený 5 protony, 2 elektrony a 6 neutrony je:
 - atom B
 - anion F^-
 - kation Na^+
 - kation B^{3+}
 - atom C
- S použitím periodické tabulky určete počet protonů, neutronů a elektronů, z nichž se skládá fluoridový anion F^- .
- Doplňte údaje o některých nuklidech v následující tabulce:

Název prvku	Z	A	Počet		
			protonů	elektronů	neutronů
helium	2	3			
křemík		30	14		
cín				50	67
stroncium		88	38		
olovo	82				126



Výklad

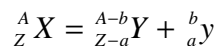


3.3. Jaderné reakce

- Jaderné reakce - procesy, při nichž dochází k samovolným přeměnám jader nebo k jejich přeměnám účinkem jiných jader, částic nebo fotonů.
- Průběh jaderných reakcí se popisuje rovnicemi, v nichž je pomocí indexů A a Z označen počet protonů a nukleonů.
- Podmínkou formální správnosti rovnice je rovnost součtu protonových a nukleonových čísel jednotlivých složek na obou stranách rovnice.
- Podle počtu reagujících částic a jader dělíme jaderné reakce na *mononukleární* a *binukleární*.

3.3.1. Reakce mononukleární

- Při mononukleární reakci se přemění atomové jádro za vzniku nového jádra a uvolnění obecné částice y podle rovnice:



- Mezi mononukleární reakce se řadí **radioaktivita přirozená** i **umělá**, protože mají stejný charakter a řídí se týmiž zákony.

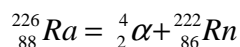
Radioaktivita je samovolná přeměna jader na jádra nová, stálejší, za současné emise radioaktivního záření.

- Podle druhu emitovaného záření rozeznáváme čtyři základní druhy radioaktivních přeměn: **přeměny alfa, beta mínus, beta plus a přeměna gama**.

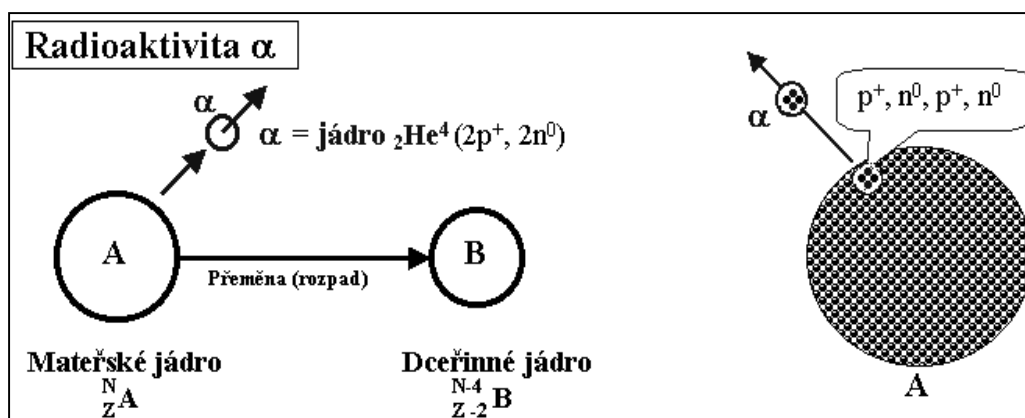
Radioaktivní přeměna α - mateřské jádro se rozpadá na jádro dceřinné za současné emise záření typu α .

- K přeměně α dochází u jader atomů, která jsou příliš těžká (obvykle $A \geq 210$).
- Záření α je proud rychle letících (až 10 % rychlosti světla ve vakuu) jader atomů hélia ${}^4_2\text{He}$.
- Emisí tohoto záření vzniká nuklid, který má nukleonové číslo o 4 jednotky a protonové číslo o 2 jednotky nižší.

Příklad:



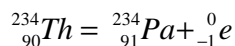
Obr. 3-2. Schéma radioaktivní přeměny alfa.



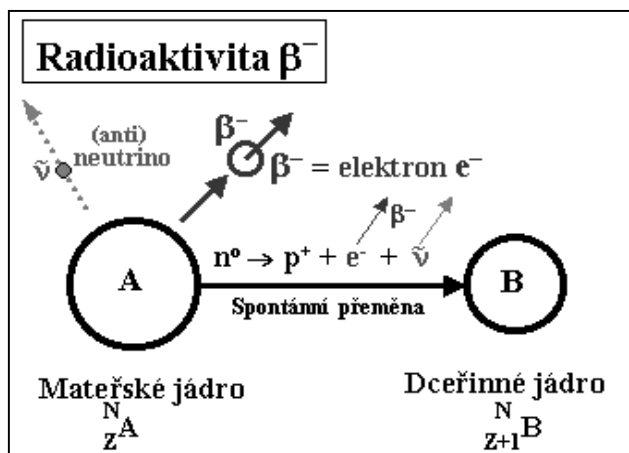
Radioaktivní přeměna β^- - mateřské jádro se přeměňuje na jádro dceřiné za současné emise záření β^- .

- Záření β^- je tvořeno proudem elektronů, které se svou rychlostí blíží rychlosti světla ve vakuu.
- Elektrony záření β^- vznikají v jádře rozpadem neutronu na proton a elektron.

Příklad:



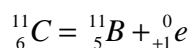
Obr. 3-3. Schéma radioaktivní přeměny beta mínus.



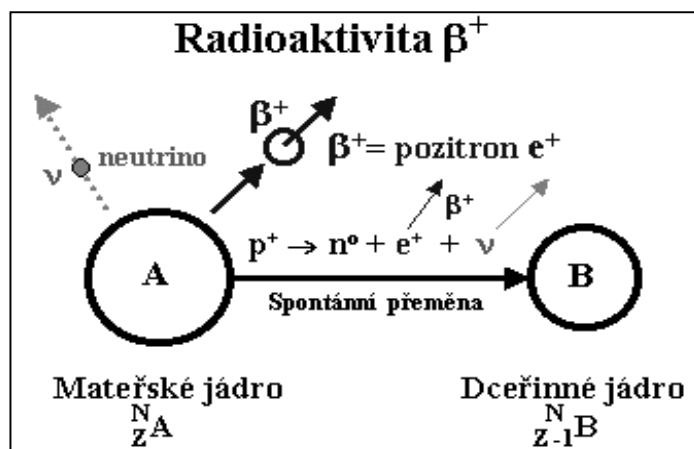
Radioaktivní přeměna β^+ - mateřské jádro se přeměňuje na jádro dceřiné za současné emise záření typu β^+ .

- K přeměně β^+ dochází u izotopů, jejichž atomová jádra mají nadbytek protonů nad neutrony. Tyto izotopy se v přírodě nevyskytují, připravují se uměle.
- Záření β^+ je tvořeno proudem rychle letících pozitronů.
- Pozitrony záření β^+ vznikají v jádře rozpadem protonu na neutron a pozitron.

Příklad:

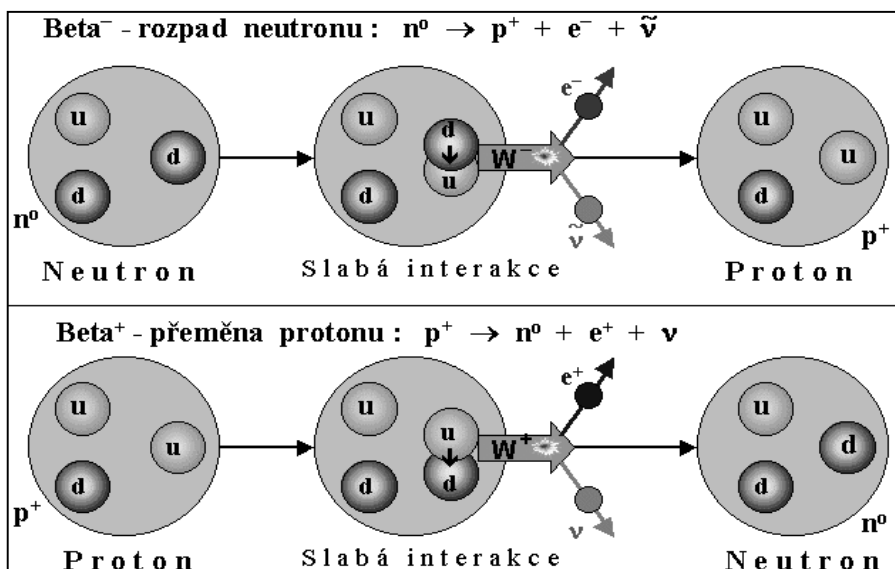


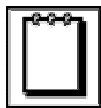
Obr. 3-4. Schéma radioaktivní přeměny beta plus.



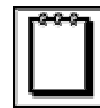
- Částice záření *beta*⁺ a *beta*⁻ mají původ v reakcích probíhajících v atomovém jádře.
- Průběh těchto jaderných reakcí je graficky znázorněn v *obr. 3-5*.
- Příčinou přeměn nukleonů jsou změny kvarků: kvark typu *d* se mění na kvark typu *u* a obráceně.
- Přebytek energie je z jádra emitován ve formě energetického kvanta - *neutrína*, resp. *antineutrína*.

Obr. 3-5. Schéma dějů probíhajících v atomovém jádře při radioaktivních přeměnách beta plus a beta mínus



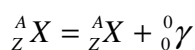


Poznámka



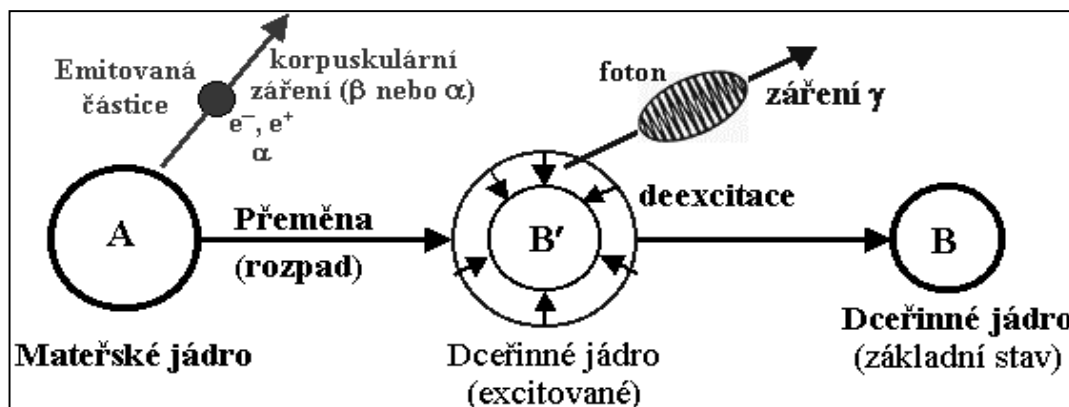
Slabá interakce představuje přechodný stav, který trvá cca 10^{-27} s. Částice W^- a W^+ jsou intermediální bosony.

- Při **přeměně gama** nedochází k rozpadu jádra za vzniku jádra nového, nýbrž jen k uvolnění přebytečné energie ve formě fotonů záření γ .
- Dceřiné jádro v energeticky bohatém (*excitovaném*) stavu, vytvořené některou z předešlých přeměn, přechází do *stavu základního* s nižší energií.

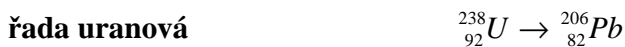


- Celý průběh přeměny gama schématicky znázorňuje *obr. 3-6*.

Obr. 3-6. Schéma radioaktivní přeměny typu gama.



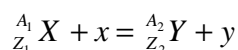
- Radioaktivita je vlastností jádra, nezávisí proto na tom, zda je prvek v elementárním stavu nebo ve sloučenině.
- Rychlost radioaktivního rozpadu nelze ovlivnit vnějšími podmínkami.
- Radioaktivní přeměny neprobíhají izolovaně. Pokud je následující nuklid radioaktivní, vznikají *rozpadové řady*.
- Každá rozpadová řada má svůj počáteční radioaktivní a konečný stabilní nuklid. Rozlišujeme celkem čtyři rozpadové řady:



- První tři řady jsou přirozené, řada neptuniová je umělá.

3.3.2. Binukleární reakce

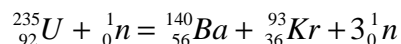
- Binukleární reakce schématicky popisuje rovnice



kde X je terčové jádro, x je aktivující částice, Y je výsledné jádro a y je emitovaná částice. Nově vytvořené jádro Y může být buď stabilní nebo radioaktivní.

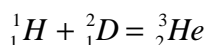
- Binukleární reakce lze dále dělit podle použité částice x (α , p , n , γ).

Štěpná reakce - terčové jádro těžkého prvku se po zásahu neutronem rozštěpí na dvě poměrně velká jádra za vývoje velkého množství energie. Uvolněné neutrony mohou štěpit další jádra.



- Řízená štěpná reakce probíhá v reaktorech jaderných elektráren, neřízená při výbuchu jaderné bomby.
- **Reaktory** – zařízení, v nichž probíhají řízené štěpné reakce. Dělí se na homogenní nebo heterogenní podle toho, zda je štěpný materiál ve formě homogenní směsi smíšen s moderátorem, nebo zda palivo a moderátor jsou od sebe odděleny. Moderátory jsou materiály, které snižují kinetickou energii neutronů a pohlcují přebytečné neutrony (např. grafit, těžká voda).

Jaderná fúze - reakce, při které vzniká ze dvou jader lehčích jedno jádro těžší.



- Reakce jsou silně **exoergické** a za standardních podmínek samovolně neprobíhají. Proces může probíhat, pokud se částice zahřejí na teplotu 10^7 až 10^9 K. Proto se tyto reakce označují jako **termonukleární**.



Shrnutí



Jaderné reakce jsou procesy vedoucí k přeměnám atomových jader. Podle počtu reagujících částic se dělí na mononukleární a binukleární. K prvně jmenovaným se řadí radioaktivita – samovolný rozpad atomových jader za současné emise radioaktivního záření. Podle typu částic emitovaného záření rozlišujeme radioaktivní přeměny alfa, beta a gama. Radioaktivní přeměny neprobíhají izolovaně, nýbrž v řadách na sebe navazujících reakcí – rozpadových řadách. Základními typy binukleárních reakcí jsou štěpné reakce a jaderné fúze. Řízené štěpné reakce probíhají v reaktorech jaderných elektráren.



Otázky k opakování



6. Uveďte, jaká kritéria musí splňovat správný zápis rovnice jaderné reakce?

7. Prvek aktinium ^{227}Ac je přirozeným β^- zářičem. Jeho rozpadem vzniká:

- a) ^{234}Th b) ^{234}Pa c) ^{227}Th d) ^{227}Pa e) ^{235}U

8. Jaký nuklid vznikne jadernou reakcí: $^{24}_{12}\text{Mg} + {}^1_0n = {}^1_1\text{H} + \dots\dots\dots$

9. Radioaktivní záření beta mínus je:

- a) proud heliových jader c) tok pozitronů
b) elektromagnetické záření d) proud elektronů

10. Tři přirozené radioaktivní rozpadové řady končí:

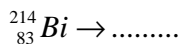
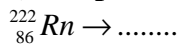
- a) stabilním izotopem Pb
b) stabilním izotopem Bi
c) deuteriem
d) izotopem ^{14}C

11. Tvzení „Vyzářením alfa záření při radioaktivním rozpadu prvku se protonové číslo zmenší o 2 a nukleonové číslo zmenší o 4“ je:

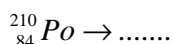
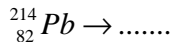
- a) nesprávné, protože se prvek nemění,
b) správné, protože alfa záření je proud heliových jader,
c) správné, protože alfa záření je pouze proud protonů,
d) nesprávné, protože se protonové číslo o jednotku zvětší.

12. Napište produkty přeměn jader:

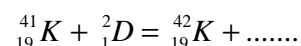
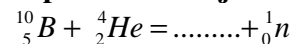
a) rozpadem α



b) rozpadem β^-



13. Doplňte následující rovnice:



Výklad



3.4. Elektronový obal

- Jedná se o složitý systém elektronů existující kolem atomového jádra. O vysvětlení jeho struktury se pokusili *E Rutherford* (1911) a *N. Bohr* (1913).
- Rutherfordův **planetární model atomu** předpokládá, že se elektrony pohybují kolem jádra po kružnicích, jejichž poloměr je určen pouze podmínkou rovnosti dostředivé a odstředivé síly. Nepřetržité vyzařování energie, doprovázející pohyb elektronu, by však vedlo k zániku atomu.
- **Bohrův model atomu** doplňuje planetární model předpokladem, že se elektrony pohybují po stacionárních kruhových drahách bez vyzařování energie. Energie elektronu se může měnit jen při přechodu z jedné stacionární dráhy na druhou a to pouze po určitých dávkách – **kvantech**.
- Současné představy o stavbě elektronového obalu vytvořila **kvantová mechanika**.

3.4.1. Základní teze kvantové mechaniky

- Energie mikročástic je v určitých případech (např. energie elektronu v atomu) **kvantována** a může nabývat pouze určitých hodnot, zatímco energie makroskopických těles se může měnit spojitě.
- Mikročástice se vyznačují **korpuskulárně – vlnovým dualismem** (L. de Broglie, 1924): při některých dějích se chovají jako hmotné částice nepatrných rozměrů (korpuskule), výklad jiných dějů vyžaduje matematický popis odpovídající popisu vlnění.

- U mikročastic vzhledem k platnosti *principu neurčitosti* (W. Heisenberg) není možné současně přesně stanovit jejich hybnost a polohu.
- **Důsledek:** pro elektrony v atomu proto nelze naměřit ani vypočítat přesné dráhy a rychlosti a je nutno se omezit na pravděpodobnostní popis.

3.4.2. Kvantově mechanický model atomu

- Chování elektronu v elektrostatickém poli atomového jádra se popisuje *vlnovou funkcí* Ψ (psi). Tato funkce se získává řešením stacionární Schrödingerovy rovnice (E. Schrödinger, 1926). Zároveň se řešením Schrödingerovy rovnice získají hodnoty energie, příslušející jednotlivým stacionárním stavům.
- Vlnová funkce Ψ nabývá reálných hodnot pro různé kombinace *kvantových čísel* n, l, m .
- **Význam vlnové funkce:** druhá mocnina její absolutní hodnoty $|\Psi|^2$ je rovna hustotě pravděpodobnosti výskytu elektronu v daném místě.
- Prostor, v němž se předpokládá výskyt elektronu s pravděpodobností 90 – 95 %, se nazývá **orbital**.

3.4.3. Kvantová čísla

- Orbitalový model elektronového obalu předpokládá, že každý elektron v atomu se pohybuje nezávisle na ostatních v kulově symetrickém poli jádra a zbylých elektronů. Stav elektronu se pak popisuje pomocí *atomového orbitalu* (AO), který je charakterizován třemi *kvantovými čísly* (n, l, m).

Hlavní kvantové číslo (n) – určuje energii orbitalu a nabývá celočíselných hodnot od 1 do nekonečna.

- Elektrony se stejným hlavním kvantovým číslem tvoří *elektronovou vrstvu (sféru)*.
- Vnější elektronová vrstva, která disponuje nejvyšší energií se označuje jako *valenční*. Elektrony obsazující tuto vrstvu jsou *valenční elektrony*.

Tabulka 3-1. Označení jednotlivých elektronových vrstev.

n	1	2	3	4	5	6	7
vrstva	K	L	M	N	O	P	Q

Vedlejší kvantové číslo (l) – určuje tvar orbitalu a současně upřesňuje energii elektronu. Nabývá celočíselných hodnot od 0 do $(n - 1)$.

- Orbitaly, které mají stejné hlavní i vedlejší kvantové číslo, mají stejnou energii. Takové orbitaly se označují jako *degenerované*.
- V rámci jedné vrstvy roste energie orbitalů (a tedy i elektronů v nich) se stoupajícím l .

- V praxi se místo číselné hodnoty vedlejšího kvantového čísla používá symbolů s, p, d, f, g, h, atd.

Tabulka 3-2. Označení jednotlivých typů atomových orbitalů.

l	0	1	2	3
orbital	s	p	d	f

Obr. 3-8 Prostorové tvary atomových orbitalů.

Magnetické kvantové číslo (m) – určuje vzájemnou orientaci orbitalů a nabývá hodnot od $-l$ do $+l$.

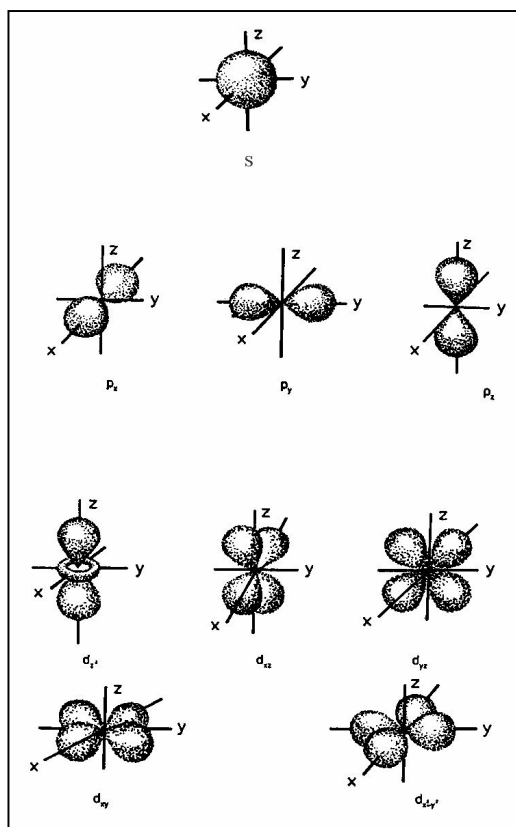
- Prakticky určuje počet orbitalů daného typu.

Celkem existuje:

- jeden orbital typu s
- tři orbitaly typu p
- pět orbitalů typu d
- sedm orbitalů typu f

Spinové kvantové číslo (s) - týká se pouze elektronu, určuje jeho rotační impuls, tzv. spin.

- Nabývá hodnot: $+1/2$ a $-1/2$.
- Dva elektrony opačného spinu tvoří v témž orbitalu elektronový pár.



3.4.4. Pravidla pro zaplňování orbitalů elektrony

Obsazování jednotlivých orbitalů elektrony (tzv. **elektronová konfigurace**) se řídí následujícími základními pravidly:

Výstavbový princip - jednotlivé orbitaly se zaplňují elektrony postupně podle rostoucí energie. Pořadí atomových orbitalů podle energie vystihuje **pravidlo $n + l$** .

Pravidlo $n + l$: ze dvou orbitalů má nižší energii ten, který má nižší součet kvantových čísel $n + l$. Při stejném součtu má nižší energii orbital s menší hodnotou hlavního kvantového čísla n .

- Atomové orbitaly se zaplňují v pořadí:



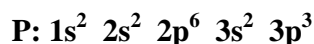
Pauliho princip (W. Pauli, 1925) - každý orbital může být obsazen nejvýše dvěma elektrony, které se liší spinovým kvantovým číslem.

Hundovo pravidlo (F. Hund, 1925) - Orbitaly se stejnou energií (degenerované orbitaly) se obsazují nejprve všechny jedním elektronem shodného spinu, teprve pak se tvoří elektronové páry.

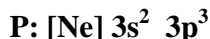
- Při zapisování elektronové konfigurace se počet elektronů píše jako exponent. Pro větší přehlednost se častěji používá zkrácený zápis pomocí elektronové konfigurace nejbližšího předcházejícího vzácného plynu.

Příklad:

Fosfor má protonové číslo 15. Jeho elektronový obal je tedy tvořen 15 elektrony. 12 z nich zcela zaplní orbitaly v pořadí 1s, 2s, 2p, 3s. Zbývající 3 elektrony budou umístěny v souladu s Hundovým pravidlem do orbitalů 3p. Elektronovou konfiguraci fosforu vyjadřuje úplný zápis



Využijeme-li nejbližšího předcházejícího vzácného plynu (Ne), lze použít zkráceného zápisu



Shrnutí



Elektronový obal je složitý systém elektronů existující kolem atomového jádra. Současné představy o jeho stavbě, které se omezují na pravděpodobnostní popis, vytvořila kvantová mechanika. Chování elektronu se v kvantové mechanice popisuje vlnovou funkcí Ψ . Druhá mocnina její absolutní hodnoty je rovna hustotě pravděpodobnosti výskytu elektronu v daném místě. Prostor s největší pravděpodobností výskytu elektronu se nazývá orbital. Stav elektronu v atomu je určován hodnotami čtyř kvantových čísel: hlavního, vedlejšího, magnetického a spinového. Zaplňování jednotlivých orbitalů elektrony se řídí třemi základními pravidly: výstavbovým principem, Pauliho principem a Hundovým pravidlem.



Otázky k opakování



14. Kolik orbitalů typu s se nachází v každé elektronové vrstvě:
a) jeden b) dva c) tři d) čtyři e) pět
15. Kolik orbitalů d se nachází ve druhé a čtvrté elektronové vrstvě?
16. Určete, kolik elektronů je potřeba k úplnému obsazení orbitalů třetí vrstvy.
a) 8 b) 10 c) 12 d) 16 e) 18
17. S pomocí periodické tabulky určete elektronovou konfiguraci fluoru.
18. S pomocí periodické tabulky určete elektronovou konfiguraci iontu S^{2-} .
19. S pomocí periodické tabulky určete elektronovou konfiguraci iontu Ca^{2+} .
20. Mezi uvedenými elektronovými konfiguracemi najděte tu, která odpovídá iontu Mn^{2+} .
a) $[Ar] 3d^3 4s^2$ c) $[Ar] 3d^5$
b) $[Xe] 4f^7 6s^2$ d) $[Xe] 4f^9$
21. Určete, v jakém pořadí jsou zaplňovány orbitály $3p$, $3d$, $4s$ a $4p$ elektrony?



Řešení



- Protonové číslo mědi: $Z = 29$. Pokud $A = 65$, pak $p = 29$, $e = 29$, $n = 36$
- c
- d
- Protonové číslo fluoru: $Z = 9$, nukleonové číslo $A = 19$. Anion F^- má 1 elektron navíc.
 $p = 9$, $n = 10$, $e = 10$

5. Doplněná tabulka má tvar:

Název prvku	Z	A	Počet		
			protonů	elektronů	neutronů
helium	2	3	2	2	1
křemík	14	30	14	14	16
cín	50	117	50	50	67
stroncium	38	88	38	38	50
olovo	82	208	82	82	126

6. Součet protonových a nukleonových čísel prvků na levé i pravé straně rovnice musí být stejný.

7. c

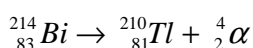
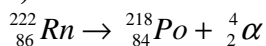
8. Vznikne ^{24}Na .

9. d

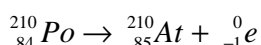
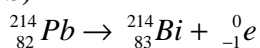
10. a

11. b

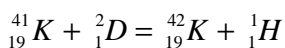
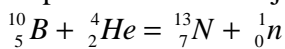
12. a)



b)



13. Doplněné rovnice mají tvar:



14. a

15. Ve druhé vrstvě orbitály d neexistují. Ve čtvrté vrstvě se nachází 5 orbitalů d.

16. e

17. F: $[\text{He}] 2s^2 2p^5$

18. S^{2-} : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$

19. Ca^{2+} : $[\text{Ar}] 4s^0$

20. c

21. Součet $(n + l)$ pro jednotlivé orbitály je: **3p = 4**, **3d = 5**, **4s = 4**, **4p = 5**. Při stejné hodnotě $(n + l)$ rozhoduje nižší hodnota hlavního kvantového čísla. **Správné pořadí: 3p, 4s, 3d, 4p.**

4. Chemická vazba



Studijní cíle



- S využitím představ kvantové mechaniky umět vysvětlit principy vzniku kovalentní, koordinačně kovalentní a kovové vazby.
- Pochopit rozdíly mezi jednotlivými typy kovalentních vazeb.
- Na základě hodnot elektronegativit vázaných prvků umět rozhodnout, zda je daná vazba nepolární, polární nebo iontová.
- Vědět, jaké veličiny slouží k charakterizaci chemické vazby.
- Umět vysvětlit, jaké vazebné interakce se uplatňují mezi molekulami látek.
- Na konkrétních příkladech molekul látek umět stanovit typy vazebných interakcí.

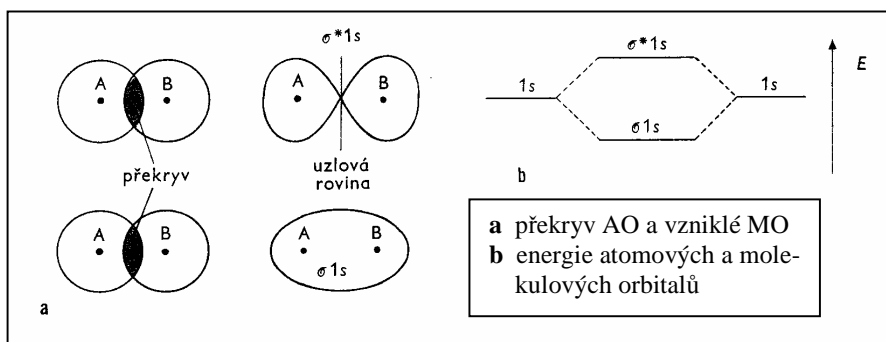


Výklad



4.1. Kovalentní vazba

- Jedná se o vazbu mezi atomy stejných nebo různých prvků.
- Počet kovalentních vazeb, které z atomu vycházejí, určuje jeho **vaznost**.
- Vzniká překrytím valenčních atomových orbitalů slučovaných prvků, které jsou zaplněny jedním elektronem. Výsledkem překryvu je vznik systému s jinou konfigurací elektronů, který vykazuje nižší energii oproti původním izolovaným atomům. Elektrony jsou v tomto systému umístěny v tzv. **molekulových orbitalech (MO)**.
- **Molekulové orbitály** – orbitály vícejaderné. Jejich elektrony jsou sdíleny (přitahovány) současně atomovými jádry vázaných atomů.



Obr. 4-1. Vznik vazebných a protivazebných MO v molekule vodíku.

- Celkový počet molekulových orbitalů je vždy roven počtu atomových orbitalů, které se na překryvech podílejí.

Příklad:

Překryvem dvou atomových orbitalů vznikají dva molekulové orbitály. Molekulový orbital s nižší energií než původní atomové orbitály, se označuje jako **vazebný**. Molekulový orbital s energií vyšší než je v případě atomových orbitalů, představuje **protivazebný** MO – viz **obr. 4-1** (vazebný MO je označen σ , protivazebný MO pak σ^*).

Obsadí-li elektrony pouze vazebný MO, má vzniklý systém nižší energii – vzniká chemická vazba (např. H_2)

Je-li obsazen elektrony i protivazebný MO, nemá vzniklý systém nižší energii – chemická vazba nevzniká (např. He).

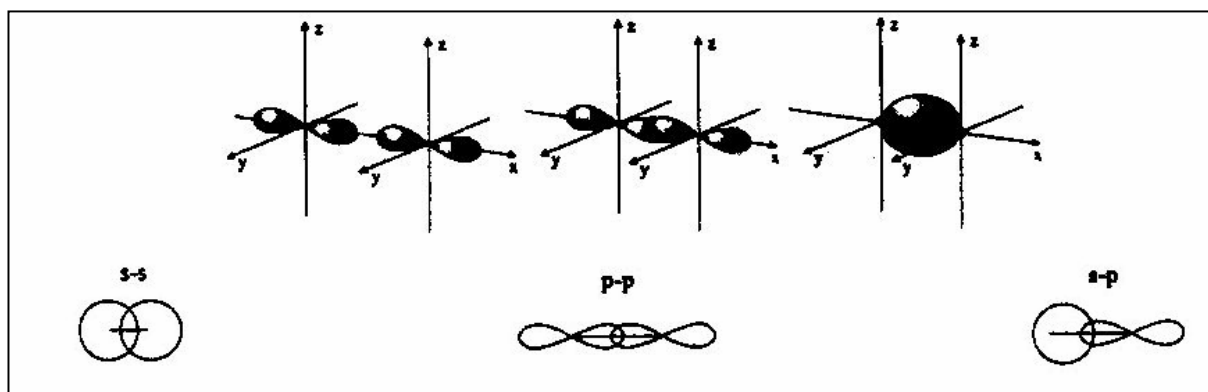
- Obsazování molekulových orbitalů elektrony se řídí stejnými pravidly (výstavbový princip, Pauliho princip, Hundovo pravidlo) jako obsazování atomových orbitalů.
- Na základě prostorového uspořádání a symetrie rozlišujeme molekulové orbitály typu σ (sigma), π (pí), δ (delta).

4.1.1. Typy kovalentní vazby.

Podle rozložení hustoty výskytu vazebných elektronových párů mezi jádry vázaných atomů rozlišujeme následující typy kovalentní vazby:

Vazba typu σ – je tvořena vazebnými σ -orbitály. Pravděpodobnost výskytu elektronu je největší na spojnici jader vázaných atomů. Vazebné σ -orbitály jsou prostorově charakteristicky orientovány a určují základní tvar molekuly. Vazba uvedeného typu tvoří **jednoduchou kovalentní vazbu**.

Obr. 4-2. Vznik vazby typu σ

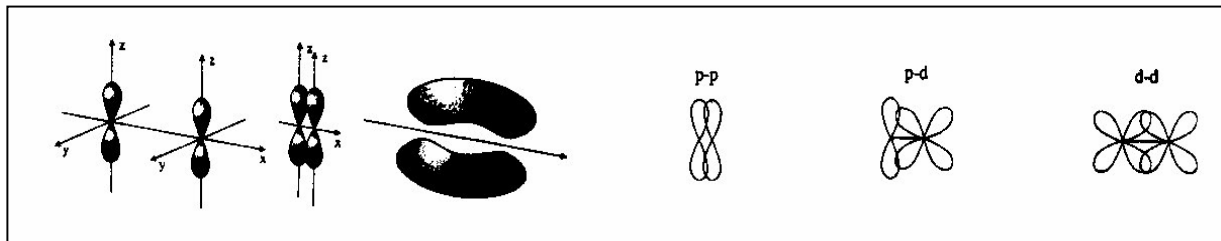


Vazba typu π – je realizována vazebnými π -orbitály. Oblast maximální pravděpodobnosti výskytu elektronu leží mimo spojnici jader vázaných atomů. Vazba π je součástí **násobných kovalentních vazeb**.

- Dvojná vazba je tvořena jednou vazbou typu σ a jednou vazbou typu π (např. O_2).

- Trojná vazba je složena z jedné vazby typu σ a dvou vazeb typu π (např. N_2).

Obr. 4-3. Vznik vazby typu π .



Vazba typu δ – vzniká kombinací atomových orbitalů typu δ , které se překrývají na čtyřech místech. Pravděpodobnost výskytu elektronu je největší v oblasti mimo spojnicí jader vázaných atomů. Tato vazba je slabší než vazba typu π nebo σ a vyskytuje se např. v kovových krystalech.

4.1.2. Polarita kovalentní vazby

Různé atomy prvků přitahují valenční elektrony kovalentní vazby různě silně, což je způsobeno jejich rozdílnou **elektronegativitou**.

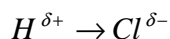
Elektronegativita (X) – empiricky nalezené číslo vyjadřující schopnost atomu přitahovat valenční elektrony kovalentní vazby.

- Dosahuje hodnot od 0,7 u Fr po 4,0 u F.
- Hodnoty elektronegativit jednotlivých prvků jsou uvedeny v periodické tabulce.
- U vazeb mezi atomy s rozdílnou elektronegativitou je vazebný MO (a tedy i vazebný elektronový pár) posunut na stranu atomu s větší elektronegativitou.
- Podle rozdílu elektronegativit (ΔX) mezi vázanými atomy prvků dělíme kovalentní vazbu na **nepolární, polární a iontovou**.

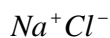
Nepolární vazba ($\Delta X \leq 0,4$) – Vazebný MO leží uprostřed mezi vázanými atomy.

Jde o vazbu mezi atomy stejných prvků (např. H_2) nebo atomy prvků s málo odlišnou elektronegativitou (např. CH_4).

Polární vazba ($0,4 < \Delta X \leq 1,7$) – vazebný MO je posunut na stranu atomu s větší elektronegativitou (např. HCl). Důsledkem je vznik **parciálních** (necelistvých) **nábojů** na atomech obou vázaných prvků.



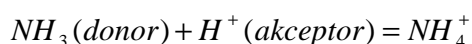
Iontová vazba ($\Delta X > 1,7$) – extrémně polární kovalentní vazba. Vazebný MO je téměř úplně posunut na stranu atomu s větší elektronegativitou. Důsledkem je vznik opačně nabitých **iontů**.



4.2. Koordinačně kovalentní vazba

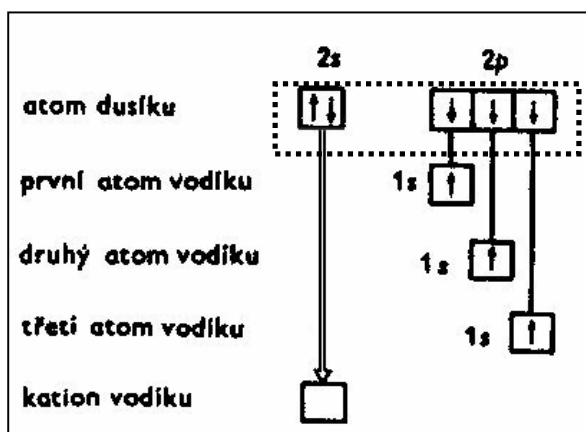
- Vzniká překrytím atomového orbitalu plně obsazeného elektronovým párem s prázdným (vakantním) atomovým orbitalem.
- Atom poskytující vazebný orbital obsazený elektronovým párem se označuje jako *donor*, atom podílející se na vazbě vakantním orbitalem je *akceptor*.
- Koordinačně kovalentní vazba bývá označována jako *vazba donor – akceptorová*.
- Tento typ vazby má stejně vlastnosti jako vazba kovalentní.

Příklad:



- Ve vzniklém amonném iontu jsou NH_4^+ jsou všechny čtyři vazby N-H zcela rovnocenné a nelze určit, která z nich vznikla jako koordinačně kovalentní.

Obr. 4-4. Rámečkový diagram vzniku amonného kationtu.



4.3. Kovová vazba

- Existuje jen u kovů v tuhém a částečně kapalném skupenství.
- Její podstatou je vzájemné překrývání valenčních orbitalů každého atomu s obdobnými orbitaly všech sousedních atomů.
- **Výsledek** – vznik velkého souboru nových, výrazně delokalizovaných molekulových orbitalů, které dohromady vytvářejí *energetické pásy* s prakticky spjitými hodnotami energie.
- Kovová vazba je tvořena jen vazbami typu π a δ , aniž by vznikaly orientované vazby typu σ .
- **Důsledek:** je potlačen směrový charakter kovalentní vazby, prostorové uspořádání atomů v kovu je ovlivněno hlavně *geometrickými faktory*.
- Při spojování atomů kovovou vazbou většinou *neplatí* zákony chemického slučování.

4.4. Parametry chemické vazby

Chemické vazby lze charakterizovat prostřednictvím *vazebné energie* a *délky vazby*.

Vazebná (disociační) energie (E_D) – energie potřebná k rozštěpení vazby a oddálení vázaných atomů do nekonečné vzdálenosti.

- Jedná se zároveň o energii, která se uvolní při vzniku vazby.
- Vyjadřuje se v jednotkách *eV* nebo *kJmol^{-1}* .
- Čím větší je hodnota vazebné energie, tím je daná vazba pevnější. S rostoucí násobností vazby vazebná energie roste.

Délka vazby (r_0) – vzdálenost atomových jader odpovídající minimální energii soustavy.

- Čím je vazba kratší, tím má větší energii a je pevnější. S rostoucí násobností vazby se její délka zkracuje.
- Vyjadřuje se v jednotkách *nm* nebo *pm*.

Tabulka 4-1. Energie a délka některých vazeb

Vazba	Energie (eV)	Délka (pm)
C–C	3,6	154
C=C	6,3	133
C≡C	8,7	121
N–N	1,7	147
N=N	3,9	124
N≡N	9,8	110

4.5. Mezimolekulové přitažlivé síly

- Mezimolekulové přitažlivé síly ovlivňují vlastnosti celého souboru molekul – molekulové látky.
- Spojování molekul prostřednictvím mezimolekulárních sil na kapalné nebo tuhé molekulové látky se neřídí zákony chemického slučování, ani při něm nedochází k chemickým přeměnám.
- Podle povahy a pevnosti rozdělujeme mezimolekulové síly na *síly van der Waalsovy* a na *vodíkové vazby*.

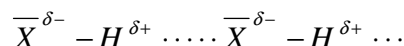
4.5.1. Van der Waalsovy síly

- Tyto síly jsou asi desetkrát slabší než kovalentní vazby, které působí mezi atomy v molekule.
- Jejich původ se vysvětluje podle toho, zda se jedná o molekuly polární nebo nepolární. Podstatou je však vždy přitažlivé elektrostatické působení mezi molekulami.

- **Polární molekuly** – orientují se tak, aby se navzájem přiblížily opačně nabitými póly, jimiž se přitahují.
- **Polární a nepolární molekula** – účinkem polární molekuly se v nepolární molekule indukuje dipól, který pak působí na polární molekulu.
- **Nepolární molekuly** – jsou přitahovány disperzními silami. Jejich vznik se vysvětluje tvorbou okamžitých dipólů jako důsledek neustálého oscilačního pohybu elektronového obalu vůči jádru.

4.5.2. Vodíková vazba

- Vyskytuje se u silně polárních molekul, v nichž je vodík vázán na atom fluoru, kyslíku, dusíku resp. chloru.
- **Princip vodíkové vazby** - vodík vázaný polární kovalentní vazbou s atomem X vstupuje do vazebné interakce s dalším atomem X (v sousední molekule), který má velkou elektronegativitu a obsahuje volný elektronový pár.



- Energie vodíkové vazby se pohybuje v rozmezí 10 až 40 kJmol⁻¹.
- Vodíkové vazby **zvyšuje** celkové mezimolekulové působení - sloučeniny s podílem této vazby vykazují vyšší teploty tání a varu.



Shrnutí



Jako chemická vazba jsou označovány vazebné síly, které působí mezi atomy. Základ všech vazeb spočívá ve společném sdílení nebo předávání vazebných elektronů příslušnými částicemi. Podmínkou pro vznik chemické vazby je vhodné uspořádání valenčních elektronů a dostatečná energie, kterou musí mít slučované atomy. Energie, která se uvolní při vzniku vazby, se označuje jako vazebná energie. Základními typy vazeb jsou vazby kovalentní, koordinačně kovalentní a kovové. Podle prostorového uspořádání vazebných elektronů rozlišujeme vazby typu σ , π a δ . Schopnost poutat vazebné elektronové páry při vzniku chemické vazby je u různých atomů rozdílná. Mírou této schopnosti je elektronegativita prvků. Hodnoty elektronegativit nám umožňují rozlišovat charakter chemických vazeb a předpovídat vlastnosti látek.

Mezi molekulami se uplatňují tzv. slabé vazebné interakce. Jedná se o van der Waalovy síly nebo vodíkové vazby. Jejich podstatou jsou přitažlivé elektrostatické síly působící buď mezi molekulovými dipóly nebo mezi silně polárními molekulami některých molekulových hydridů.



Otázky k opakování



1. Elektronegativita je:

- a) schopnost atomu měnit intenzitu elektrického proudu
- b) míra schopnosti přitahovat elektrony sdílené jiným atomem
- c) energie potřebná k odtržení elektronu
- d) schopnost atomu tvořit kationty

2. V molekule fluorovodíku se uplatňuje vazba:

- a) polární kovalentní
- b) nepolární kovalentní
- c) kovová
- d) iontová
- e) koordinační
- f) van der Waalsova

3. Mezi atomy kyslíku v molekule O₂ působí:

- a) jednoduchá kovalentní vazba
- b) dvojná kovalentní vazba
- c) trojná kovalentní vazba
- d) iontová vazba

4. Určete, která sloučenina netvoří vodíkové vazby.

- a) voda
- b) amoniak
- c) fluorovodík
- d) methan

5. K uvedeným sloučeninám přiřaďte typ vazby správnou kombinací písmen.

- | | | | | |
|---------------|----------------|---------------------|---|--------------------|
| A) CsCl | B) Mg | C) H ₂ S | D) [Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ | E) CH ₄ |
| a) kovalentní | b) koordinační | c) kovová | d) polární kovalentní | e) iontová |

6. Charakterizujte typ vazby v molekule chloridu lithného.

- a) kovalentní
- b) koordinační
- c) iontová
- d) vodíková

7. Vaznost atomu určuje:

- a) počet vodíkových vazeb, které atom tvoří
- b) počet kovalentních vazeb, které z něho vycházejí
- c) počet iontů vzniklých z atomu
- d) počet iontových vazeb, které atom může vytvořit

8. Vyberte trojici molekul, ve kterých se kromě vazeb σ vyskytují také vazby π .

- a) NH₃, HCl, H₂
- b) CH₄, H₂O, NH₃
- c) HF, Cl₂, HI
- d) CO₂, HCN, N₂

9. Určete, zda v některých z uvedených sloučenin je iontová vazba: CaO, Br₂, KF, HBr, RbCl, H₂S, H₂O, CH₄, N₂, NaCl.

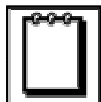
10. Porovnejte znakem nerovnosti pevnost jednoduché, dvojná a trojná vazby mezi atomy dusíku. Využijte údajů v tabulce 4-1.



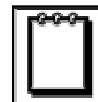
Řešení



1. b
2. a
3. b
4. d
5. Ae, Bc, Cd, Db, Ea
6. c
7. b
8. d
9. U iontové vazby je rozdíl elektronegativit vázaných prvků $\Delta X > 1,7$. Tuto podmínku splňují tyto sloučeniny: **CaO, KF, RbCl** a **NaCl**.
10. Chemická vazba je tím pevnější, čím je kratší a čím větší je její vazebná energie. Z tabulky 4-1 pro pevnost vazeb mezi atomy dusíku plyne: $\text{N}-\text{N} < \text{N}=\text{N} < \text{N}\equiv\text{N}$.



Poznámka



V případě chybných odpovědí si znovu pozorně prostudujte kapitoly **4.1.** až **4.5.**

5. Periodická soustava prvků



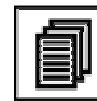
Studijní cíle



- Seznámit se s periodickou soustavou prvků v tzv. dlouhé úpravě.
- Ujasnit si souvislosti mezi stavbou elektronového obalu a umístěním prvků v periodickém systému.
- Porozumět rozdělení prvků podle elektronové konfigurace na bloky s, p, d, f – prvků.
- Pochopit a umět využívat základní pravidla, vyplývající z postavení prvku v periodickém systému:
 - a) odvodit počet valenčních elektronů,
 - b) určit základní hodnoty oxidačních čísel,
 - c) rozdělit prvky na kovy a nekovy,
 - d) znát, jak se mění hodnoty elektronegativit v periodách a skupinách,
 - e) určit acidobazický charakter oxidů.



Výklad



5.1. Periodický zákon

- Odvodil jej poprvé *D. I. Mendělejev* (1869), jeho současná formulace zní:

Fyzikální a chemické vlastnosti prvků a jejich sloučenin jsou periodickou funkcí jejich protonových čísel.

- Grafickým vyjádřením tohoto zákona je *periodická soustava prvků*.
- Periodicita vlastností prvků úzce souvisí se stavbou jejich elektronových obalů. O chemických vlastnostech prvků rozhoduje především konfigurace vnější – *valenční* – elektronové vrstvy.

5.2. Periodická soustava

- Periodická soustava prvků je rozdělena do vodorovných řad a svislých sloupců. Vodorovné řady se nazývají *periody*, svislé sloupce *skupiny*.

Obr. 5-1. Periodická soustava prvků

skupina	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
	I.	II.											III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.		
PERIODA	1	H																2	He	
	2	3	4											5	6	7	8	9	10	Ne
	3	11	12											13	14	15	16	17	18	Ar
	4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	Kr
	5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	Xe
	6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	Rn
	7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112							
				Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Uun	Uuu	Uub								
				58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
				90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			

☐	vodík
■	alkalické kovy
▨	kovy alkalických zemin
▩	kovy

Periody – periodická tabulka jich obsahuje 7.

- Číslo periody se shoduje s hlavním kvantovým číslem orbitalu s , který se v ní začíná zaplňovat elektrony.
- Každá perioda začíná prvkem, jehož jeden valenční elektron naplňuje orbital s , a končí prvkem se zcela zaplněnými orbitaly p .
- Výjimku tvoří první perioda – valenční elektrony zaplňují pouze orbital $1s$.

Skupiny – periodická soustava jich má celkem 18.

- Skupiny tzv. **nepřechodných prvků** (s a p prvků) jsou navíc označena římskými číslicemi **I** až **VIII** – číslice udávají počet valenčních elektronů.
- Skupinu tvoří prvky se stejným počtem valenčních elektronů – prvky tedy mají podobné chemické vlastnosti.
- Pro některé skupiny prvků, případně jejich části, se používají tzv. **skupinové názvy**. Jejich přehled uvádí následující tabulka.

Tabulka 5-1. Přehled skupinových názvů

Skupinový název	Prvky
Alkalické kovy	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr
Kovy alkalických zemin	Ca, Sr, Ba, Ra
Chalkogeny	O, S, Se, Te, Po
Halogeny	F, Cl, Br, I, At
Vzácné plyny	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

5.2.1. Klasifikace prvků podle elektronové konfigurace

Na základě elektronové konfigurace prvky dělíme na:

s-prvky: prvky, jejichž valenční elektrony zaplňují orbitály *s* ve vrstvě *n*.

- Patří sem prvky 1. a 2. skupiny a He.
- Ve sloučeninách vystupují tyto prvky v stabilních oxidačních číslech I, respektive II (kromě He).
- S výjimkou H a He se jedná o **kovové prvky**.
- Kovy mají nízké hodnoty elektronegativit, jsou značně reaktivní.
- V reakcích vystupují jako **redukční činidla**.

skupina	1	2
	I.	II.
1	H	
2	Li	Be
3	Na	Mg
4	K	Ca
5	Rb	Sr
6	Cs	Ba
7	Fr	Ra

p-prvky: prvky, které doplňují valenční elektrony do orbitalů *p* ve vrstvě *n*.

- Patří sem prvky 13. až 18. (kromě He).
- Jedná se o nekovy, polokovy a kovy.
- Prvky mají poměrně stálá oxidační čísla. Pokud se tato čísla mění, pak nejčastěji o dvě jednotky (např. C: II, IV nebo Cl: I, III, V, VII).
- Prvky **s** a **p** se někdy souhrnně označují jako **nepřechodné prvky**.

13	14	15	16	17	18
III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
					He
5	6	7	8	9	10
B	C	N	O	F	Ne
13	14	15	16	17	18
Al	Si	P	S	Cl	Ar
31	32	33	34	35	36
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
49	50	51	52	53	54
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
81	82	83	84	85	86
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

d-prvky: prvky, jejichž valenční elektrony zaplňují orbitály typu *d* ve vrstvě (*n - 1*). Ve vrstvě *n* jsou elektrony zaplněny pouze orbitály typu *s*.

- Patří sem prvky 3. až 12. skupiny. Tyto prvky jsou kovy, tvoří barevné ionty, mají proměnlivá oxidační čísla, snadno tvoří komplexní sloučeniny, často mají katalytické účinky, jejich sloučeniny bývají paramagnetické.
- d-prvky se někdy označují jako **přechodné kovy**, protože leží mezi **s** a **p** prvky.

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
57	72	73	74	75	76	77	78	79	80
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
89	104	105	106	107	108	109	110	111	112
Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Uun	Uuu	Uub

f-prvky: prvky s valenčními elektrony umístěnými v orbitalech ns a $(n - 2)f$.

- Mezi f-prvky patří **lanthanidy** (prvky 6. periody s protonovými čísly 58 – 71, nacházející se za lanthanem) a **aktinidy** (prvky 7. periody s protonovými čísly 90 – 103, nacházející se za aktiniem).
- Prvky bývají označovány jako **vnitřně přechodné**.
- V důsledku stejné elektronové konfigurace dvou nejvyšších vrstev (n a $n - 1$) vykazují tyto prvky podobné vlastnosti nejen ve skupinách, ale i v periodách.

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

5.3. Periodicita vlastností prvků

- Postupné obsazování atomových orbitalů elektrony vykazuje periodický charakter. Počet prvků v jednotlivých periodách roste v řadě:

2 8 8 18 18 32 32

- Tato posloupnost vyplývá z **výstavbového principu**, podle něhož jsou atomové orbitály obsazovány elektrony v určitém pořadí. Z tohoto důvodu se periodicky mění rovněž různé vlastnosti prvků.
- Prvky s obdobnou elektronovou konfigurací vykazují řadu podobných chemických i fyzikálních vlastností. Jedná se především o ionizační energii, elektronegativitu, kovový charakter, stálost oxidačních čísel, acidobazický charakter.

5.3.1. Ionizační energie a elektronegativita

Ionizační energie (I) - energie potřebná k odtržení elektronu od atomu.

- Slouží k charakteristice volných atomů, je mírou schopnosti atomu odevzdávat elektron.
- Energie potřebná k odtržení jednoho elektronu od elektricky neutrálního atomu se označuje jako **první ionizační energie**.
- Periody** - hodnoty prvních ionizačních energií prvků **rostou** ve směru **zleva doprava**.
- Skupiny** - hodnoty prvních ionizačních energií prvků **rostou** ve směru **zdola nahoru**.

Elektronegativita (X) - veličina, která se používá k charakterizování vázaných atomů (podrobněji viz kap. 4.1.2.).

- Lze ji vypočítat z hodnot vazebných energií.
- Za základ stupnice elektronegativit byla dohodou zvolena elektronegativita vodíku $X_H = 2,15$.
- Závislost hodnot elektronegativit na protonovém čísle vykazuje periodicitu.

Nepřechodné prvky

- Periody:** elektronegativita prvků **roste** ve směru **zleva doprava**.
- Skupiny:** elektronegativita prvků **roste** ve směru **zdola nahoru**.

Přechodné kovy

- elektronegativita prvků závisí na oxidačním čísle (roste s jeho rostoucí hodnotou).

5.3.2. Kovový a nekovový charakter prvků.

Podle chemických vlastností lze prvky rozdělit na kovy a nekovy. O zařazení prvků mezi kovy nebo nekovy rozhoduje uspořádání elektronového obalu a jejich schopnost odevzdávat nebo přijímat elektrony (elektronegativita).

- **Kovy** - jsou charakterizovány malým počtem elektronů v poslední elektronové vrstvě. Mají nízkou ionizační energii a slabě poutají valenční elektrony. **Snadno elektrony uvolňují** a tvoří jednoduché kationty typu M^{z+} .
- **Nekovy** - v poslední elektronové vrstvě mají větší počet elektronů. Vyznačují se vysokými hodnotami ionizačních energií a velkou schopností poutat valenční elektrony. **Snadno přijímají elektrony** a tvoří anionty.
- **Periody** - kovový charakter prvků **roste zprava doleva**.
- **Skupiny** - kovový charakter prvků **roste shora dolů**.
- Hranici mezi kovy a nekovy tvoří prvky, ležící kolem spojnice **B-At** (B, Si, Ge, As, Se, Sb, Te, At). Jedná se o **polokovy**.
- **Polokovy** mají částečně vlastnosti kovů a částečně vlastnosti nekovů.

5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn

5.3.3. Oxidační čísla prvků ve sloučeninách

Kladná oxidační čísla

- **Nepřechodné prvky** - maximální kladné oxidační číslo odpovídá římskému číslu skupiny.
- Stálost nižších oxidačních stupňů se zvyšuje s rostoucím protonovým číslem prvku ve skupině.
- **Přechodné kovy** - disponují větším množstvím kladných oxidačních čísel.
- Stálost vyšších oxidačních stupňů se zvyšuje s rostoucím protonovým číslem prvku ve skupině.

Záporná oxidační čísla

- Vyskytují se u nepřechodných nekovových prvků 13. až 17. skupiny a vodíku.
- Jejich hodnoty jsou dány u vodíku a prvků 13. skupiny **římským označením čísla skupiny** (tedy I repektive III), u prvků 14. - 17. skupiny **rozdílem** mezi **římským číslem skupiny**, ve které se prvek nachází, a **osmičkou**.

5.3.4. Acidobazický charakter oxidů

- Jedná se o reakce oxidů s vodou, kyselinami a zásadami. Podle těchto reakcí se rozlišují oxidy *kyselé*, *zásadité*, *amfoterní* a *netečné*.
- Závisí přibližně na elektronegativitě prvku. Vliv elektronegativity na acidobazický charakter oxidů vysvětluje následující tabulka.

Tabulka 5-2. Vliv elektronegativity na acidobazický charakter oxidů

ΔX	Typ vazby	Acidobazický charakter
velké	iontová	zásaditý
malé	kovalentní	kyselé

Nepřechodné prvky

Skupiny - srovnávají se oxidy stejného typu (stejná oxidační čísla)

- zásaditý charakter oxidů roste ve směru shora dolů.

Periody - srovnávají se oxidy v maximálních oxidačních číslech

- zásaditý charakter těchto oxidů roste ve směru zprava doleva.

Přechodné kovy

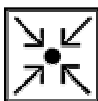
- acidobazický charakter oxidů závisí na oxidačním čísle
- s rostoucí hodnotou oxidačního čísla u téhož prvku se mění charakter oxidů od zásaditého přes amfoterní až po kyselé.



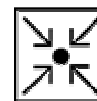
Shrnutí



Tabulka periodické soustavy prvků je grafickým vyjádřením periodického zákona a podává stručný přehled o vztazích mezi prvky periodického systému. Skládá se ze 7 vodorovných řad – period a 18 svislých sloupců – skupin. Prvky tvořící skupinu mají podobnou elektronovou konfiguraci a tedy i podobné vlastnosti. Na základě elektronové konfigurace prvky dělíme na s, p, d a f – prvky. Prvky s a p jsou označovány jako nepřechodné, d – prvky tvoří střední část tabulky a označují se jako přechodné kovy. Lanthanidy a aktinidy jsou vnitřně přechodné prvky (f – prvky) a jsou vyčleněny na zvláštní řádky, které se obvykle uvádějí pod periodickou tabulkou. Na postavení prvku v periodickém systému závisí některé charakteristické vlastnosti prvků. Jedná se především o oxidační čísla prvků ve sloučeninách a jejich stálost, elektronegativitu, kovový a nekovový charakter prvků a acidobazický charakter oxidů.



Otázky k opakování



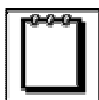
- 1. Termínem perioda se v periodické tabulce označují:**
 - a) svislé sloupce
 - b) vodorovné řady
 - c) uhlopříčky
- 2. Pořadí prvků v současné periodické tabulce je určeno:**
 - a) nukleonovým číslem
 - b) molární hmotností
 - c) protonovým číslem
 - d) neutronovým číslem
- 3. Určete, které bloky prvků označujeme jako nepřechodné prvky.**
 - a) d, f
 - b) s, p
 - c) s, d
 - d) p, d
- 4. Které z uvedených prvků nepatří do bloku s-prvků:
H, Br, Fe, Sr, Xe, K, Li, Co, Zn, U, Ca, La, Ag, Kr**
- 5. Určete a zdůvodněte, které z daných prvků mohou dosáhnout maximálního oxidačního čísla VI: Mo, Te, As, Mn, Se, Cr, Br.**
- 6. Prvky s nejvyšší hodnotou elektronegativity se nacházejí:**
 - a) v levém dolním rohu
 - b) na počátku period
 - c) na rozhraní mezi d- a s-prvky
 - d) v pravém horním rohu
- 7. Prvky, jejichž hydroxidy jsou nejsilnější zásady, se nacházejí:**
 - a) na konci period
 - b) na rozhraní mezi p- a d-prvky
 - c) v levém dolním rohu
 - d) v pravém horním rohu
- 8. Do které skupiny patří prvek s elektronovou konfigurací $X[Kr]: 4d^{10} 5s^2 5p^2$.
O který prvek se jedná?**
- 9. Napište elektronovou konfiguraci manganu. Určete počet elektronů v poslední vrstvě i počet valenčních elektronů a odvoďte možná oxidační čísla manganu.**
- 10. Vysvětlete, proč neexistuje sloučenina $NaCl_2$ (obsahující Na^{2+}).**
- 11. Napište tři hydroxidy, které budou náležet k nejsilnějším zásadám.**
- 12. Z následujících oxidů vyberte ty, které mají kyselé vlastnosti: Na_2O , SO_2 , SO_3 , CaO .**
- 13. Elektronová konfigurace určitého prvku má tvar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Určete (bez pomoci periodické tabulky) do kterého bloku prvek náleží, kolik má valenčních elektronů a jaké může být jeho maximální a minimální oxidační číslo.**



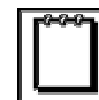
Řešení



1. b,
2. c,
3. b
4. Br, Fe, Xe, Co, Zn, U, La, Ag, Kr
5. Se, Te - prvky 16. skupiny (mají 6 valenčních elektronů)
Cr, Mo - prvky 6. skupiny (mají 6 valenčních elektronů)
6. d,
7. c,
8. Jedná se o Sn, patří do 14 skupiny.
9. Elektronová konfigurace manganu je **Mn[Ar]: 3d⁵ 4s²**. Mangan má celkem **7 valenčních elektronů**, z toho dva v poslední a pět v předposlední vrstvě. Podobně jako ostatní d-prvky, nemůže přijímat elektrony a získat záporné oxidační číslo. Při ztrátě elektronů může nabýt tato oxidační čísla:
 - a) **Mn^{II}**nejnižší hodnota oxidačního čísla, odpovídající ztrátě obou s-elektronů,
 - b) **Mn^{VII}**nejvyšší hodnota oxidačního čísla, odpovídající ztrátě dvou s-elektronů a volných d-elektronů (elektronový oktet Ar),
 - c) všechny ostatní hodnoty mezi minimální a maximální hodnotou (**III, IV, V, VI**), dané postupnou ztrátou volných d-elektronů.
10. Sodík má jako prvek 1. skupiny pouze jeden valenční elektron. Jeho uvolněním vzniká kation **Na⁺**. Ten disponuje velmi stabilní elektronovou konfigurací předchozího vzácného plynu Ne.
11. Jedná se o tyto hydroxidy: **CsOH, RbOH, Ba(OH)₂**.
12. Kyselé vlastnosti mají oxidy **SO₂** a **SO₃**.
13. Prvek náleží do bloku **s-prvků**, má **2 valenční elektrony** a bude vystupovat ve sloučeninách pouze v oxidačním stupni **II**, který odpovídá ztrátě obou elektronů.



Poznámka



V případě chybných odpovědí znovu pozorně prostudujte kapitoly **5.1.** až **5.3.**

6. Skupenské stavy látek



Studijní cíle



- Umět charakterizovat jednotlivé skupenské stavy z hlediska stupně uspořádanosti stavebních částic a velikosti soudržných sil.
- Naučit se orientovat ve fázovém diagramu jednosložkové soustavy a odvodit z něj podmínky skupenských přeměn.
- Znat stavovou rovnici ideálního plynu, umět ji aplikovat na řešení jednoduchých příkladů. Být schopen charakterizovat jednoduché děje s ideálním plynem pomocí tzv. plynových zákonů.
- Umět vysvětlit pojmy: sytá pára, var, krystalografická soustava, alotropie, polymorfie, izomorfie.



Výklad



6.1. Charakteristika skupenských stavů

- Látky se mohou nacházet ve čtyřech skupenských stavech: *tuhém, kapalném, plynném* a *plazmě*. Působením vnějších podmínek mohou přecházet z jednoho skupenství do druhého.
- Jednotlivé skupenské stavy látky se od sebe liší *stupněm uspořádanosti* stavebních částic a *velikostí soudržných sil*, působících mezi těmito částicemi.
- Pro chemii jsou důležitá především skupenství tuhé, kapalně a plynné - skupenské stavy, ve kterých se nemění chemická podstata látky.

Plynné skupenství

- Částice plynu jsou daleko od sebe, jejich vzájemné silové působení je téměř zanedbatelné.
- Částice plynu se pohybují velkými rychlostmi, přičemž vykonávají translační a rotační pohyby.
- Důsledky:
 - a) plyny jsou snadno stlačitelné, úplně a stejnoměrně zaplňují libovolný objem
 - b) nárazy molekul plynu na stěny nádoby vzniká tlak plynu

Kapalné skupenství

- Částice kapalin jsou na sebe vázány přitažlivými silami značné velikosti.
- Soudržnost molekul však nebrání jejich postupnému pohybu.
- Důsledky:
 - a) kapaliny zachovávají svůj objem, mají malou tepelnou roztažnost a stlačitelnost,
 - b) kapaliny jsou tekuté a přizpůsobují se tvaru nádoby.

Tuhé skupenství

- Stavební částice jsou uspořádány pravidelně v prostoru do krystalové mřížky.
- Velké přitažlivé síly nedovolují stavebním částicím konat postupný pohyb, částice mohou jen kmitat kolem svých rovnovážných poloh.
- Důsledky:
tuhé látky jen obtížně mění objem a tvar.

6.2. Skupenské přeměny

- Zahříváním tuhé látky roste kinetická energie částic - zvětšuje se amplituda jejich kmitavého pohybu.
- Při určité teplotě - *teplotě tání* - částice látky opouštějí krystalovou mřížku, tuhá látka přechází v kapalinu.
- Zahříváním kapaliny se dále zvyšuje pohyb stavebních částic. Částice, které mají vyšší energii, než je energie jejich vzájemného přitažlivého působení, opouštějí kapalinu - nad kapalinou vzniká pára.
- S rostoucí teplotou roste počet částic opouštějících kapalinu, až se při *teplotě varu* veškerá kapalina přemění v páru.
- Přechod látek z jednoho skupenství do druhého je spojen se změnou vnitřní energie. Tato změna se projevuje navenek uvolňováním nebo spotřebou energie ve formě tepla.

Skupenské teplo - teplo potřebné k přeměně skupenství.

- U dějů probíhajících za konstantního tlaku se skupenské teplo vyjadřuje změnou *entalpie* ΔH .
- Skupenská tepla dvou opačných skupenských přeměn jsou až na znaménka stejná.

$$\Delta H_{\text{tání}} = - \Delta H_{\text{tuhnutí}}$$

- Skupenské teplo se vztahuje na hmotnost 1 kg (*měrné skupenské teplo*) nebo na 1 mol (*molární skupenské teplo*).

Sublimace - jev, kdy některé tuhé látky při zahřívání přecházejí přímo do skupenství plynného (např. I₂, CO₂).

6.2.1. Fázový diagram jednosložkové soustavy

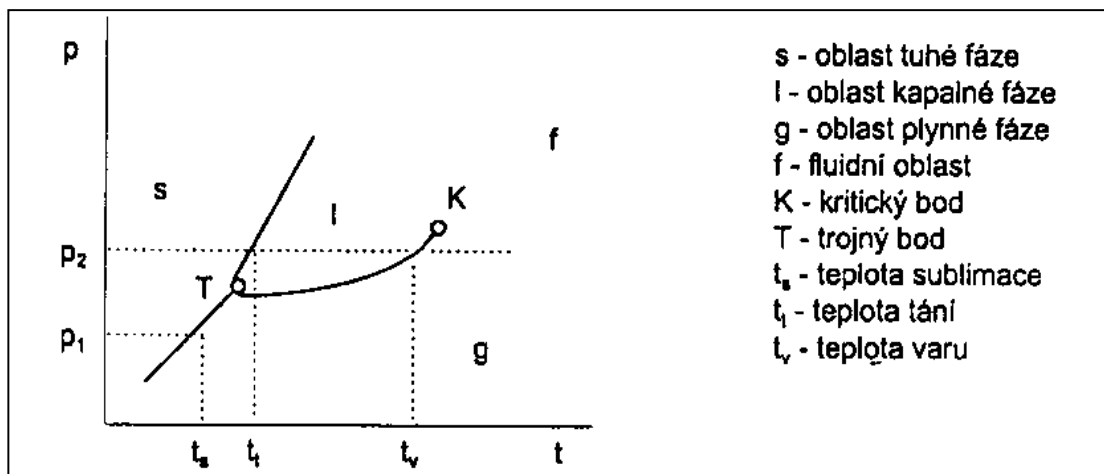
- Slouží ke znázorňování rovnovážných stavů mezi jednotlivými skupenstvími.
- Jednotlivé křivky fázového diagramu znázorňují rovnovážné stavy mezi těmi skupenstvími, jejichž oblasti existence oddělují. Nazývají se *křivka vypařování, tání a sublimace*.

Trojný bod – společný průsečík těchto křivek – znázorňuje podmínky, za kterých jsou v rovnováze všechny tři skupenské stavy dané látky.

- Je charakterizován určitou hodnotou teploty a tlaku.
- Fázové přeměny jsou silně závislé na *tlaku*.

- Vodorovné tečkované čáry znázorňují děje při zvyšování teploty za konstantního tlaku. V jejich průsečíku s některou z křivek dochází ke změně skupenství. Teplota odpovídajících průsečíků je *teplota tání, varu* nebo *sublimace*.

Obr. 6-1. Fázový diagram jednosložkové soustavy.



Poznámka: Je-li vnější tlak (p_1) menší než je tlak trojného bodu dané látky, látka při zahřívání sublimuje. Při větším vnějším tlaku (p_2) než je tlak trojného bodu látky, látka při zahřívání taje.

Kritický bod - charakterizuje tzv. *kritický stav* látky a je určen *kritickým tlakem* a *kritickou teplotou*. Jedná se o mezní stav, ve kterém ještě existuje kapalná fáze dané látky. Při teplotě vyšší než je kritická teplota látka nemůže za žádných okolností existovat v kapalném stavu.

Fluidní oblast - oblast nad kritickým bodem, není v ní možno rozlišit mezi kapalným a plynným stavem. Také přechod do této oblasti není spojen se vznikem viditelného rozhraní.



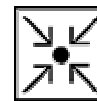
Shrnutí



Látky se mohou vyskytovat celkem ve čtyřech skupenských stavech: tuhém, kapalném, plynném a plazmě. Pro chemii mají význam pouze ty skupenské stavy, ve kterých se nemění chemická podstata látky. Jedná se o skupenství tuhé, kapalně a plynné. Jednotlivé skupenské stavy se navzájem odlišují stupněm uspořádanosti částic a velikostí soudržných sil působících mezi nimi. Nejvyšším stupněm uspořádanosti částic a největšími soudržnými silami se vyznačuje tuhé skupenství. Každá změna skupenského stavu je doprovázena uvolňováním nebo spotřebou energie ve formě tepla. Toto teplo se označuje jako skupenské. Ke znázorňování rovnovážných stavů mezi skupenstvími a podmínek skupenských přeměn se používá fázových diagramů.



Otázky k opakování



1. Nejvyšším stupněm uspořádanosti částic se vyznačuje skupenství:

- a) plynné b) plazmatické c) kapalné d) tuhé

2. Sublimace je přechod ze skupenství:

- a) kapalného do plynného c) tuhého do kapalného
b) tuhého do plynného d) plynného do kapalného

3. Na Mt. Everestu je tlak asi 35 kPa. Voda tam vře asi při:

- a) -3 °C b) 70 °C c) 100 °C d) 110 °C



Výklad



6.3. Plazma

- Čtvrtý skupenský stav hmoty.
- Vzniká ionizací plynu např. vysokou teplotou nebo elektrickým výbojem.
- Plazma se vyznačuje **stejnou** hustotou kladně i záporně nabitých částic. Důsledek - celkový elektrický náboj soustavy je roven nule.
- Vysoká hustota nabitých částic způsobuje, že plazma vykazuje vysokou elektrickou vodivost.

Různé vlastnosti plazmatu v širokém energetickém intervalu umožňují jeho rozdělení na plazma vysokoteplotní a nízkoteplotní.

- **Vysokoteplotní plazma** - je tvořeno volnými elektrony a kladně nabitými atomovými jádry. Energie částic odpovídá řádově milionům Kelvinů.
- **Nízkoteplotní plazma** - je složeno z volných elektronů, radikálů, iontů a elektricky neutrálních částic plynu. Je vhodné pro chemický výzkum.

6.4. Plynné skupenství

- Hlavním znakem plynného skupenství je velká rozptýlenost molekul.
- Molekuly se vzájemně silově neovlivňují, mohou se proto volně pohybovat a vykonávat přitom postupný i rotační pohyb.
- Postupná rychlost molekul plynu i jejich kinetická energie jsou přímo úměrné teplotě.
- Stav plynu se popisuje pomocí **stavových veličin** - tlaku, objemu a termodynamické teploty.
- Vzhledem k jednoduchým poměrům v plynech byly teoreticky odvozeny jednoduché vztahy mezi stavovými veličinami - **plynové zákony**.
- Plynové zákony platí přesně jen pro tzv. **ideální plyn**.

6.4.1. Ideální plyn

- Mezi molekulami ideálního plynu nepůsobí žádné přitažlivé síly.
Důsledek - ideální plyn je dokonale tekutý (neexistuje v něm vnitřní tření).
- Při srážkách se molekuly ideálního plynu chovají jako dokonale pružné koule.
Důsledek - při srážkách nedochází ke ztrátám energie.
- U molekul ideálního plynu se zanedbává jejich objem a tvar, hmotnost molekul zůstává zachována. Molekuly plynu se chovají jako **hmotné body**.
Důsledek - ideální plyn je dokonale stlačitelný (lze jej stlačit na nulový objem).
- Skutečné plyny se modelu ideálního plynu blíží tím více, čím jsou **zředěnější** a čím **vyšší** je jejich **teplota**.

6.4.2. Zákony ideálních plynů

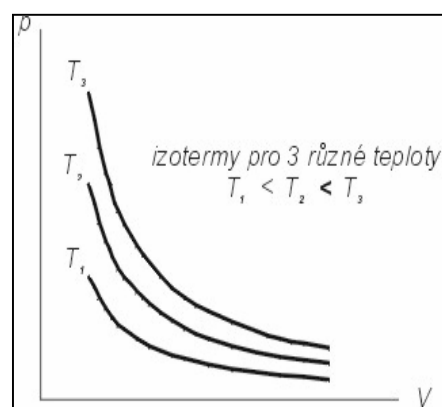
Boylův - Mariottův zákon

- Popisuje **izotermický** děj ($T = \text{konst.}$).
- Součin tlaku a objemu ideálního plynu je při stálé teplotě a stálém látkovém množství plynu konstantní.

$$p_1V_1 = p_2V_2$$

- Grafickým znázorněním zákona je rovnoosá hyperbola.

Obr. 6-2. Průběhy izoterm pro různé teploty

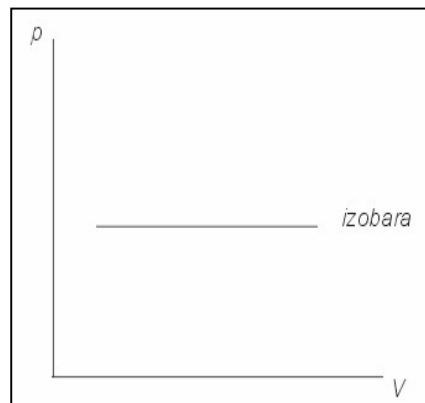


Gay-Lussacův zákon

- Popisuje *izobarický* děj ($p = \text{konst.}$).
- Při tomto ději s ideálním plynem o stálém látkovém množství je objem plynu přímo úměrný jeho termodynamické teplotě.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

- Grafickým znázorněním izobarického děje v pV diagramu je přímka rovnoběžná s osou V.



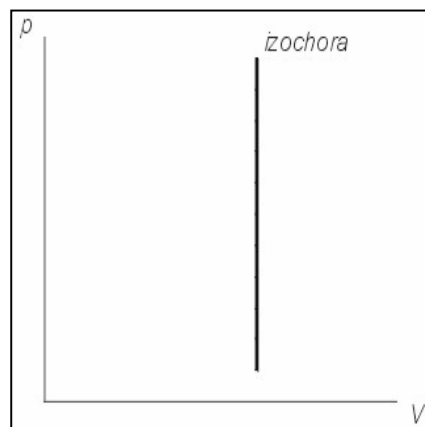
Obr. 6-3. Grafické znázornění izobarického děje – izobara

Charlesův zákon

- Popisuje *izochorický* děj ($V = \text{konst.}$).
- Při tomto ději s ideálním plynem o stálém látkovém množství je tlak plynu přímo úměrný jeho termodynamické teplotě.

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

- Grafickým vyjádřením izochorického děje v pV diagramu je přímka rovnoběžná s osou p.



Obr. 6-4. Grafické znázornění izochorického děje – izochora

- Přehled základních zákonů ideálního plynu uvádí tabulka 6-1.

Tabulka 6-1. Základní zákony ideálního plynu.

Stálá veličina	Děj	Vztah	Důsledek	Zákon
T = konst. (dT = 0)	izotermní	$pV = \text{konst.}$	$p_1 : p_2 = V_2 : V_1$	Boylův - Mariottův
p = konst. (dp = 0)	izobarický	$V_1 = V_2 \frac{T_1}{T_2}$	$V_1 : V_2 = T_1 : T_2$	Gay - Lussacův
V = konst. (dV = 0)	izochorický	$p_1 = p_2 \frac{T_1}{T_2}$	$p_1 : p_2 = T_1 : T_2$	Charlesův

6.4.3. Stavová rovnice ideálního plynu

- Vyjadřuje vzájemný vztah mezi stavovými veličinami p , V a T .
Spojením Boylova - Mariottova, Gay-Lussacova a Charlesova zákona vzniká **stavová rovnice ideálního plynu pro stavové změny**:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

- V chemii se častěji pracuje s **obecnou stavovou rovnicí ideálního plynu** ve tvaru:

$$pV = nRT$$

- kde n je látkové množství plynu a R je molární plynová konstanta ($R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).
- Stavová rovnice ideálního plynu platí také pro směsi navzájem nereagujících ideálních plynů. Je-li směs tvořena plynnými složkami A, B, C, lze stavovou rovnici psát ve tvaru:

$$P = \frac{(n_A + n_B + n_C)RT}{V_S}$$

kde P je celkový tlak plynné směsi, V_S je celkový objem směsi.

Daltonův zákon - celkový tlak plynné směsi P je roven součtu parciálních tlaků všech složek směsi:

$$P = p_A + p_B + p_C$$

Parciální tlak plynné složky - tlak, který by tato složka měla, kdyby za dané teploty vyplňovala celkový objem směsi sama. Pro parciální tlak jedné složky (např. A) platí opět stavová rovnice:

$$p_A = \frac{n_A RT}{V_S}$$

6.4.4. Reálné plyny

- Zákony ideálních plynů pro ně platí pouze přibližně. Odchylky od ideálního chování se projevují tím více, čím nižší je teplota a čím vyšší je tlak plynu.
- Molekuly reálných plynů zaujímají určitý objem, který se nedá stlačit.
Důsledek - reálné plyny mají při vysokých tlacích větší objem, než odpovídá stavové rovnici ideálního plynu.
- Mezi molekulami reálných plynů působí přitažlivé **van der Waalovy síly**.
Důsledek - objem reálných plynů je při nízkých a středních tlacích menší než odpovídá stavové rovnici.

6.4.5. Van der Waalsova stavová rovnice reálného plynu.

- Vyjadřuje matematicky poměrně přesně skutečné chování reálného plynu. Píše se nejčastěji ve tvaru:

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

- Člen $(n^2 a/V^2)$ představuje **kohezní tlak**, který je výsledkem působení přitažlivých mezimolekulových sil. Poněvadž výslednice těchto sil působí ve směru od stěn dovnitř plynu, je naměřený tlak p o hodnotu kohezního tlaku menší, a proto musíme tuto korekci k tlaku p přičítat.
- Člen nb představuje korekci na vlastní objem molekul. Tento objem se už nedá stlačit.

6.5 Kapalné skupenství

- Kapaliny tvoří přechod mezi tuhým a plynným skupenstvím. V blízkosti bodu tuhnutí mají vnitřní uspořádání obdobné s tuhými látkami a v blízkosti bodu varu se stlačenými plyny.
- Mezi molekulami kapalin působí přitažlivé síly značné velikosti, umožňují však molekulám konat postupný pohyb. Tyto síly jsou příčinou fyzikálních jevů - **povrchového napětí a viskozity**.
- Vlastnosti kapalin jsou ve všech směrech stejné - kapaliny jsou **izotropní**.
- Hustota kapalin ρ je řádově asi tisíckrát větší než hustota plynů. Se stoupající teplotou zpravidla klesá. U čtýných, zejména nepolárních kapalin se závislost hustoty na teplotě řídí vztahem:

$$\rho = \rho_0 (1 - \beta \Delta t),$$

kde β je **koeficient objemové roztažnosti** [K^{-1}] a ρ_0 je počáteční hustota kapaliny při teplotě t_0 .

6.5.1. Tlak páry nad kapalinou

- Kapaliny se povrchově vypařují při každé teplotě vyšší než je jejich teplota tuhnutí.
- V uzavřené nádobě se kapalina za dané teploty vypařuje tak dlouho, až je prostor nad ní parou nasycen. Vzniká **sytá pára**.

Sytá pára - pára, která je v dynamické rovnováze se svou kapalinou. Její tlak se nazývá **tenze syté páry** a závisí na druhu kapaliny a na teplotě. Nezávisí na množství kapaliny.

- Tenze syté páry roste exponenciálně s teplotou podle vztahu (logaritmická forma):

$$\ln p = b - \frac{a}{T}$$

- Členy a , b jsou konstanty závislé na druhu kapaliny.

Var kapaliny - nastává při teplotě varu, kdy se tenze syté páry vyrovná tlaku okolního prostředí. Kapalina se při varu vypařuje nejen na povrchu, ale v celém svém objemu.

6.5.2 Amorfní látky

- Tuhé látky, které se svou strukturou podobají kapalinám. Nemají krystalovou mřížku.
- Jsou to **podchlazené kapaliny**, u kterých došlo při chladnutí k takovému nárůstu viskozity, že zabránila částicím kapaliny zaujmout polohy nezbytné k vytvoření krystalové mřížky.
- **Významná vlastnost** - **tání** amorfních látek **probíhá spojitě**, v určitém rozmezí teplot. Začíná měknutím a končí tekutým stavem, tedy bez charakteristické teploty tání.
- **Mezi amorfní látky se řadí:** pryskyřice, asfalty, anorganická a organická skla, vosk.

6.6. Tuhé skupenství

- Za tuhé jsou pokládány látky, jejichž stavební částice (atomy, molekuly, ionty) mají stále prostorové uspořádání. Tyto látky se vyznačují **krystalovou strukturou**.
- Při zahřívání tuhých látek se jejich fyzikální vlastnosti mění náhle při dosažení **teploty tání**.
- **Krystal** - nerostný jedinec, omezený přirozenými a původními plochami, které jsou odrazem jeho vnitřní struktury. Lze jej charakterizovat prvky souměrnosti.
- **Prvky krystalové souměrnosti jsou:**
 - a) **rovina souměrnosti** - dělí krystal na dvě zrcadlově shodné poloviny,
 - b) **osa souměrnosti** - krystal lze kolem ní otáčet tak, že pootočením získá podobu shodnou se základní polohou,
 - c) **střed souměrnosti** - stejnocenné body protilehlých stran jsou od něj stejně vzdáleny.

6.6.1. Krystalografické soustavy

Na základě prvků souměrnosti lze krystalické látky rozdělit do 7 základních krystalografických soustav, od nichž lze odvodit maximálně 14 prostorových uspořádání (viz obr. 6-7).

Krystalografické soustavy - kubická (krychlová), tetragonální (čtverečná), orthorombická (kosočtverečná), monoklinická (jednoklonná), triklinická (trojklonná), hexagonální (šesterečná) a trigonální (klencová).

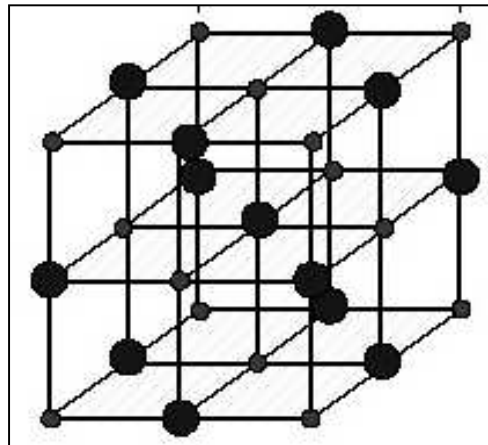
- Krystalografické soustavy se vyznačují charakteristickou souměrností tzv. osních křížů – soustavou krystalografických os protínajících se ve středu krystalu.
- Krystalové uspořádání souvisí s chemickým složením látky. Asi 50% prvků a 70% binárních sloučenin krystaluje v **kubické** krystalografické soustavě.
- Sloučeniny obsahující 3, 4 a 5 atomů v molekule krystalují většinou v **hexagonální, tetragonální** a **orthorombické** krystalografické soustavě.
- Složitější organické sloučeniny krystalují z 80% v soustavě **orthorombické, triklinické** a **monoklinické**.

Krystalové mřížky tuhých látek dělíme podle druhu elementárních částic a podle charakteru soudržných sil na **iontové, atomové, molekulové** a **kovové**.

- Vznikají tak, že stavební jednotky krystalu (atomy, molekuly, ionty) zobrazíme pouze jejich středy, které vzájemně spojíme mřížkovými úsečkami. Jednotlivé body krystalové mřížky se označují jako **uzly**.

Iontová mřížka - je tvořena pravidelně se střídajícími kladnými a zápornými ionty. Mezi ionty působí elektrostatické síly.

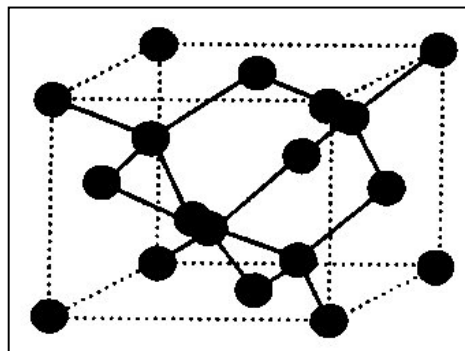
- Látky s touto strukturou jsou tvrdé, ale křehké, mají střední teploty tání (500 až 1200 °C) a vykazují v roztaveném stavu i v roztoku iontovou vodivost.
- Dobře se rozpouštějí v polárních rozpouštědlech, např. ve vodě.
- Příklady: NaCl, CsF, CuSO₄, NaNO₃, CH₃COONa



Obr. 6-5. Kubická krystalová mřížka iontové sloučeniny NaCl (ionty Na⁺ představují malé kuličky, ionty Cl⁻ jsou znázorněny velkými černými koulemi).

Atomová mřížka - je tvořena atomy, které jsou navzájem spojeny kovalentní vazbou.

- Látky s touto stavbou jsou velmi pevné a tvrdé, mají vysoké teploty tání (nad 2500 °C), a jsou elektricky nevodivé.
- Příklady: C - diamant, křemík, SiC, některé oxidy kovů.








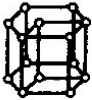
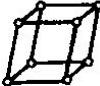







Obr. 6-6. Atomová mřížka uhlíku ve formě diamantu - kubická krystalografická soustava.

Vrstevnatá mřížka - vrstvy atomů, vázaných chemickými vazbami, jsou vzájemně poutány slabými mezimolekulovými silami.

- Charakter mřížky umožňuje dobrou štípatelnost látek ve směru vrstev.
- Vyskytuje se jen u některých látek, např. grafitu, CdI₂ aj.

Molekulová mřížka - je tvořena molekulami, které jsou v ní vázány slabými van der Waalovými silami.

- Látky s touto strukturou jsou měkké, mají nízké teploty tání (do 200 °C), jsou těkavé a elektricky nevodivé.
- Dobře se rozpouštějí v nepolárních rozpouštědlech.
- Příklady: organické látky, NH₃, CO₂, síra (S₈), fosfor (P₄)

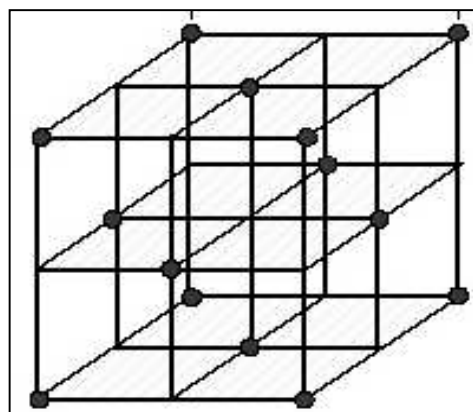
Charakteristika soustavy	Elementární buňka
<p>1. kubická $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>základní</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>prostorově centrovaná</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>plošně centrovaná</p> </div> </div>	
<p>2. tetragonální $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>základní</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>prostorově centrovaná</p> </div> </div>	
<p>3. hexagonální $a_1 = a_2 = a_3 \neq c$, $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = 120^\circ$</p> <div style="text-align: center;">  </div>	
<p>4. trigonální $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$</p> <div style="text-align: center;">  </div>	
<p>5. rhombická $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>základní</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>bazálně centrovaná</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;">  <p>prostorově centrovaná</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>plošně centrovaná</p> </div> </div>	
<p>6. monoklinická $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma > 90^\circ$</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>základní</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>bazálně centrovaná</p> </div> </div>	
<p>7. triklinická $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma = 90^\circ$</p> <div style="text-align: center;">  </div>	

Obr. 6-7. Přehled krystalografických soustav – elementární buňky.

Kovová mřížka - je tvořena atomy kovů. Atomy nejsou nabitě a vazby v kovech nejsou směrované - struktura kovů se vyznačuje nejtěsnějším uspořádáním atomů.

- Kovy jsou kujné a tažné.
- Vyznačují se elektronovou vodivostí.

Obr. 6-8. Kovová krystalová mřížka Al (hliník krystaluje v kubické plošně centrované soustavě).



6.6.2. Jevy spjaté s krystalovou strukturou

- **Polymorfie** - některé látky krystalují podle způsobu přípravy a vnějších podmínek v různých krystalografických soustavách.

Příklad:

CaCO₃ krystaluje jako **kalcit** - trigonální soustava
aragonit - orthorombická soustava

- U prvků se tento jev nazývá **alotropie**.

Příklady:

Uhlík: modifikace **grafit** a **diamant**.

Síra: modifikace **kosočtverečná** a **jednoklonná** síra.

Fosfor: modifikace **bílý**, **červený** a **černý** fosfor.

Izomorfie - schopnost chemicky odlišných látek vytvářet směsné krystaly.

- **Podmínka:** izomorfní látky musí tvořit stejný typ krystalů, jejich strukturální částice musí být přibližně stejně veliké.

Příklady:

MgCO₃ - FeCO₃ - CuCO₃, KClO₄ - KBF₄, kamence



Shrnutí



Existují čtyři skupenské stavy hmoty: plazmatický, plynný, kapalný a tuhý. Rozdíl mezi jednotlivými skupenstvími spočívá v různé vzájemné vzdálenosti elementárních částic hmoty a v povaze jejich vzájemného působení. Plazma vzniká ionizací plynu např. vysokou teplotou nebo elektrickým výbojem. Vyznačuje se různými vlastnostmi v širokém energetickém intervalu, což umožňuje její dělení na plazmu vysokoteplotní a nízkoteplotní. Plynné skupenství se vyznačuje velkými vzdálenostmi mezi částicemi a tedy jejich malou vzájemnou přitažlivostí. Částice plynu se mohou volně pohybovat. Pro snadnější zvládnutí matematicko-fyzikálních vztahů, popisujících chování plynů, byl zaveden model ideálního plynu. Reálné plyny se svým chováním modelu ideálního plynu více či méně přibližují. Fyzikální stav plynu je určen třemi základními stavovými veličinami: teplotou, tlakem a objemem. Nejjednodušší vztahy mezi těmito stavovými veličinami platí tehdy, když jedna z nich zůstává konstantní. Tyto vztahy se označují jako plynové zákony. Jejich spojením dostáváme stavovou rovnici ideálního plynu. Její nejčastější tvar je $pV = nRT$.

Kapalné skupenství představuje přechod mezi skupenstvím tuhým a plynným. V důsledku malých vzdáleností částic kapalin mezi nimi působí nezanedbatelné přitažlivé síly. Částice kapalin se nemohou od sebe volně vzdalovat.

Tuhé skupenství se vyznačuje nejvyšším stupněm uspořádanosti částic. Vzdálenosti mezi částicemi jsou tak malé, že mezi nimi působí silné přitažlivé síly. Částice tuhých látek zaujmají určitou stálou polohu a vytvářejí krystalickou mřížku. Látky mohou krystalovat v sedmi základních krystalografických soustavách. U některých tuhých látek se setkáváme i s možností krystalovat v různých krystalografických soustavách v závislosti na vnějších podmínkách. Hovoříme pak o alotropii respektive polymorfii.



Otázky k opakování



4. Určité množství N_2 zaujímá při teplotě $25\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 100 kPa objem $87,4\text{ cm}^3$. Jaký bude mít objem při teplotě $100\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 75 kPa ?
5. Jakou hmotnost má 10 dm^3 methanu při teplotě $50\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 100 kPa ?
6. V alotropických modifikacích se vyskytuje:
- | | |
|-----------|-----------|
| a) brom | c) síra |
| b) hliník | d) vápník |
7. Vypočítejte hustotu suchého vzduchu při teplotě $18\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku $1,04 \cdot 10^5\text{ Pa}$. Průměrná molární hmotnost vzduchu je $28,95\text{ g mol}^{-1}$.
8. Tvorba směsných krystalů je jev nazývaný:
- | | |
|--------------|---------------|
| a) izomorfie | c) polymorfie |
| b) alotropie | d) amfoterita |
9. Jako alotropii označujeme jev, kdy se prvek vyskytuje:
- | | |
|--|----------------------------------|
| a) v několika skupenstvích | c) v různých místech |
| b) v několika krystalových strukturách | d) ve více než pěti sloučeninách |



Poznámka



Více příkladů na procvičení stavové rovnice ideálního plynu a plynových zákonů najdete např. ve skriptu: *Příklady z chemie pro bakalářské obory*, B. Kostura, M. Gregorová, Ostrava 2004, str. 58 – 61.



Řešení



1. d,

2. b,

3. b,

4. $V_2 = p_1 V_1 T_2 / T_1 p_2 = 100 \text{ kPa} \cdot 87,4 \text{ cm}^3 \cdot 373 \text{ K} / 298 \text{ K} \cdot 75 \text{ kPa} = \mathbf{146 \text{ cm}^3}$ 5. $m = pVM/RT = 100 \text{ kPa} \cdot 10 \text{ dm}^3 \cdot 16 \text{ g mol}^{-1} / 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 323 \text{ K} = \mathbf{5,96 \text{ g}}$

6. c,

7. Hustota je definována vztahem $\rho = \frac{m}{V}$. Ze stavové rovnice ideálního plynu ve tvaru $pV = \frac{m \cdot R \cdot T}{M}$ pro hustotu vyplývá: $\rho = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}$. Po dosazení:

$$\rho = \frac{104 \text{ kPa} \cdot 28,95 \text{ g mol}^{-1}}{8,314 \text{ kPa dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 291 \text{ K}} = \mathbf{1,24 \text{ g dm}^{-3}}$$

8. a,

9. b.

7. Disperzní soustavy



Studijní cíle



- Umět vysvětlit pojmy disperzní soustava, disperzní prostředí a disperzní podíl.
- Znat základní kriteria klasifikace disperzních soustav.
- Vědět, co je to roztok, jak roztoky klasifikujeme a jaké jsou nejběžnější typy roztoků.
- Umět vysvětlit pojmy rozpustnost, nasycený a nenasycený roztok.
- Vědět, co je to difuze, kdy k ní dochází a jak probíhá.



Výklad



7.1. Základní pojmy a klasifikace disperzních soustav

Disperzní soustava - směs, ve které jsou jednotlivé složky velmi jemně rozptýleny (*dispergovány*) a vzájemně mezi sebou promíseny. Jednotlivé složky se označují jako *disperzní prostředí* a *disperzní podíly*.

- **Disperzní prostředí** - majoritní složka soustavy, která v ní vytváří základní prostředí.
- **Disperzní podíly** - zbylé minoritní složky, které jsou v disperzním prostředí rozptýleny.

Přehled základních disperzních soustav uvádí tabulka 7-1.

Klasifikace disperzních soustav se provádí podle různých kritérií:

A) podle **geometrického uspořádání** částic disperzního podílu ve spojitém disperzním prostředí dělíme soustavy na: *soly* a *gely*.

- **Sol** - disperzní soustava, ve které jsou částice disperzního podílu od sebe odděleny.
- Je-li disperzním prostředím plyn, vzniká *aerosol*, je-li disperzním prostředím kapalina, vzniká *lyosol*.
- **Gel** - disperzní soustava, ve které se částice disperzního podílu vzájemně dotýkají a vytvářejí strukturu souvislé sítě, prostupující celý prostor systému.

Tabulka 7-1. Přehled nejznámějších disperzních soustav

Disperzní soustava	Typ soustavy	Disperzní prostředí	Disperzní podíl
<i>aerosol</i>	mlha dým, prach kouř	plyn	kapky kapaliny částice pevné látky kapalina, pevná látka
<i>pěna</i>	-	kapalina	bublinky plynu
<i>roztok</i>	plynný kapalný tuhý	plyn kapalina pevná látka	molekuly plynu molekuly, ionty atomy, ionty tuhých látek
<i>emulze</i>	„olej“ ve vodě voda v „oleji“	kapalina	kapky jiné kapaliny
<i>suspenze</i>	-	kapalina	hrubé krystalky, shluky krystalků nebo částic pevných amorfních látek
<i>gel</i>	-	kapalina nebo plyn	částice jsou vzájemně propojeny (zesít'ovány) v jeden celek

B) podle *velikosti částic* disperzního podílu dělíme disperzní soustavy na *pravé roztoky, koloidní roztoky a hrubé disperze*.

Charakteristiky jednotlivých typů disperzních soustav jsou uvedeny v následující tabulce **7-2**.

Tabulka 7-2. Klasifikace disperzních soustav podle velikosti částic.

Název	Velikost částic	Typ částic
<i>pravé roztoky</i>	$< 0,45 \mu\text{m}$	molekuly, atomy, ionty
<i>koloidní disperze</i>	$10^{-7} - 10^{-9} \text{ m}$	obří molekuly, shluky atomů
<i>hrubé disperze</i>	$> 10^{-7} \text{ m}$	zrnka samostatné fáze

Pozn.: Je-li velikost částic menší než 100 nm, pohybujeme se v oblasti nanočástic.

7.2. Pravé roztoky

Roztok - homogenní disperzní soustava dvou nebo více chemicky čistých látek, jejichž vzájemné zastoupení lze v určitých mezích plynule měnit.

- Vzniká rozpouštěním disperzních podílů v disperzním prostředí a má v celém svém objemu stejné složení.
- Disperzní prostředí se u pravých roztoků označuje jako **rozpuštědlo**.
- Disperzní podíly se u pravých roztoků označují jako **rozpuštěné látky**.
- V závislosti na vnějších podmínkách (teplotě a tlaku) roztoky dělíme na: *plynné* (vzduch), *kapalné* (NaCl ve vodě), *pevné* (slitiny kovů).

Rozpuštění - samovolný proces, na kterém se podílejí všechny látky tvořící roztok.

- Probíhá tehdy, získá-li soustava smísením větší stabilitu, než je stabilita původních čistých látek.

Stabilita soustavy - souvisí s její energií a uspořádaností základních stavebních částic (atomů, molekul, iontů).

- Čím nižší je energie soustavy a uspořádanost jejich stavebních částic, tím je soustava stabilnější.

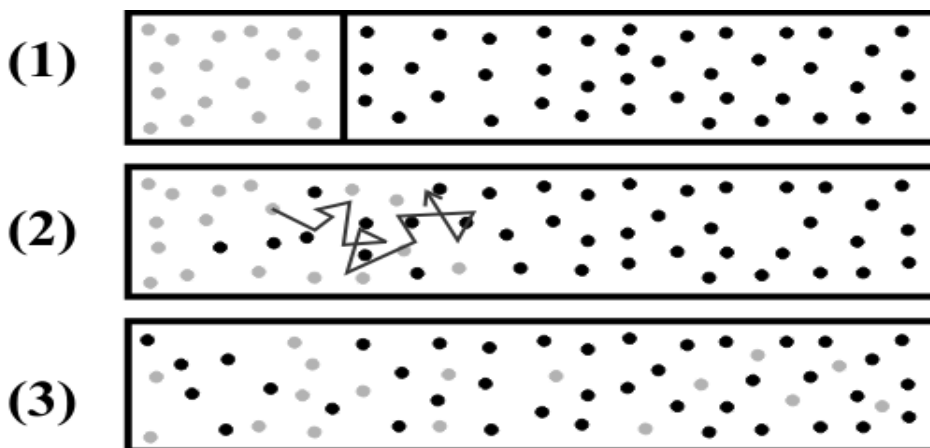
Vzájemná mísitelnost látek - je silně ovlivněna přitažlivými silami mezi základními částicemi.

Nejmenší síly působí mezi částicemi plynů - plyny jsou *dokonale mísitelné*.

- **Neomezeně mísitelné látky** - některé látky, které spolu vytvářejí roztok v libovolném poměru.
- **Omezeně mísitelné látky** - látky, které se rozpouštějí pouze v určitých poměrech až do vzniku tzv. *nasyčeného roztoku*.

Difúze - samovolně probíhající převod rozpuštěné látky z míst vyšší koncentrace do míst s nižší koncentrací.

- Probíhá až do vyrovnání koncentrací v celém objemu roztoku a ustavení rovnováhy.
- Koloidní částice difundují pomaleji než molekuly nebo ionty rozpuštěné látky v roztoku.
- Průběh difúze je znázorněn na obrázku 7-1.



Obr. 7-1. Schématické znázornění průběhu difúze:

(1) **Počáteční stav** - dvě navzájem mísitelné látky před vzájemným smísením.

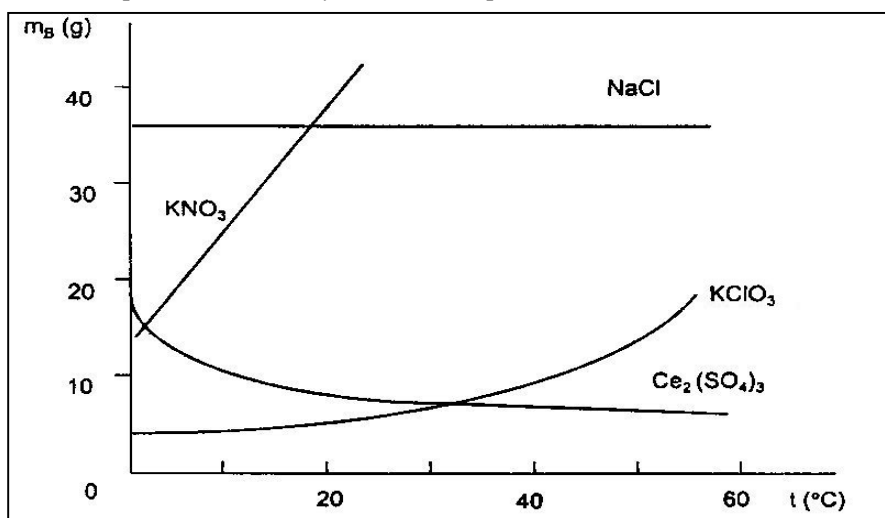
(2) **Vlastní difúze**: Látky přecházejí samovolně (**Brownovým pohybem**) z prostředí kde je jejich koncentrace vyšší směrem tam, kde byla dosud jejich koncentrace nižší. Nedifunduje jen jedna látka do druhé. Proces je pro látku a rozpouštědlo vzájemný.

(3) **Výsledný stav** - vznik roztoku, ustavení rovnovážného stavu

Rozpustnost (S) - maximální množství látky, které se rozpustí v určitém množství rozpouštědla za daných podmínek (teploty a tlaku).

- Vyjadřuje se buď **hmotnostním zlomkem** rozpuštěné látky nebo **hmotností** rozpuštěné látky, připadající na **100 g** rozpouštědla. Pro látku **B** tedy platí: $S_B = \frac{m(B)}{m_R} \cdot 100 \text{ g}$, kde m_R je hmotnost rozpouštědla.
- Rozpustnost často značně závisí na teplotě.

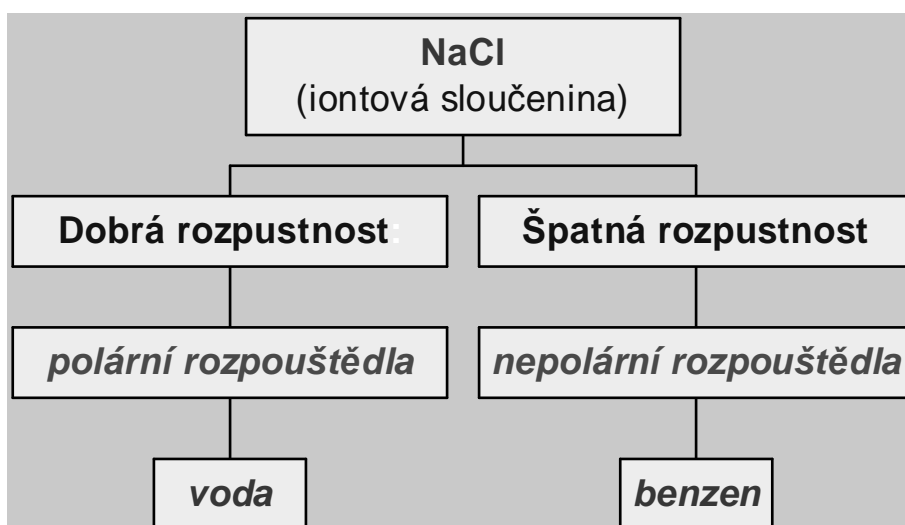
Obr. 7-2. Závislost rozpustnosti některých solí na teplotě



- **Vzájemná rozpustnost látek** je závislá na jejich **chemické povaze**: je tím lepší, čím jsou látky chemicky příbuznější.

Příklad: Rozpustnost iontové sloučeniny NaCl uvádí následující schéma.

Obr. 7-3. Schéma rozpustnosti iontové sloučeniny NaCl.



Tabulka 7-3. Přehled rozpustnosti některých anorganických sloučenin ve vodě.

Sloučenina	Rozpustné	Ner rozpustné
<i>oxidy kovů</i>	oxidy alkalických kovů oxidy kovů alkalických zemin	zbývající
<i>oxidy nekovů</i>	všechny kromě SiO ₂	CO je netečný
<i>hydroxidy</i>	alkalických kovů, kovů alkalických zemin, NH ₄ OH	zbývající
<i>dusičnany</i>	všechny	hydroxiddusičnany, např. Bi(OH) ₂ NO ₃
<i>sírany</i>	zbývající	BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄ , PbSO ₄ , Ag ₂ SO ₄ , HgSO ₄
<i>chloridy</i>	zbývající	AgCl, PbCl ₂ , Hg ₂ Cl ₂
<i>uhličitany</i>	Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃	zbývající
<i>fosforečnany</i>	Na ₃ PO ₄ , K ₃ PO ₄ , (NH ₄) ₃ PO ₄	zbývající

S rozpustností látek souvisí pojmy *nasycený*, *nenasycený* a *přesycený roztok*.

Nasycený roztok - roztok, ve kterém se za určité teploty již nerozpustí více látky. Přebytná látka je v dynamické rovnováze s nasyceným roztokem.

- Složení nasyceného roztoku udává **rozpustnost** látky za dané teploty.

Nenasycený roztok - roztok, který obsahuje *méně* látky než udává její **rozpustnost** za dané teploty.

Přesycený roztok - obsahuje *více* rozpuštěné látky, než odpovídá **rozpustnosti** za dané teploty.

- Lze jej získat opatrným ochlazením nenasyceného roztoku.
- Přesycený roztok představuje **metastabilní stav** - vhozením krystalku rozpuštěné látky ihned vykrytalizuje nadbytečná látka a vznikne **nasycený roztok**, odpovídající dané teplotě.

7.2.1. Ideální roztok

- Modelová soustava, ve které se její složky vzájemně chemicky ani fyzikálně **neovlivňují**.
- Extenzivní veličiny (objem, energie aj.) jsou **aditivní - sčitatelné**.

Příklad: Objem ideálního roztoku je roven součtu objemů čistých složek.

- Vznik ideálního roztoku **není spojen** se spotřebou ani uvolňováním energie ve formě tepla.
- Pro ideální roztoky přesně platí **Raoultův zákon**.
- Ideálnímu roztoku se svým chováním přibližují směsi plynů a roztoky chemicky velmi příbuzných látek, např. uhlovodíků.

7.2.2. Raoultův zákon

- Jako nad každou čistou látkou se i nad roztokem ustavuje rovnovážný tlak nasycené páry. Jednotlivé složky roztoku jsou v plynné fázi nad roztokem zastoupeny tím více, čím jsou těkavější.
- Pro parciální tlak libovolné složky nad ideálním roztokem odvodil **M. M. Raoult** (1887) zákon, který lze vyjádřit vztahem:

$$p_B = p_B^0 x_B$$

Parciální tlak p_B libovolné složky B nad ideálním roztokem je přímo úměrný molárnímu zlomku x_B této látky v roztoku.

- Konstanta úměrnosti p_B^0 odpovídá tenzi nasycené páry čisté látky **B** při stejné teplotě.
- Platnost Raoultova zákona je **podmínkou ideálnosti roztoku**.
- Zákon má pro roztoky stejný význam jako stavová rovnice ideálního plynu pro plyny.

7.2.3. Neideální roztoky

- Vykazují **odchylky** od Raoultova zákona. Odchylky mohou být kladné a záporné:
- Kladná odchylka - skutečná tenze složky nad roztokem je větší než v případě ideálního roztoku.
- Záporná odchylka - skutečná tenze složky nad roztokem je menší než v ideálním roztoku.
- Pro **velmi zředěné roztoky**, které vykazují odchylky od Raoultova zákona, platí **Henryho zákon**:

$$x_B = K_H p_B$$

Molární x_B zlomek rozpuštěné látky B je přímo úměrný parciálnímu tlaku p_B této látky nad roztokem.

- Konstanta úměrnosti K_H se nazývá **Henryho konstanta**. Závisí na druhu rozpouštědla a na teplotě. S rostoucí teplotou klesá.

7.2.4. Nejdůležitější typy roztoků

Směsi plynů

- Směsi vzájemně chemicky nereagujících plynů lze považovat za **ideální roztoky**.
- Jednotlivé složky plynné směsi se chovají navzájem nezávisle, jako by za daných podmínek byly v nádobě samy.
- Každou složku směsi lze charakterizovat **parciálním tlakem** (viz oddíl 6.4.3.).
- Celkový tlak směsi plynů je dán **Daltnovým zákonem** (viz oddíl 6.4.3.).

- Mezi parciálním tlakem p_B libovolné složky **B** a celkovým tlakem P plynné směsi platí vztah:

$$p_B = x_B P$$

kde x_B je molární zlomek složky **B** ve směsi

Roztoky plynů v kapalinách

A) *Plyny s kapalinou chemicky nereagují.*

- Rozpustnost plynů v kapalném rozpouštědle je malá - vznikají zředěné roztoky.
- Pro rozpuštěný plyn *platí* Henryho zákon. **Rozpustnost plynu v kapalině vzrůstá s rostoucím parciálním tlakem plynu nad roztokem a s klesající teplotou.**

Příklad: O₂, N₂, H₂, He

B) *Plyny s kapalinou chemicky reagují.*

- Rozpustnost takových plynů v kapalném rozpouštědle je velká. Při rozpouštění se uvolňuje teplo.
- Pro rozpuštěný plyn *neplatí* Henryho zákon.

Příklad: SO₂, CO₂, NH₃, Cl₂

Roztoky v kondenzovaných soustavách.

- Kondenzovaná soustava** - systém, ve kterém není přítomna plynná fáze.
- Vzájemná rozpustnost složek (kapaliny, roztavené kovy, soli, tuhé látky) je **velmi různá**. Některé složky se navzájem rozpouštějí ve všech poměrech, jiné se mísí pouze omezeně.



Shrnutí



V přírodě i technické praxi často nalézáme soustavy směsí, ve kterých jsou složky velmi jemně rozptýleny – dispergovány a vzájemně mezi sebou promíseny. Takové soustavy se označují jako disperzní. Jedna složka bývá přítomna v přebytku a vytváří disperzní prostředí, ve kterém jsou ostatní složky – disperzní podíly – rozptýleny. Klasifikace disperzních soustav se provádí podle různých kritérií. Jedním z nich je velikost částic disperzního podílu a uvedené soustavy podle něj dělíme na roztoky, koloidní disperze a hrubé disperze.

Roztoky jsou homogenní disperzní soustavy dvou nebo více chemicky čistých látek. V závislosti na vnějších podmínkách mohou být plynné, kapalně i tuhé. U kapalných roztoků se složka v nadbytku označuje jako rozpouštědlo, ostatní složky jsou rozpuštěné látky. Vlastní rozpouštění je samovolný proces, k němuž dochází tehdy, získá-li soustava smísením větší stabilitu, než je stabilita čistých složek. Některé látky spolu vytvářejí roztok v libovolném

poměru – jsou neomezeně mísitelné, jiné se mísí pouze v určitých poměrech až do vzniku nasyceného roztoku. Ty označujeme jako omezeně mísitelné.

Přidáme-li k roztoku další podíl rozpuštěné látky nebo rozpouštědla, dojde k samovolnému vyrovnání koncentrací – difúzi.



Otázky k opakování



1. Kouř řadíme mezi:

- a) emulze
- b) aerosoly
- c) suspenze
- d) inkluze

2. Vzduch je:

- a) heterogenní, vícesložková soustava.
- b) heterogenní, vícefázová soustava.
- c) homogenní, vícesložková soustava.
- d) homogenní, vícefázová soustava.

3. Rozpustnost kyslíku ve vodě roste:

- a) s rostoucím parciálním tlakem O_2 a s klesající teplotou.
- b) s rostoucím parciálním tlakem O_2 a s rostoucí teplotou.
- c) s klesajícím parciálním tlakem O_2 a s klesající teplotou.
- d) s klesajícím parciálním tlakem O_2 a s rostoucí teplotou.

4. Nasycený roztok je:

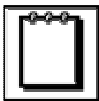
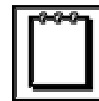
- a) soustava dvou neomezeně mísitelných látek.
- b) roztok, ve kterém se za dané teploty již nerozpustí více látky
- c) roztok, který obsahuje méně látky, než je její rozpustnost za dané teploty
- d) roztok, který obsahuje více látky, než je její rozpustnost za dané teploty

5. Benzen C_6H_6 a toluen $C_6H_5CH_3$ tvoří ideální roztok. Jaký bude objemový zlomek benzenu v roztoku, který vznikl smícháním 60 cm^3 benzenu a 20 cm^3 toluenu?

6. V roztoku kyseliny chlorovodíkové o objemu 300 cm^3 je rozpuštěno $5,00\text{ g HCl}$. Vypočítejte molární koncentraci tohoto roztoku.

7. Hustota roztoku hydroxidu sodného o hmotnostním zlomku $w(\text{NaOH}) = 14,0\%$ je $1,1079\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Vypočítejte objem roztoku, v němž je obsaženo 320 g NaOH .

8. Hmotnostní zlomek KNO_3 v nasyceném roztoku při $20\text{ }^\circ\text{C}$ je $0,243$. Určete rozpustnost KNO_3 ve 100 g vody.

**Poznámka**

Více příkladů na složení soustav a roztoků najdete např. ve skriptu: *Příklady z chemie pro bakalářské obory*, B. Kostura, M. Gregorová, Ostrava 2004, str.25 – 28.

**Řešení**

1. b,

2. c,

3. a,

4. b

$$5. \varphi(C_6H_6) = V(C_6H_6) / [V(C_6H_6) + V(C_6H_5CH_3)] = 60 \text{ cm}^3 / (60 \text{ cm}^3 + 20 \text{ cm}^3) = \mathbf{0,75}$$

$$6. c(HCl) = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{5,00 \text{ g}}{36,5 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,3 \text{ dm}^3} = \mathbf{0,46 \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$7. \text{Hmotnostní zlomek NaOH lze vyjádřit rovnicí: } w(NaOH) = \frac{m(NaOH)}{m_s} = \frac{m(NaOH)}{V_s \cdot \rho_s}.$$

$$\text{Odtud vypočteme: } V_s = \frac{m(NaOH)}{w(NaOH) \cdot \rho_s} = \frac{320 \text{ g}}{0,140 \cdot 1,1079 \text{ g cm}^{-3}} = 2063 \text{ cm}^3 = \mathbf{2,06 \text{ dm}^3}$$

8. Ze zadané hodnoty hmotnostního zlomku KNO_3 plyne, že ve 100 g roztoku je obsaženo 24,3 g KNO_3 a 75,7 g vody.

$$S_{KNO_3} = \frac{m(KNO_3)}{m_R} \cdot 100 \text{ g} = \frac{24,3 \text{ g}}{75,7 \text{ g}} \cdot 100 \text{ g} = \mathbf{32,1 \text{ g}}$$

8. Chemické reakce



Studijní cíle:



- Osvojit si kritéria klasifikace chemických reakcí a umět je aplikovat na libovolnou reakci.
- Umět na základě reakčního tepla rozhodnout, zda je daná reakce exotermní nebo endotermní. Vědět, co tyto pojmy znamenají.
- Naučit se vyvozovat předběžné závěry o spontánnosti chemických dějů na základě jejich termodynamických charakteristik (ΔH).
- Vědět, jak je definována rychlost chemické reakce.
- Znat možnosti ovlivňování rychlosti chemické reakce.
- Být schopen definovat pojmy katalýza a katalyzátor, umět vysvětlit průběh katalyzované reakce.
- Znat základní teorie chemické kinetiky.



Výklad



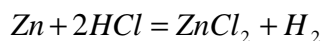
8.1. Charakteristika chemických reakcí

Chemické reakce - děje, jejichž podstatou jsou změny vazeb mezi atomy ve sloučeninách.

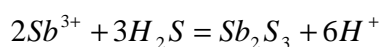
- Výsledek dějů - látkové přeměny, tj. zánik výchozích látek (*reaktantů*) a vznik nových látek (*produktů*).
- Průběh chemických reakcí se kvantitativně vyjadřuje *chemickými rovnicemi*.

Chemická rovnice - kvantitativní zápis chemické reakce.

- Rovnice musí splňovat *zákon zachování hmotnosti* - na obou stranách rovnice musí být stejný počet atomů daného prvku. Rovnost mezi levou a pravou stranou rovnice se znázorňuje *rovnítkem*.

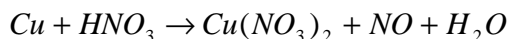


- Čísla udávající v chemické rovnici počet částic reaktantů a produktů se nazývají *stechiometrické koeficienty*.
- Při reakcích iontů se uplatňuje *zákon zachování elektrického náboje* - úhrnný elektrický náboj reaktantů je roven úhrnnému elektrickému náboji produktů.



▪

- Nevyčíslená nebo neúplná chemická rovnice představuje **reakční schéma**, v němž je rovnítko nahrazeno šipkou.



- V některých případech se v chemické rovnici uvádějí **skupenské stavy látek**. K tomuto účelu se používají následující symboly:
(s) - tuhá látka, (l) - kapalina, (g) - plyn, (aq) - vodný roztok



- Úplně sestavená a vyčíslená chemická rovnice umožňuje provádět **stechiometrické výpočty**. Obvykle se při nich určuje množství reagující látky nebo produktu připadající na známé množství jiné reagující látky. Při výpočtech se vychází ze skutečnosti, že **poměr látkových množství dvou látek v rovnici je roven poměru jejich stechiometrických koeficientů**. Vyjadřuje to vztah:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}$$

kde n_1 a n_2 jsou látková množství známé a počítané látky, ν_1 a ν_2 jsou příslušné stechiometrické koeficienty těchto látek.

Příklad: Vypočítejte, kolik gramů KCl vznikne rozkladem 24,5 g KClO_3 .

Řešení: Rozklad probíhá podle rovnice: $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$.

Indexem 1 označíme KClO_3 a indexem 2 KCl. $M_1 = 122,5 \text{ g mol}^{-1}$, $M_2 = 74,5 \text{ g mol}^{-1}$, $\nu_1 = \nu_2 = 2$.

$$m_2 = \frac{\nu_2 \cdot m_1 \cdot M_2}{\nu_1 \cdot M_1} = \frac{24,5 \text{ g} \cdot 74,5 \text{ g mol}^{-1}}{122,5 \text{ g mol}^{-1}} = 14,9 \text{ g}$$

Rozkladem 24,5 g KClO_3 vznikne 14,9 g KCl.

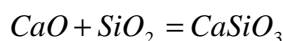
8.2. Klasifikace chemických reakcí

- Chemické reakce lze klasifikovat podle různých kritérií:
 - Klasifikace podle vnějších změn** - rozlišujeme chemické reakce *skladné*, *rozkladné*, *substituční* a *reakce podvojně záměny*.
 - Klasifikace podle počtu fází** - reakce se dělí na *homogenní* a *heterogenní*
 - Klasifikace podle přenášených částic** - nejčastěji používaný způsob dělení chemických reakcí. Klíčovým dějem je proces spojený s přenosem protonů, elektronů nebo s tvorbou

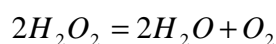
koordináčně-kovalentní vazby. Rozlišujeme chemické reakce *protolytické, oxidačně-redukční a komplexotvorné*.

8.2.1. Klasifikace chemických reakcí podle vnějších změn

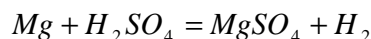
- **Reakce skladné (syntézy)** - ze dvou nebo více látek jednodušších vzniká látka složitější.



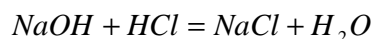
- **Reakce rozkladné (analýzy)** - z látky složitější vznikají dvě nebo více látek jednodušších.



- **Reakce substituční (vytěsňovací)** - atomy prvku vázaného ve sloučenině jsou nahrazeny atomy volného prvku.

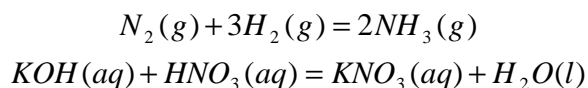


- **Reakce podvojně záměny (konverze)** - dochází k výměně atomů nebo atomových skupin mezi molekulami dvou sloučenin.

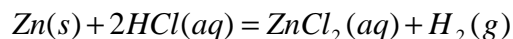


8.2.2. Klasifikace chemických reakcí podle počtu fází

- **Reakce homogenní** - všechny složky reakční soustavy jsou v jedné fázi.

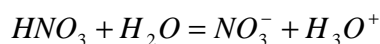


- **Reakce heterogenní** - složky jsou v reakční soustavě v různých fázích.

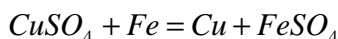


8.2.3. Klasifikace chemických reakcí podle přenášených částic.

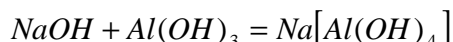
- **Protolytické reakce** - děje, založené na výměně protonu H^+ mezi kyselinou a zásadou podle obecného vztahu: **kyselina = zásada + H^+**



- **Oxidačně-redukční reakce** - mezi reagujícími látkami dochází k přenosu elektronů podle obecného vztahu: **Ox** + **ze⁻** = **Red**, kde **Ox** je oxidovaná a **Red** je redukováná forma látky. Prvky mění svá oxidační čísla.



- **Komplexotvorné reakce** - vyznačují se přenosem iontů nebo molekul mezi reagujícími látkami za vzniku koordinačních sloučenin.



Shrnutí



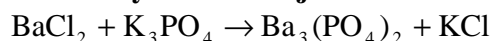
Děje, jejichž podstatou jsou změny vazeb mezi atomy ve sloučeninách, se označují jako chemické reakce. Jejich průběh se kvantitativně vyjadřuje chemickými rovnicemi. Každá úplná chemická rovnice musí splňovat zákon zachování hmotnosti a v případě reakce iontů také zákon zachování elektrického náboje. Chemické reakce lze klasifikovat podle různých kritérií. Nejčastějšími kritérii jsou počet fází v reakční soustavě a typ přenášených částic. Podle prvního dělíme reakce na homogenní a heterogenní, podle druhého rozlišujeme protolytické, oxidačně-redukční a komplexotvorné reakce.



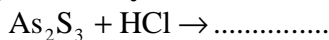
Otázky k opakování



1. Doplňte stechiometrické koeficienty do následující chemické rovnice:



2. Doplňte pravou stranu rovnice, rovnici vyčíslete a určete druh chemické reakce.



3. Z následujících tvrzení vyberte ta, která považujete za správná:

- a) součet objemů látek na levé straně rovnice se rovná součtu objemů látek na pravé straně rovnice,
- b) součet hmotností látek vstupujících do reakce se rovná součtu hmotností látek z reakce vystupujících,
- c) počet molů látek vstupujících do reakce se rovná počtu molů reakčních produktů,
- d) počet atomů určitého prvku na jedné straně rovnice se musí rovnat počtu jeho atomů na druhé straně rovnice.

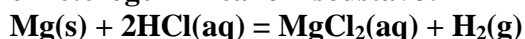
4. Která z následujících reakcí je reakce oxidačně - redukční:

- a) $\text{HCl} + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} = \text{PbI}_2 + 2\text{KNO}_3$
- c) $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- d) $3\text{CuS} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{CuSO}_4 + 8\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$

5. Protolytické reakce jsou děje, při kterých se mezi kyselinou a zásadou vyměňují:

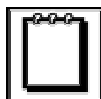
- a) neutrony b) protony c) elektrony d) ionty e) molekuly

6. Kolik fází je v následující heterogenní reakční soustavě?

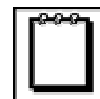


- a) 1 fáze c) 3 fáze
- b) 2 fáze d) 4 fáze

7. Vypočítejte hmotnost uhlíku potřebného k redukci 1000 g oxidu železitého na elementární železo.



Poznámka



Více příkladů na sestavování a vyčíslování chemických rovnic, respektive na výpočty z chemických rovnic, naleznete ve skriptu: *Příklady z chemie pro bakalářské obory*, B. Kostura, M. Gregorová, Ostrava 2004, str.33 – 36, respektive 37 – 41.



Výklad



8.3. Energetika chemických reakcí

Chemická energetika - zabývá se energetickou bilancí chemických dějů, z ní vyvozuje závěry o uskutečnitelnosti těchto dějů.

Stav soustavy - je určen souhrnem stavových funkcí. Jedná se především o termodynamické funkce *vnitřní energii (U) a entalpii (H)*.

Termodynamický děj - označuje se tak přechod z jednoho stavu reakční soustavy do stavu druhého. Děj může být vratný nebo nevratný.

- **Vratný (reverzibilní) děj** - soustava prochází velkým počtem malých stavových změn, při kterých je stále v rovnováze s okolím. Děj lze kdykoliv zastavit a obráceným sledem malých změn vrátit soustavu i okolí do původního stavu. Děj může být obrácen sám od sebe, neboť koná maximální práci.

- **Nevratný (ireverzibilní) děj** - každý děj, který probíhá samovolně (bez dodání energie). Při tomto ději není konána maximální práce, děj může být obrácen pouze dodáním vnější energie.

8.3.1. Vnitřní energie reakční soustavy

- Součet všech druhů energií obsažených v soustavě (energie atomových jader a elektronů, energie všech druhů molekulového pohybu, energie mezimolekulového působení atd.)
- Nelze určit absolutní hodnotu vnitřní energie, ale pouze její změnu.

Změna vnitřní energie (ΔU) - může být vyvolána chemickou reakcí.

- Projevuje se uvolňováním nebo spotřebou energie ve formě tepla (Q) a práce (W).

$$\Delta U = Q + W$$

- U chemických reakcí se uplatňuje pouze objemová práce (probíhají vesměs za konstantního atmosférického tlaku) $W = -p\Delta V$, kde ΔV je změna objemu. Změnu vnitřní energie pak vystihuje rovnice:

$$\Delta U = Q - p\Delta V$$

8.3.2. Reakční teplo

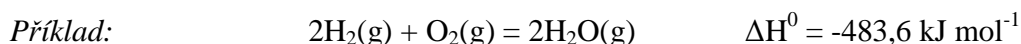
- Jedná se o teplo uvolněné nebo spotřebované při chemické reakci. Značí se Q a vyjadřuje se v jednotkách kJ mol^{-1} .
- U chemických reakcí probíhajících za konstantního tlaku (izobarické děje) se reakční teplo (Q_p) vyjadřuje pomocí změny stavové funkce **entalpie (ΔH)**.

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

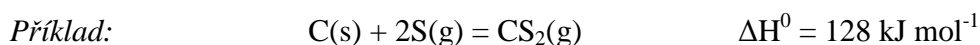
- Podle toho, při jakém pochodu se reakční teplo uvolňuje nebo pohlcuje, rozeznáváme:

a) teplo neutralizační	b) teplo rozpouštěcí
c) teplo zřed'ovací	d) teplo slučovací
e) teplo spalné	
- **Standardní reakční teplo (ΔH^0)** - reakční teplo reakce, jejíž výchozí látky i produkty jsou ve standardních stavech ($T = 298 \text{ K}$, $p = 101,325 \text{ kPa}$, pevná látka je v nejstálejší modifikaci).
- Podle hodnot reakčního tepla dělíme chemické reakce na *exotermní* a *endotermní*:

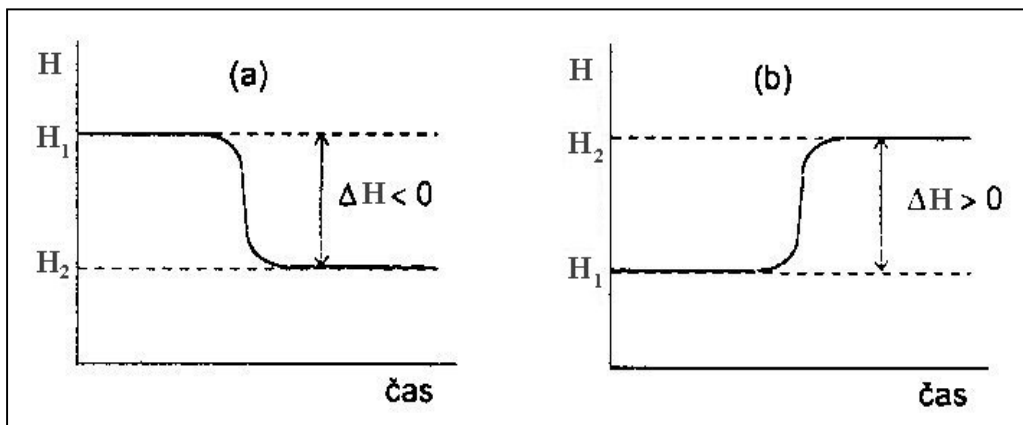
Exotermní reakce - reakční soustava teplo uvolňuje, $\Delta H < 0$.



Endotermní reakce - reakční soustava teplo pohlcuje, $\Delta H > 0$.



Obr. 8-1. Změny entalpie soustavy při chemické reakci



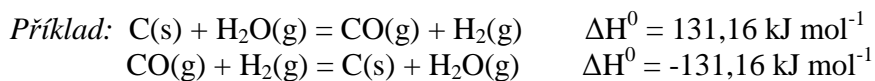
Legenda: (a) – průběh exotermické reakce

(b) – průběh endotermické reakce

8.3.3. Termochemické zákony

1. Termochemický zákon:

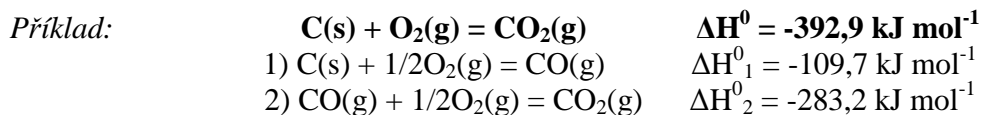
Reakční teplo přímé a zpětné reakce je až na znaménko stejné.



2. Termochemický zákon (G. H. Hess, 1840):

Celkové reakční teplo nezávisí na přechodných stavech reakce, ale jen na počátečním a konečném stavu reakční soustavy.

- Zákon umožňuje vypočítat reakční tepla reakcí, u kterých je nelze přímo změřit.



$$\Delta H^0 = \Delta H^0_1 + \Delta H^0_2 = -392,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

8.3.4. Výpočty reakčního tepla

- K výpočtům reakčního tepla lze využít slučovací nebo spalných tepel.
- Slučovací a spalná tepla se udávají v kJ mol^{-1} a jsou tabelována pro sloučeniny za standardních podmínek.

Slučovací teplo (ΔH_{sl}^0) látky - reakční teplo reakce, při níž vzniká 1 mol této látky z prvků. Slučovací tepla prvků ve standardním stavu jsou rovna nule.

$$\Delta H^0 = \sum (v \Delta H_{sl}^0)_{prod.} - \sum (v \Delta H_{sl}^0)_{vých.}$$

1. člen na pravé straně: součet slučovacích tepel produktů

2. člen na pravé straně: součet slučovacích tepel výchozích látek.

- Slučovací tepla je vždy nutno vynásobit stechiometrickým koeficientem (v) příslušné látky v chemické rovnici.

Spalné teplo (ΔH_{sp}^0) látky - reakční teplo uvolněné při dokonalém spálení 1 molu látky na stálé oxidační produkty (H_2O , CO_2 apod.).

$$\Delta H^0 = \sum (v \Delta H_{sp}^0)_{vých.} - \sum (v \Delta H_{sp}^0)_{prod.}$$

1. člen na pravé straně: součet spalných tepel výchozích látek

2. člen na pravé straně: součet spalných tepel produktů.

- Spalná tepla je vždy nutno vynásobit stechiometrickým koeficientem (v) příslušné látky v chemické rovnici.



Shrnutí



Při každé chemické reakci dochází k uvolňování nebo spotřebě energie ve formě tepla. Toto teplo se nazývá reakční teplo a nejčastěji se vyjadřuje jako změna stavové funkce entalpie (ΔH). Podle hodnoty ΔH dělíme reakce na exotermní a endotermní. Tepelné zabarvení chemických reakcí se řídí dvěma termochemickými zákony. S jejich pomocí lze reakční tepla reakcí počítat. Ze změny entalpie lze usuzovat také na samovolnost chemických dějů. U většiny spontánně probíhajících dějů se entalpie soustavy snižuje. Pozor, změna entalpie není jediné kritérium, které určuje samovolný průběh chemických dějů.



Otázky k opakování

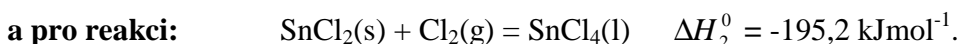
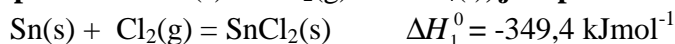


8. Změna vnitřní energie soustavy se projevuje:

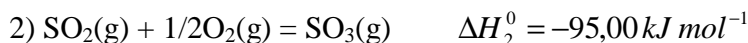
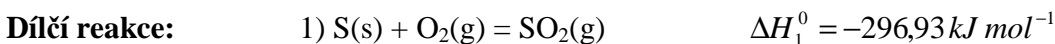
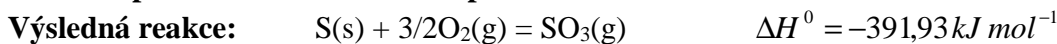
- a) pouze uvolňováním nebo spotřebou energie ve formě tepla (Q),
- b) pouze konáním mechanické práce (W),
- c) uvolňováním nebo spotřebou energie ve formě tepla (Q) a práce (W),
- d) žádnou z uvedených možností.

9. Při exotermní reakci je:

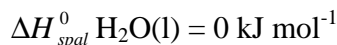
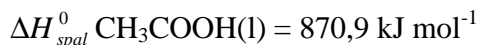
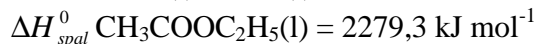
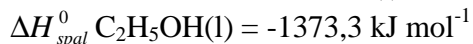
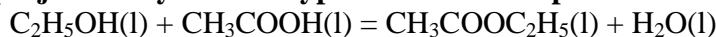
- a) $\Delta H < 0$, reakční teplo se spotřebuje
- b) $\Delta H < 0$, reakční teplo se uvolňuje
- c) $\Delta H > 0$, reakční teplo se spotřebuje
- d) $\Delta H > 0$, reakční teplo se uvolňuje

10. Reakční teplo reakce $2\text{HgO}(s) = 2\text{Hg}(s) + \text{O}_2(g)$ je $\Delta H^0 = 180,8 \text{ kJmol}^{-1}$. Jaká bude hodnota reakčního tepla reakce: $2\text{Hg}(s) + \text{O}_2(g) = 2\text{HgO}(s)$?11. Reakční teplo reakce $\text{Mg}(s) + 2\text{HCl}(g) = \text{MgCl}_2(s) + \text{H}_2(g)$ je $\Delta H^0 = -456 \text{ kJmol}^{-1}$. Jaké bude reakční teplo reakce, vznikne-li 6,5 molu vodíku.12. Určete hodnotu ΔH^0 pro reakci $\text{Sn}(s) + 2\text{Cl}_2(g) = \text{SnCl}_4(l)$, je li pro reakci:

13. Dokažte platnost Hessova zákona pro reakci vzniku oxidu sírového.



14. Ze spalných tepel jednotlivých látek vypočítejte reakční teplo esterifikace:



Poznámka



Více příkladů na výpočet reakčních tepel naleznete ve skriptu: *Příklady z chemie*, J. Tržil, J. Ullrych, V. Slovák, Ostrava 1994 a novější vydání, str. 91 – 95.



Výklad



8.4. Chemická kinetika

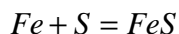
- Část chemie, která vyšetřuje, *jakou cestou* a *jak rychle* dospívá reakční soustava z počátečního stavu do určitého stavu konečného.
- Na rozdíl od termochemie studuje chemická kinetika reakční systém v kterémkoliv okamžiku.
- Konečným cílem chemické kinetiky je objasnění *reakčních mechanismů*.

Reakční mechanismus - cesty (např. dílčí chemické reakce), po kterých přechází reakční soustava z počátečního do konečného stavu. Podle reakčního průběhu dělíme chemické reakce na *jednoduché* a *složené*.

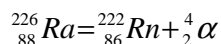
- **Jednoduché reakce** - jejich průběh lze vyjádřit jedinou rovnicí
- **Složené reakce** - jejich průběh se vyjadřuje soustavou rovnic. Patří sem reakce *bočné* a reakce *následné*.

Příklady jednoduchých reakcí:

- syntézní reakce

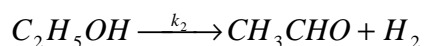
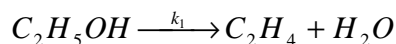


- samovolné radioaktivní rozpady

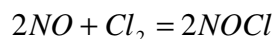
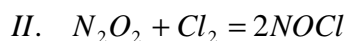


Příklady složených reakcí:

- bočné reakce



- následné reakce



8.4.1. Reakční rychlost

- Je dána časovým úbytkem látkového množství kterékoliv výchozí látky nebo přírůstkem látkového množství kteréhokoliv produktu reakce děleným stechiometrickým koeficientem této látky.

Reakční rychlost (J) je pro obecnou látku **B** určena vztahem:

$$J = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt}$$

kde t je čas a ν_B je stechiometrický koeficient látky B v chemické rovnici.

- Jednotkou reakční rychlosti je mol s^{-1} .
- Pro **izochorické reakční děje** ($V = \text{konst.}$) lze reakční rychlost vyjádřit jako časovou změnu molární koncentrace látky **B**.

$$v = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt}$$

- Jednotkou takto upravené reakční rychlosti je $\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$.

8.4.2. Teorie chemické kinetiky

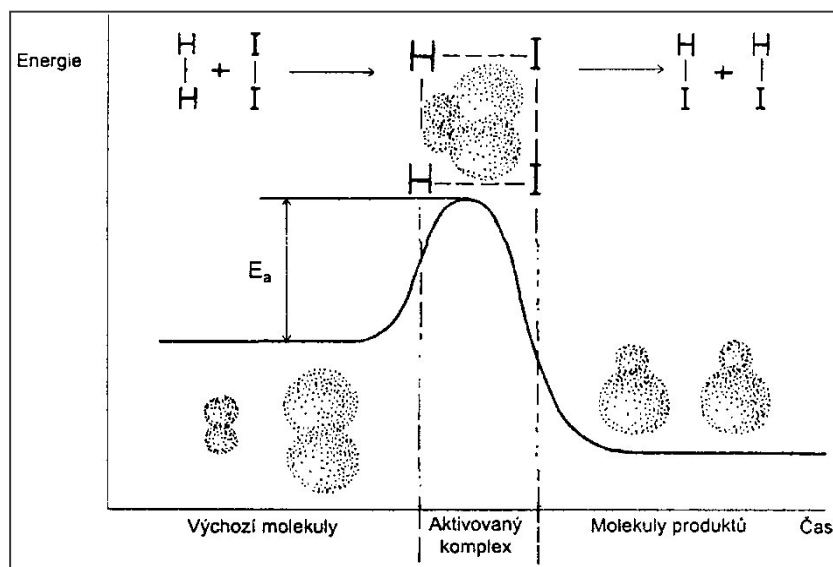
Srážková teorie - podmínkou vzniku chemické reakce mezi dvěma molekulami látek je jejich **vzájemná srážka**.

- Aby byla srážka účinná (tj. vedla k chemické reakci), musí být splněny tyto podmínky:
 - a) molekuly látek **musí být** v okamžiku srážky vůči sobě **vhodně prostorově orientovány**.
 - b) molekuly látek **musí mít** v okamžiku srážky dostatečně **vysokou kinetickou energii**.
- Minimální energie potřebná k uskutečnění chemické reakce se nazývá **aktivační energie E_A** . Její hodnota je dána rozdílem potenciálních energií aktivovaného komplexu a výchozích látek.

Teorie absolutních reakčních rychlostí - předpokládá, že v okamžiku srážky vzniká nový nestálý celek - **aktivovaný komplex**.

- V aktivovaném komplexu dochází současně k oslabování původních vazeb (energie se spotřebovává) a vytváření vazeb nových (energie se uvolňuje).
- Protože každá molekula produktů chemické reakce musela projít aktivovaným komplexem, je reakční rychlost úměrná koncentraci aktivovaných komplexů.

Obr. 8-2. Průběh reakce jodu s vodíkem.



8.4.3. Faktory ovlivňující rychlost chemické reakce

Vliv koncentrace reagujících látek – popisuje Guldbergův-Waageův zákon:

Rychlost chemické reakce je úměrná součinu okamžitých koncentrací reagujících (tj. výchozích) látek (Guldberg, Waage, 1867).

- Pro reakci $aA + bB = cC + dD$ lze uvedenou závislost vyjádřit kinetickou rovnicí:

$$v = k c_A^a c_B^b$$

kde konstanta úměrnosti k je **rychlostní konstanta**.

- Součet exponentů v kinetické rovnici se nazývá **řád reakce**. U jednoduchých reakcí jsou exponenty totožné se stechiometrickými koeficienty reaktantů, u složitějších reakcí se získávají experimentálně.
- Řád reakce slouží k objasňování reakčních mechanismů.

Vliv teploty na rychlost chemické reakce matematicky vyjadřuje tzv. **Arrheniova rovnice** - řeší vztah mezi rychlostní konstantou dané reakce a teplotou.

$$k = A e^{-\left(\frac{E_A}{RT}\right)}$$

- A je konstanta úměrnosti (tz. frekvenční faktor), E_A je aktivační energie, R je molární plynová konstanta ($R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T je termodynamická teplota a e je základ přirozených logaritmů ($e = 2,718$).
- Vzroste-li teplota, klesá hodnota exponentu $\frac{E_A}{RT}$ v *Arrheniově rovnici* a rychlost reakce vzrůstá.

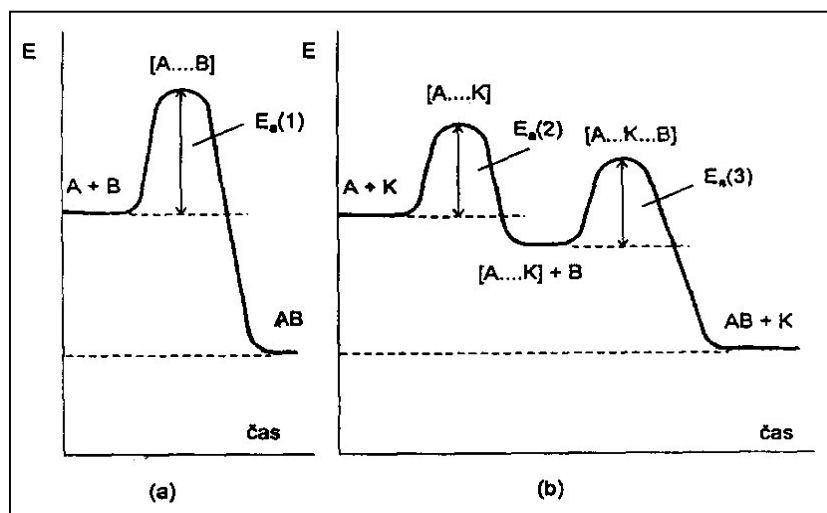
Vliv katalyzátoru

- Rychlost chemických reakcí ovlivňuje přítomnost některých látek, a to i v nepatrném množství. Jev se nazývá **katalýza** a látky, které jej způsobují **katalyzátory**.
- **Katalyzátor** - látka, která již v nepatrném množství značně ovlivňuje rychlost chemické reakce a přitom vychází z reakce nezměněna. **Zvýšení rychlosti** reakce je způsobeno **snížením aktivační energie**, protože reakce probíhá jiným mechanismem.
- Pozitivní katalyzátor - urychluje chemickou reakci
Negativní katalyzátor (inhibitor) - zpomaluje chemickou reakci.

Obr. 8-3. Energetický diagram nekatalyzované (a) a katalyzované (b) reakce.

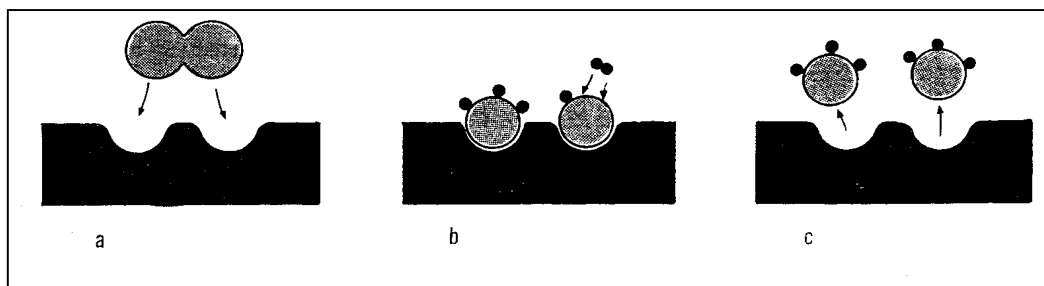
Legenda:

A, B - reaktanty
K - katalyzátor
AB - produkt
[...] - aktivovaný komplex



- Katalýzu dělíme podle prostředí, ve kterém probíhá, na **homogenní** a **heterogenní**.
Homogenní katalýza - reagující látky i katalyzátor jsou ve stejné fázi (obvykle v plynné nebo kapalné).
Heterogenní katalýza - katalyzátor je v jiné fázi (obvykle tuhé) než reagující látky (obvykle v kapalné nebo plynné fázi).

Obr. 8-4. Schéma katalyzované syntézy amoniaku z prvků



Legenda: a) adsorpce N_2 katalyzátorem, b) reakce dusíku s H_2 , c) desorpce NH_3

- **Promotory** - látky, které v malých množstvích pozitivně ovlivňují účinek tuhých katalyzátorů.
- **Katalyzátorové jedy** - látky, které snižují účinnost katalyzátorů a často způsobují jejich znehodnocení (např. CO, H_2S , HCN).



Shrnutí



Studiem rychlosti chemických reakcí a faktorů, které tuto rychlost ovlivňují, se zabývá chemická kinetika. Jejím cílem je objasnění reakčních mechanismů.

Reakční rychlost chemické reakce je dána časovým úbytkem látkového množství kterékoliv výchozí látky nebo přírůstkem látkového množství kteréhokoliv produktu děleným stechiometrickým koeficientem této látky. Závisí na okamžité koncentraci výchozích látek, teplotě reakční soustavy a na přítomnosti katalyzátoru.

Nezbytnou podmínkou vzniku chemické reakce je srážka částic výchozích látek. Aby byla srážka účinná, musí být částice při srážce vhodně prostorově orientovány a musí mít dostatečnou kinetickou energii. Minimální energie potřebná k uskutečnění chemické reakce se nazývá aktivační energie. Nesoulad hodnot aktivačních energií vypočtených a experimentálně zjištěných vedl k vypracování teorie absolutních reakčních rychlostí. Tato teorie předpokládá vznik nestálého reakčního meziprojektu – aktivovaného komplexu, který obsahuje jak oslabené původní vazby, tak i zárodky vazeb nových.



Otázky k opakování



15. Vyberte správné tvrzení. Reakční rychlost

- a) nezávisí na koncentraci výchozích látek.
- b) je dána časovým úbytkem látkového množství výchozí látky.
- c) se snižuje působením katalyzátorů.
- d) nezávisí na teplotě.

16. Aktivační energie E_A aktivovaného komplexu je určena:

- a) podílem potenciální energie aktivovaného komplexu a potenciální energie výchozích látek,
- b) součtem potenciálních energií výchozích látek a produktů
- c) rozdílem potenciální energie aktivovaného komplexu a potenciální energie výchozích látek,
- d) rozdílem potenciální energie aktivovaného komplexu a potenciální energie produktů

17. Rychlost chemické reakce s rostoucí teplotou

- a) roste
- b) klesá
- c) nemění se
- d) záleží na typu reakce

18. Vyberte pravdivé tvrzení:

- a) při spontánně probíhající reakci se teplo nikdy neuvolňuje
- b) katalyzátory zvyšují rychlost reakce, protože snižují aktivační energii
- c) reakční rychlost nezávisí na koncentraci reaktantů
- d) reakční rychlost závisí pouze na teplotě

19. Určete rychlost chemické reakce, změní-li se v časovém intervalu 15 s koncentrace produktu z 0,20 na 0,40 mol dm⁻³. Uvažujeme, že reakční rychlost je v tomto časovém intervalu konstantní.

20. Rychlost určité reakce při teplotě 20 °C je 0,10 mol dm⁻³ s⁻¹. Určete rychlost této reakce při teplotě 50 °C, víme-li, že při každém zvýšení teploty o 10 °C se rychlost reakce vždy zdvojnásobí.

21. Určete celkový řád reakce: $\text{CH}_3\text{Br} + \text{KOH} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{KBr}$. Zapište kinetickou rovnici dané reakce.



Řešení



- $3\text{BaCl}_2 + 2\text{K}_3\text{PO}_4 = \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{KCl}$
- $\text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$. Jedná se o reakci podvojně záměny, reakce je heterogenní.
- b, d,
- d,
- b,
- c,
- Oxid železitý se redukuje uhlíkem podle rovnice: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}$.
Indexem 1 označíme Fe_2O_3 a indexem 2 C. $M_1 = 159,6 \text{ g mol}^{-1}$, $M_2 = 12,0 \text{ g mol}^{-1}$, $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 3$.

$$m_2 = \frac{\nu_2 \cdot m_1 \cdot M_2}{\nu_1 \cdot M_1} = \frac{3 \cdot 1000 \text{ g} \cdot 12,0 \text{ g mol}^{-1}}{159,6 \text{ g mol}^{-1}} = \mathbf{225,6 \text{ g}}$$

- c,
- b,
- Z 1. termochemického zákona plyne, že $\Delta H^0 = \mathbf{-180,8 \text{ kJ mol}^{-1}}$.
- $\Delta H^0 = (-456 \text{ kJ mol}^{-1}) \cdot 6,5 = \mathbf{-2964 \text{ kJ mol}^{-1}}$
- Z 2. termochemického zákona plyne: $\Delta H^0 = -349,4 \text{ kJ mol}^{-1} - 195,2 \text{ kJ mol}^{-1} = \mathbf{-544,6 \text{ kJ mol}^{-1}}$
- $\Delta H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = -296,93 \text{ kJ mol}^{-1} + (-95,00 \text{ kJ mol}^{-1}) = \mathbf{391,93 \text{ kJ mol}^{-1}}$
- $\Delta H^0 = \sum (\nu \Delta H_{sp}^0)_{\text{vých.}} - \sum (\nu \Delta H_{sp}^0)_{\text{prod.}} = -1373,3 \text{ kJ mol}^{-1} + (-870,9 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-2279,3 \text{ kJ mol}^{-1}) = \mathbf{35,1 \text{ kJ mol}^{-1}}$.
- b,
- c,
- a,
- b,

- Rychlost reakce lze vypočítat ze vztahu: $v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$,

kde $\Delta c = c_2 - c_1 = 0,40 \text{ mol dm}^{-3} - 0,20 \text{ mol dm}^{-3} = 0,20 \text{ mol dm}^{-3}$. Po dosazení dostaneme:

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{0,20 \text{ mol dm}^{-3}}{15 \text{ s}} = \mathbf{0,013 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}$$

- Výsledky lze shrnout do následující tabulky:

Teplota (°C)	Rychlost reakce ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)
20	$v = 0,1$
30	$\nu_1 = 2v = 0,2$
40	$\nu_2 = 2\nu_1 = 0,4$
50	$\nu_3 = 2\nu_2 = \mathbf{0,8}$

- Kinetická rovnice uvedené reakce má tvar: $v = k \cdot c_{\text{CH}_3\text{Br}} \cdot c_{\text{KOH}}$. Z kinetické rovnice plyne, že řád reakce = **2**.

9. Chemická rovnováha



Studijní cíle:



- Osvojit si Guldbergův - Waageův zákon chemické rovnováhy a pochopit význam rovnovážné konstanty.
- Naučit se odvodit rovnovážnou konstantu pro libovolnou reakci.
- Na příkladu konkrétní vratné chemické reakce umět vysvětlit, jak je možné ovlivňovat rovnováhu tohoto systému.



Výklad



9.1. Charakteristika chemické rovnováhy

Chemická rovnováha - stav soustavy, v němž se *nemění* její složení, i když v ní neustále probíhají chemické děje. Ustavená rovnováha má charakter *dynamické rovnováhy*.

- Homogenní chemická rovnováha - všechny reakční složky jsou v jedné fázi.
- Heterogenní chemická rovnováha - v reakční směsi je více fází.
- Každá reakce probíhá do ustavení rovnovážného stavu, který je charakterizován hodnotou *rovnovážné konstanty K*. Reakce s hodnotou rovnovážné konstanty blízkou 1, které lze změnou podmínek (např. změnou koncentrace látek) snadno obracet se nazývají **vratné reakce**. V reakční soustavě jsou stále přítomny jak výchozí látky, tak i produkty.
- **Nevratné reakce** - probíhají kvantitativně - tedy tak dlouho, dokud se nespotřebují výchozí látky.

9.2. Rovnovážná konstanta reakce

- Slouží k fyzikálnímu popisu chemické rovnováhy dané reakce.
- Podmínkou chemické rovnováhy je vyrovnání rychlostí přímé a zpětné reakce.

Příklad: Pro obecnou reakci typu $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

je rychlost přímé reakce $v_1 = k_1[A]^a[B]^b$

je rychlost zpětné reakce $v_2 = k_2[C]^c[D]^d$

Podmínka rovnováhy: $v_1 = v_2 = k_1[A]_r^a[B]_r^b = k_2[C]_r^c[D]_r^d$

Pozn.: index r vyjadřuje rovnovážnou koncentraci.

Výrazy v hranatých závorkách vyjadřují relativní látkové koncentrace, definované vztahem:

$$[A] = \frac{c_A}{1 \text{ mol dm}^{-3}}$$

- Rovnovážná konstanta pro výše uvedenou obecnou reakci se odvozuje z podmínky rovnováhy a bude mít tvar:

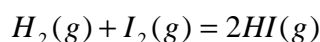
$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]_r^c [D]_r^d}{[A]_r^a [B]_r^b}$$

kde index c u rovnovážné konstanty znamená, že byla vyjádřena pomocí látkových koncentrací reagujících látek. Index r vyjadřuje rovnovážnou koncentraci.

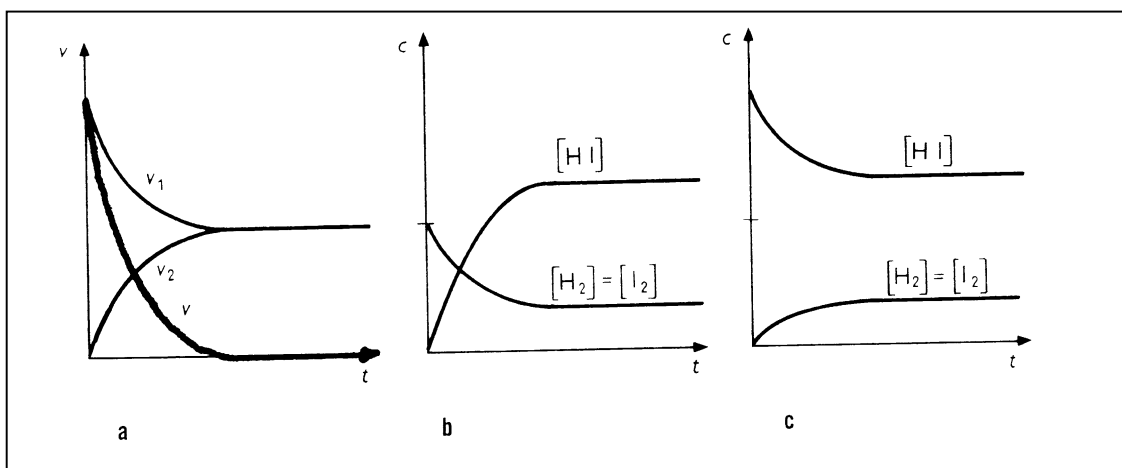
- Vztah pro K_c se nazývá **Guldbergův - Waageův zákon** rovnováhy:

Součin relativních rovnovážných koncentrací produktů, umocněných příslušnými stechiometrickými koeficienty, dělený součinem relativních rovnovážných koncentrací výchozích látek, umocněných příslušnými stechiometrickými koeficienty, je pro danou reakci a teplotu konstantní.

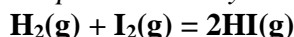
Příklad: Pro reakci



bude mít rovnovážná konstanta tvar $K_c = \frac{[HI]_r^2}{[H_2]_r [I_2]_r}$.



Obr. 9-1. Změny rychlostí a koncentrací při ustavení dynamické rovnováhy reakce:



- změny rychlostí, vychází-li reakce z H_2 a I_2
- změny koncentrací, vychází-li reakce z H_2 a I_2
- změny koncentrací, vychází-li reakce z HI

- U reakcí probíhajících v plynné fázi lze rovnovážnou konstantu vyjádřit i relativními parciálními tlaky $(p_i)_r$ složek.

Příklad: Pro reakci
$$H_2(g) + I_2(g) = 2HI(g)$$

bude mít rovnovážná konstanta tvar:
$$K_p = \frac{(p_{HI})_r^2}{(p_{H_2})_r (p_{I_2})_r}$$

- Relativní parciální tlak je poměr parciálního tlaku látky ke zvolenému standardnímu tlaku p_0 . Obvykle je $p_0 = 101,325 \text{ kPa}$.
- Mezi rovnovážnými konstantami K_c a K_p existuje vzájemný vztah, umožňující jejich přepočít:

$$K_p = K_c \left(\frac{c_0 RT}{p_0} \right)^{\Delta \nu}$$

kde $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, $p_0 = 101,325 \text{ kPa}$, $\Delta \nu$ je rozdíl stechiometrických koeficientů reagujících látek.

Pro uvedenou reakci: $\Delta \nu = 2 - (1 + 1) = 0$, pak $K_p = K_c$.

9.2.1. Heterogenní chemická rovnováha

- V heterogenních soustavách nejsou všechny složky ve stejné fázi.
- **Rovnovážná konstanta** je v heterogenních soustavách definována pouze **parciálními tlaky plynných látek** nebo **koncentracemi látek přítomných v nenasyceném roztoku**.

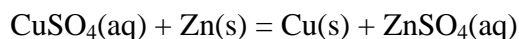
Příklad:

A) rozklad uhličitanu vápenatého:



Rovnovážná konstanta:
$$K_p = (p_{\text{CO}_2})_r$$

B) Vytěšňování mědi zinkem:



Rovnovážná konstanta:
$$K_c = \frac{[\text{ZnSO}_4]_r}{[\text{CuSO}_4]_r}$$

9.2.2. Využití rovnovážných konstant

- Podle hodnoty rovnovážné konstanty lze předpovědět, kterým **směrem** bude reakce probíhat a na které **straně** se ustaví rovnovážný stav.

Důsledky:

<p>$K > 10^6$ <u>rovnováha je zcela vpravo</u> (v systému existují prakticky jen produkty)</p> <p>$K = 1$ <u>rovnováha je uprostřed</u></p> <p>$K < 10^{-6}$ <u>rovnováha je zcela vlevo</u> (v systému existují prakticky jen výchozí látky)</p>

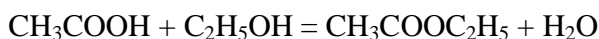
9.2.3. Faktory ovlivňující chemickou rovnováhu

- Vliv reakčních podmínek na rovnovážné složení soustavy je dán obecným **principem akce a reakce** (*Le Chatelier, K. F. Braun, J. H. van 't Hoff*):

Porušení rovnováhy vnějším zásahem (akcí) vyvolává děj (reakci) směřující ke zrušení účinku tohoto vnějšího zásahu.

A) Ovlivňování rovnovážného složení soustavy změnou koncentrace

Příklad:



$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_r [\text{H}_2\text{O}]_r}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_r [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_r}$$

- Odebírání produktu** ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) vede k posunu rovnováhy **doprava**.
- Přidáním výchozí látky** (např. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) se rovnováha posouvá **doprava**.

B) Ovlivňování rovnovážného složení soustavy změnou tlaku

- Změnou tlaku lze ovlivňovat chemickou rovnováhu u reakcí, v nichž se mění látková množství plynných reakčních složek.

Příklad:



$$K_p = \frac{(p_{NH_3})_r (p_{HCl})_r}{(p_{NH_4Cl})_r}$$

- **Snížením tlaku** se posouvá chemická rovnováha **doprava** (ve směru zvětšení látkového množství a tím i objemu).
- **Zvýšením tlaku** vede k posunu rovnováhy **doleva** (ve směru zmenšení látkového množství).

C) Ovlivňování rovnovážného složení soustavy změnou teploty

- **Endotermní reakce** - s **rostoucí teplotou** roste hodnota rovnovážné konstanty, rovnováha se posouvá **doprava** (k produktům).
- **Exotermní reakce** - s **rostoucí teplotou** klesá hodnota rovnovážné konstanty, rovnováha se posouvá **vlevo** (k reaktantům).

D) Ovlivňování rovnovážného složení soustavy katalyzátorem

Příklad:

- **nekatalyzovaná reakce:** $A_2 + B_2 = 2AB$

rovnovážná konstanta:
$$K_c = \frac{[AB]_r^2}{[A_2]_r [B_2]_r}$$

- **katalyzovaná reakce:**
 - I. $2K + A_2 = 2KA$
 - II. $2KA + B_2 = 2K + 2AB$

rovnovážné konstanty:
$$K_{c_1} = \frac{[KA]_r^2}{[K]_r^2 [A_2]_r} \quad K_{c_2} = \frac{[K]_r^2 [AB]_r^2}{[KA]_r^2 [B_2]_r}$$

Výsledná rovnovážná konstanta:
$$K_c = K_{c_1} K_{c_2} = \frac{[AB]_r^2}{[A_2]_r [B_2]_r}$$

- Katalyzátor urychlí ustavení rovnováhy, **neovlivňuje** však hodnotu K_c , a tedy ani **rovnovážné složení soustavy**.

Možnosti ovlivňování rovnovážného složení reakční soustavy shrnuje následující tabulka 9-1.

Tabulka 9-1. Přehled aplikací principu akce a reakce na chemickou rovnováhu.

Vnější zásah (akce)	Posun rovnováhy (reakce)
přidání výchozí látky	ve směru produktů
přidání produktu	ve směru výchozích látek
odebírání produktu	ve směru produktů
zvýšení tlaku	ve směru menšího objemu
snížení tlaku	ve směru většího objemu
snížení teploty	ve směru exotermní reakce
zvýšení teploty	ve směru endotermní reakce

**Shrnutí**

Chemická rovnováha se ustavuje v soustavě látek, mezi nimiž probíhají vratné chemické reakce. Jsou-li všechny reakční složky v jedné fázi, jedná se o rovnováhu homogenní. Je-li reakční směs tvořená více fázemi, je rovnováha heterogenní. Vratné chemické reakce jsou reakce probíhající oběma směry. Výsledná rychlost přeměny je dána rozdílem rychlostí reakcí v obou směrech. V případě ustavení rovnováhy se reakční rychlosti v obou směrech vyrovnávají a výsledná rychlost reakce klesá na nulu. Složení soustavy se již dále nemění, i když obě reakce probíhají nadále. Ustavená rovnováha má charakter dynamické rovnováhy.

Každou chemickou rovnováhu lze charakterizovat rovnovážnou konstantou. Tato konstanta je matematickým vyjádřením Guldbergova – Waageova zákona, podle něhož je součin rovnovážných koncentrací produktů, umocněných na příslušné stechiometrické koeficienty, dělený součinem rovnovážných koncentrací výchozích látek, umocněných na příslušné stechiometrické koeficienty, konstantní. V případě plynných soustav lze jejich rovnovážné složení vyjádřit i parciálními tlaky jednotlivých složek.

V heterogenních soustavách je rovnovážná konstanta definována pouze parciálními tlaky plynných látek nebo koncentracemi látek přítomných v nenasyceném roztoku.

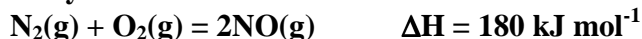
Vliv reakčních podmínek na rovnovážné složení soustavy je dán principem akce a reakce. Rovnovážné složení soustavy lze v souladu s tímto principem ovlivňovat změnou koncentrací, teploty, popř. tlaku.



Otázky k opakování

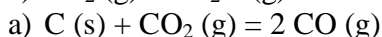
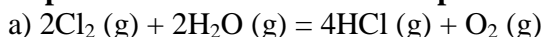


1. Zapište různými způsoby rovnovážnou konstantu reakce:



2. Jak ovlivní zvýšení teploty nebo tlaku rovnováhu reakce uvedené v příkladu 1?

3. Napište rovnovážnou konstantu pro uvedené rovnovážné systémy:



4. Chemická rovnováha v reakčním systému je charakterizována:

- a) neustále proměnnou koncentrací výchozích látek a produktů,
- b) neměnnou koncentrací výchozích látek a proměnnou koncentrací produktů,
- c) proměnnou koncentrací výchozích látek a neměnnou koncentrací produktů,
- d) neměnnou koncentrací výchozích látek a produktů.

5. Guldbergův - Waageův zákon byl odvozen na základě závislosti:

- a) rychlosti chemické reakce na koncentracích výchozích látek,
- b) energie chemické reakce na tepelném obsahu látek,
- c) rychlosti chemické reakce na potenciální energii produktů,
- d) rychlosti chemické reakce na potenciální energii výchozích látek.

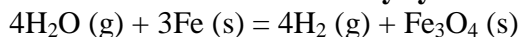
6. Vyberte správné tvrzení pro rovnovážné reakce:

- a) zvýšení teploty má vliv na vzrůst koncentrace produktů exotermní reakce,
- b) při odebrání produktu dochází ke zvýšení koncentrace výchozích látek,
- c) změna tlaku nemá vliv na rovnovážnou reakci, při níž se látkové množství plynných složek nemění,
- d) odebrání produktu neovlivňuje rovnovážný stav reakce.

7. Má-li systém vysokou hodnotu rovnovážné konstanty znamená to, že v systému:

- a) existují prakticky jen produkty,
- b) existují prakticky jen výchozí látky,
- c) jsou koncentrace výchozích látek i produktů prakticky stejné,
- d) reakce probíhá typicky vratně.

8. Vypočítejte průměrnou hodnotu rovnovážné konstanty systému:



při teplotě 900 °C na základě těchto experimentálních údajů:

$(p_{\text{H}_2})_r$	14,2	30,6	67,4	50,1
$(p_{\text{H}_2\text{O}})_r$	10,0	21,5	46,6	36,4

9. Doplňte tabulku pro reakci: $\text{CH}_3\text{COOH (l)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH (l)} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \text{ (l)} + \text{H}_2\text{O (l)}$.

Rovnovážné koncentrace (mol dm^{-3})				Hodnota K_c
$\text{CH}_3\text{COOH (l)}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (l)}$	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \text{ (l)}$	$\text{H}_2\text{O (l)}$	
0,829	0,009	0,171	0,171	
0,333	0,333	0,667	0,667	
1,320	0,142	0,858	0,858	
0,034	7,034	0,966	0,966	

Vypočítejte průměrnou hodnotu rovnovážné konstanty tohoto systému.

10. Rovnovážná konstanta systému: $\text{H}_2 \text{ (g)} + \text{I}_2 \text{ (g)} = 2\text{HI (g)}$ je 66,5 při 633 K a 50,7 při 713 K.

a) Reakce zleva doprava je exotermní nebo endotermní?

b) Jaká je hodnota rovnovážné konstanty K_1 systému: $\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{ (g)} + \frac{1}{2} \text{I}_2 \text{ (g)} = \text{HI (g)}$ při teplotě 633 K a 713 K.



Řešení



1. $K_c = \frac{[NO]_r^2}{[N_2]_r [O_2]_r}$ nebo $K_p = \frac{(p_{NO})_r^2}{(p_{O_2})_r (p_{N_2})_r}$,

2. zvýšení teploty - rovnováha se posune doprava (ve prospěch NO)
zvýšení tlaku - nenastane posun rovnováhy (stejná látková množství vlevo i vpravo)

3. a) $K_p = \frac{(p_{HCl})_r^4 (p_{O_2})_r}{(p_{Cl_2})_r^2 (p_{H_2O})_r^2}$, b) $K_p = \frac{(p_{CO})_r^2}{(p_{CO_2})_r}$, c) $K_p = (p_{NH_3})_r (p_{H_2S})_r$

4. d,

5. a,

6. c,

7. a

8. Výsledky jsou shrnuty v následující tabulce:

$(p_{H_2})_r$	14,2	30,6	67,4	50,1
$(p_{H_2O})_r$	10,0	21,5	46,6	36,4
$K_p = \frac{(p_{H_2})_r^4}{(p_{H_2O})_r^4}$	4,07	4,10	4,38	3,59
Průměr K_p	4,04			

9. Doplněná tabulka:

Rovnovážné koncentrace (mol dm ⁻³)				Hodnota K_c
CH ₃ COOH (l)	C ₂ H ₅ OH (l)	CH ₃ COOC ₂ H ₅ (l)	H ₂ O (l)	
0,829	0,009	0,171	0,171	3,92
0,333	0,333	0,667	0,667	4,01
1,320	0,142	0,858	0,858	3,93
0,034	7,034	0,966	0,966	3,90

Průměrná hodnota rovnovážné konstanty je **3,94**.

10. a) Reakce je *exotermní*, hodnota rovnovážné konstanty se vzrůstající teplotou klesá.

b) $K_1 = \sqrt{K}$. Pro teplotu 633 K je hodnota rovnovážné konstanty **8,15** a pro teplotu 713 K pak **7,12**.

10. Iontové rovnováhy



Studijní cíle:



- Umět vysvětlit pojmy elektrolytická disociace, elektrolyt a neelektrolyt, pochopit význam disociační konstanty.
- Znat základní principy protolytických, srážecích a redoxních reakcí. Umět tyto reakce identifikovat.
- Osvojit si Brønstedovu teorii kyselin a zásad. Vědět, co je to konstanta acidity resp. konstanta bazicity a k čemu obě konstanty slouží .
- Pochopit význam součinu rozpustnosti.
- Znat definici pH, vědět jakých hodnot pH může nabývat kyselý, neutrální a zásaditý roztok.
- Definovat pojmy oxidace a redukce, v konkrétní redoxní reakci poznat oxidační a redukční činidlo.
- Podle hodnoty E^0 a postavení kovu v elektrochemické řadě napětí kovů umět odvodit redoxní vlastnosti daného kovu.



Výklad



10.1. Elektrolytická disociace látek

Iontové rovnováhy - jedná se o homogenní nebo heterogenní rovnováhy v soustavách, v nichž některé částice nesou elektrický náboj. Mezi tyto rovnováhy patří reakce *protolytické, srážecí, oxidačně-redukční* aj.

Elektrolytická disociace - děj, při kterém se molekuly některých látek štěpí v roztoku na nabitě částice - ionty.

- Látky podléhající elektrolytické disociaci se nazývají *elektrolyty*.
- Mezi elektrolyty patří: *kyseliny, zásady, soli*
- Z hlediska vazebných sil dělíme elektrolyty na **iontové sloučeniny** nebo **molekulové sloučeniny s polárními vazbami**.

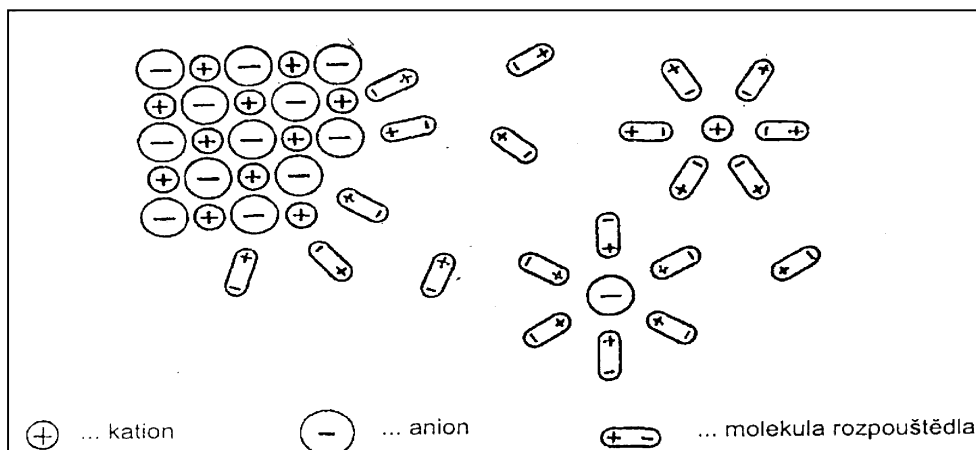
Iontové sloučeniny - soli a některé hydroxidy (KOH, NaOH).

- Obsahují ionty již v tuhém stavu, jsou však **nepohyblivé**.
- Při rozpouštění v polárních rozpouštědlech (např. H_2O) jsou ionty z krystalu působením dipólových molekul rozpouštědla vytrhávány a přecházejí do roztoku - stávají se **volně pohyblivými**. Uvolněné ionty jsou následně solvatovány (hydratovány).

Solvatace - obklopení uvolněných iontů určitým počtem molekul rozpouštědla (v případě vody hovoříme o hydrataci).

- Při solvataci (hydrataci) dochází k uvolňování energie.

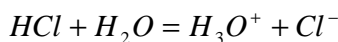
Obr. 10-1. Rozpouštění iontové sloučeniny a následná solvatace



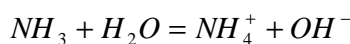
Molekulové sloučeniny s polárními vazbami - kyseliny a četné zásady (např. HCl, HNO₃, NH₃)

- Tyto sloučeniny bez přítomnosti polárního rozpouštědla, např. v bezvodém stavu, ionty neobsahují. Vznik iontů je *výsledkem chemické reakce* mezi molekulami rozpouštědla a elektrolytu.
- Chemická reakce se označuje jako **protolytická reakce**.

Příklad:



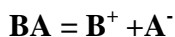
nebo



Látky nepodléhající elektrolytické disociaci se nazývají **neelektrolyty**. Patří k nim řada organických látek (např. cukr, močovina).

Disociační konstanta (K_d) - charakterizuje míru disociace látky.

- Vyjadřuje rovnováhu mezi disociovanými ionty a nedisociovanými molekulami.
- Pro elektrolyt obecného vzorce **BA**, kde probíhá disociace podle rovnice:



je disociační konstanta

$$K_d = \frac{[\text{B}^+]_r [\text{A}^-]_r}{[\text{BA}]_r}$$

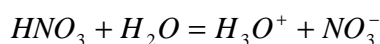
Podle velikosti disociační konstanty rozeznáváme:

- **silné elektrolyty** - jsou v roztoku při všech koncentracích zcela disociovány (např. NaCl, KNO₃, Na₂SO₄, NaOH, KOH, Ca(OH)₂ atd.)
- **slabé elektrolyty** - jsou v roztoku disociovány pouze částečně a kromě iontů obsahují i nedisociované molekuly (např. H₂CO₃, HCN, H₂S, NH₃.H₂O, organické kyseliny jako HCOOH, CH₃COOH a organické zásady)

10.2. Protolytické rovnováhy

- Ustavují se v soustavách, kde při reakci dochází k výměně protonů mezi reagujícími látkami. Reakce se označují jako **protolytické**, reagujícími látkami jsou **kyseliny** a **zásady**.
- **Kyselina** - látka, která předává proton ve formě **H⁺** jiné látce. Kyselina je dárce - **donor** - protonu (**Brønstedova teorie**).
- **Zásada** - látka, která je schopna přijímat proton ve formě **H⁺** od jiné látky. Zásada je příjemce - **akceptor** - protonu (**Brønstedova teorie**).

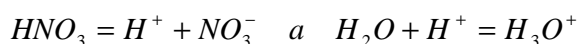
Příklad:



Pozn.: Ion H_3O^+ se označuje jako oxoniový kation.

Každou protolytickou rovnováhu lze formálně rozdělit na dvě dílčí rovnováhy.

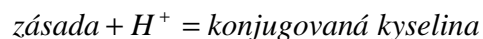
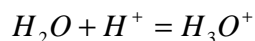
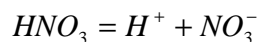
Příklad:



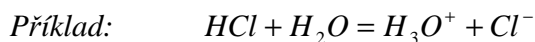
HNO₃ odštěpuje proton - **kyselina**, H₂O proton přijímá - **zásada**.

- Každá kyselina má svoji **konjugovanou zásadu**, která z ní vzniká při ztrátě protonu.
- Každá zásada má svoji **konjugovanou kyselinu**, která z ní vzniká přijetím protonu.

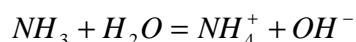
Příklad:



- Kyselost nebo zásaditost látky se projevuje teprve v okamžiku jejího styku s další látkou, kdy jedna z látek je donorem a druhá akceptorem protonu.
- Některé látky (např. voda) vystupují v protolytických reakcích jednou jako kyseliny a jindy jako zásady - mají **amfoterní charakter**.

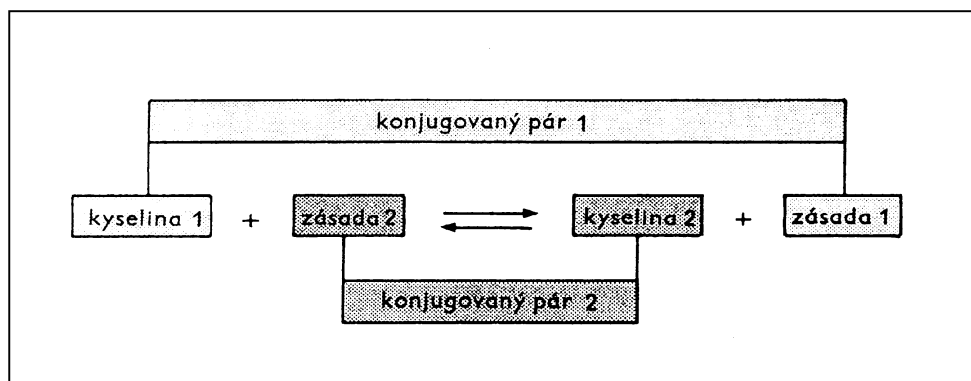


H₂O plní funkci **zásady**.



H₂O plní funkci **kyseliny**.

Obr. 10-2. Schéma obecné protolytické reakce.



10.2.1. Disociace kyselin a zásad

Elektrolytická disociace kyseliny ve vodě vede k ustavení protolytické rovnováhy, kterou lze charakterizovat rovnovážnou konstantou **K_c**.



má rovnovážná konstanta tvar:
$$K_c = \frac{[F^-]_r [H_3O^+]_r}{[HF]_r [H_2O]_r}$$

- Ve vodném roztoku je voda vzhledem ke kyselině ve velkém nadbytku, její koncentrace se ani při disociaci kyseliny prakticky nemění. Lze ji proto zahrnout do nové konstanty, tzv. **disociační konstanty kyseliny - konstanty acidity (K_A)**.

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_r [F^-]_r}{[HF]_r}$$

Důsledek: Čím vyšší je konstanta acidity, tím je kyselina **silnější**.

Elektrolytická disociace zásady ve vodě vede k ustavení protolytické rovnováhy, kterou lze charakterizovat rovnovážnou konstantou **K_c** nebo z ní odvozenou **disociační konstantou zásady - konstantou bazicity (K_B)**.

Příklad:



má konstanta bazicity tvar:
$$K_B = \frac{[\text{NH}_4^+]_r [\text{OH}^-]_r}{[\text{NH}_3]_r}$$

- **Důsledek:** Čím *vyšší* je hodnota konstanty bazicity, tím *silnější* je příslušná zásada.
- Pro obecnou reakci typu: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ platí, že:

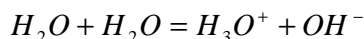
$$K_A(\text{HA}) \cdot K_B(\text{A}^-) = K_V = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

K_V v uvedené rovnici je **iontový součin vody**. Silná kyselina je tedy vždy konjugována se slabou zásadou a obráceně.

- Hodnoty konstant acidity a bazicity různých látek jsou tabelovány.

10.2.2. Disociace vody a pH

- Voda je látka **amfoterního charakteru**. Některé její molekuly fungují jako kyseliny, jiné jako zásady.
- Disociace vody - **autoprotolýza vody** - probíhá podle rovnice:



a lze ji charakterizovat rovnovážnou konstantou ve tvaru:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_r [\text{OH}^-]_r}{[\text{H}_2\text{O}]_r^2}$$

- Při disociaci vody připadá při 25 °C na dvojici iontů H_3O^+ a OH^- asi 555 miliónů nedisociovaných molekul vody.
- Koncentrace nedisociovaných molekul je tedy prakticky konstantní a lze ji zahrnout do nové konstanty – **iontového součinu vody**.

$$K_V = [\text{H}_2\text{O}]_r^2 K_c = [\text{H}_3\text{O}^+]_r [\text{OH}^-]_r = 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 1,0 \cdot 10^{-7} = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

Součin koncentrací H_3O^+ a OH^- je roven K_V nejen v čisté vodě, ale i ve vodných roztocích. Hodnota K_V závisí na teplotě.

Protože počítání se zápornými exponenty je nepraktické, byla zavedena logaritmická stupnice - stupnice pH.

pH je definováno jako záporný dekadický logaritmus relativní rovnovážné koncentrace oxoniových kationtů H_3O^+ .

$$pH = -\log[H_3O^+]_r$$

Tabulka 10-1. Rozdělení roztoků podle hodnot pH.

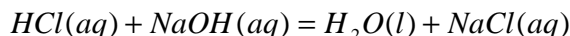
Typ roztoku	Koncentrace iontů	pH
<i>neutrální</i>	$[H_3O^+]_r = [OH^-]_r$	7
<i>kyselý</i>	$[H_3O^+]_r > [OH^-]_r$	< 7
<i>zásaditý</i>	$[H_3O^+]_r < [OH^-]_r$	> 7

10.2.3. Neutralizace, hydrolýza solí

Neutralizace - protolytická reakce vodného roztoku kyseliny s vodným roztokem zásady, při které dochází ke spojování převážné většiny iontů H_3O^+ a OH^- na neutrální molekuly H_2O .

- Vedlejším produktem každé neutralizace je vznik soli.

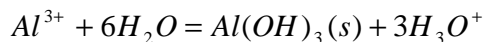
Příklad:



Hydrolýza solí - protolytická reakce iontů soli s vodou. Touto reakcí vznikají samostatné ionty H_3O^+ nebo OH^- , které způsobují, že vodný roztok soli může být neutrální, kyselý nebo zásaditý.

Příklad:

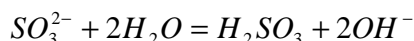
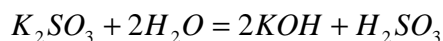
Sůl silné kyseliny a slabé zásady



- Vodný roztok soli $AlCl_3$ je *kyselý* v důsledku tvorby iontů H_3O^+ .

Příklad:

Sůl silné zásady a slabé kyseliny

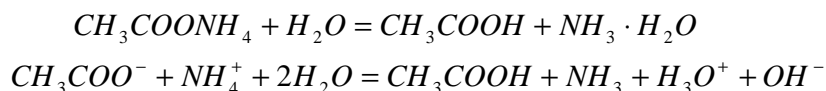


- Slabé kyseliny (v tomto případě H_2SO_3) zde přibližně považujeme za nedisociované.

- Vodný roztok soli K_2SO_3 je *zásaditý* v důsledku tvorby iontů OH^- .

Příklad:

Sůl slabé kyseliny a slabé zásady



- Slabé kyseliny (CH_3COOH) a slabé zásady ($NH_3 \cdot H_2O$) zde přibližně považujeme za nedisociované.
- Vodný roztok soli CH_3COONH_4 reaguje *neutrálně* v důsledku tvorby stejného množství iontů H_3O^+ i OH^- .
- Soli odvozené od silných kyselin a silných zásad *nehydrolyzují* - vodné roztoky těchto solí jsou *neutrální*.

10.2.4. Další typy protolytických reakcí

Příklady dalších typů protolytických reakcí uvádí následující tabulka 10-2.

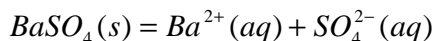
Tabulka 10-2. Základní typy protolytických reakcí

Typ reakce	Molekulová rovnice
<i>rozpouštění hydroxidů</i>	$H_2SO_4 + Mg(OH)_2(s) = MgSO_4 + 2H_2O$
<i>vytěšňování kyselin</i>	$2HCl + Na_2CO_3 = H_2CO_3 + 2NaCl$
<i>vytěšňování zásad</i>	$NH_4Cl + KOH = KCl + NH_3 \cdot H_2O$
<i>reakce amfolytů</i>	$Zn(OH)_2(s) + 2HCl = ZnCl_2 + 2H_2O$ $Zn(OH)_2(s) + 2KOH = K_2[Zn(OH)_4]$

10.3. Srážecí rovnováhy

- Soli jsou silné elektrolyty - při rozpouštění úplně disociují
- Přidá-li se do rozpouštědla sůl ve *větším množství*, než odpovídá *nasycenému roztoku*, zůstane přebytečné množství soli nerozpuštěné.
- Mezi nerozpuštěnou solí a jejími ionty v roztoku se ustaví heterogenní rovnováha, kterou lze charakterizovat rovnovážnou konstantou zvanou **součin rozpustnosti (K_S)**.

Příklad: Rozpouštění síranu barnatého ve vodě



součin rozpustnosti: $K_S = [Ba^{2+}]_r [SO_4^{2-}]_r$

- Stejná rovnováha se ustavuje, vzniká-li v soustavě sůl (ve formě sraženiny) *srážecí reakcí*.
- **Důsledek:** Čím je *součin rozpustnosti (K_S) menší*, tím je sraženina *méně* rozpustná.



Shrnutí



Rovnováhy, které se ustavují v roztocích elektrolytů, se nazývají iontové. Vznikají v soustavách, v nichž některé částice nesou elektrický náboj. Mezi iontové rovnováhy řadíme rovnováhy protolytické, redoxní, srážecí aj. Jako elektrolyty se označují látky, které se při tavení nebo rozpouštění rozpadají na ionty. Tento děj se nazývá elektrolytická disociace. Elektrolyty, které jsou v tavenině nebo roztoku prakticky úplně disociovány na ionty, jsou silné elektrolyty. Naopak látky přítomné v roztoku ve formě elektroneutrálních molekul a jen málo ve formě iontů jsou slabými elektrolyty.

Protolytické rovnováhy se ustavují v soustavách, kde při reakci dochází k výměně protonů. Jedná se o reakce mezi kyselinami a zásadami. Jako kyselina se označuje látka schopná odevzdávat proton, zásadou je látka, která uvolněný proton přijímá. Sílu každé kyseliny lze charakterizovat hodnotou konstanty acidity, sílu zásady pak hodnotou konstanty bazicity. Obě konstanty se odvozují od rovnovážné konstanty příslušné protolytické reakce. Některé látky mohou protony jak přijímat, tak odevzdávat. O těchto látkách říkáme, že mají amfoterní charakter. Patří mezi ně i voda, jejíž disociace se označuje jako autoprotolýza vody.

Autoprotolýzu vody lze popsat novou konstantou, tzv. iontovým součinem vody (K_V). Tato konstanta má při teplotě 25 °C hodnotu $K_V = 1,0 \cdot 10^{-14}$. Součin rovnovážných koncentrací iontů H_3O^+ a OH^- je roven K_V nejen v čisté vodě, ale také ve vodných roztocích. Ionty H_3O^+ jsou nositeli kyselých vlastností, ionty OH^- naopak zásaditých vlastností.

Protože počítání se zápornými exponenty je nepraktické, byla zavedena logaritmická stupnice zvaná stupnice pH. Tato stupnice vychází z definice tzv. vodíkového exponentu pH: $pH = -\log[H_3O^+]$.

Dalšími typy protolytických reakcí jsou neutralizace a hydrolyza solí. Neutralizace je reakce vodného kyseliny s vodným roztokem zásady za vzniku soli a vody. Jako hydrolyza solí se označuje reakce iontů soli s vodou.

Iontové rovnováhy ustavující se v soustavě, ve které vzniká jeden z produktů ve formě sraženiny, se nazývají srážecí. Tyto rovnováhy jsou charakterizovány rovnovážnou konstantou zvanou součin rozpustnosti. Čím menší je její hodnota, tím je sraženina stálejší.



Otázky k opakování



1. U protolytických reakcí se vyměňují:

- a) elektrony
- b) protony
- c) neutrony
- d) ionty

2. Síla kyseliny je charakterizována:

- a) látkovou koncentrací kyseliny
- b) hmotnostním zlomkem kyseliny
- c) hodnotou pH roztoku
- d) disociační konstantou kyseliny

3. Vyberte tu dvojici, která není konjugovaným párem ve smyslu Brönstedovy teorie:

- a) HCl, H⁺
- b) HCl, Cl⁻
- c) H₂O, H₃O⁺
- d) HPO₄²⁻, PO₄³⁻

4. V reakci $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ se H_2O chová jako:

- a) neutrální látka
- b) oxidační činidlo
- c) kyselina
- d) báze

5. Rozhodněte, který ze vztahů platí pro kyselé prostředí:

- a) pH > pOH
- b) [OH⁻] < 10⁻⁷
- c) [H₃O⁺] < 10⁻⁷
- d) pH > 7

6. Hodnota iontového součinu vody se mění:

- a) se změnou teploty
- b) se změnou tlaku
- c) v závislosti na pH
- d) je stálá

7. Rovnováhu srážecích reakcí charakterizuje:

- a) iontový součin vody
- b) součin rozpustnosti
- c) disociační konstanta
- d) ani jedna z uvedených možností

8. Vyjádřete součin rozpustnosti pro PbCrO₄.

9. Označte slabý elektrolyt:

- a) chlorid amonný
- b) síran draselný
- c) hydroxid sodný
- d) amoniak

10. Mírou kyselosti vodných roztoků je:

- a) koncentrace kyseliny v roztoku
- b) množství kyseliny v roztoku
- c) koncentrace oxoniového kationtu
- d) koncentrace oxoniového aniontu

11. Vyberte sloučeninu, která ve vodě vykazuje kyselou reakci:

- a) NH₄Cl
- b) Na₂SO₄
- c) (NH₄)₂CO₃
- d) HCOOK

12. Napište

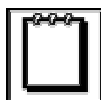
- a) konjugované kyseliny k těmto zásadám: H_2O , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_3 ,
b) konjugované zásady k těmto kyselinám: H_2O , HBr , H_2PO_4^- , NH_3 .

13. Napište rovnice autoprotolýzy následujících rozpouštědel: CH_3OH , H_2SO_4 , HCOOH .

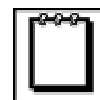
14. Vypočítejte koncentraci $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a $[\text{OH}^-]$ v roztoku, je-li pH = 5,20; 8,85; 10,78.

15. Určete, které z vodných roztoků následujících solí budou kyselé, neutrální nebo zásadité: NaNO_3 , NaCN , NH_4Cl , K_3PO_4 , FeCl_3 .

16. Vypočítejte pH roztoku kyseliny dusičné, jehož celková koncentrace je $0,030 \text{ mol dm}^{-3}$.



Poznámka



Více příkladů na výpočet pH naleznete ve skriptu: *Příklady z chemie pro bakalářské obory*, B. Kostura, M. Gregorová, Ostrava 2004, str. 54 – 57.



Výklad



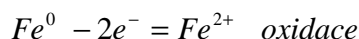
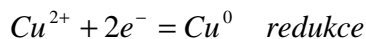
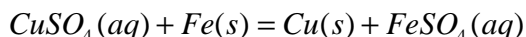
10.4. Oxidačně - redukční rovnováhy

- Ustavují se v soustavách, ve kterých probíhají oxidačně - redukční reakce.

Oxidačně - redukční (redoxní) reakce - reakce, ve kterých se mění oxidační čísla prvků jako důsledek vzájemných *výměn elektronů* mezi reaktanty.

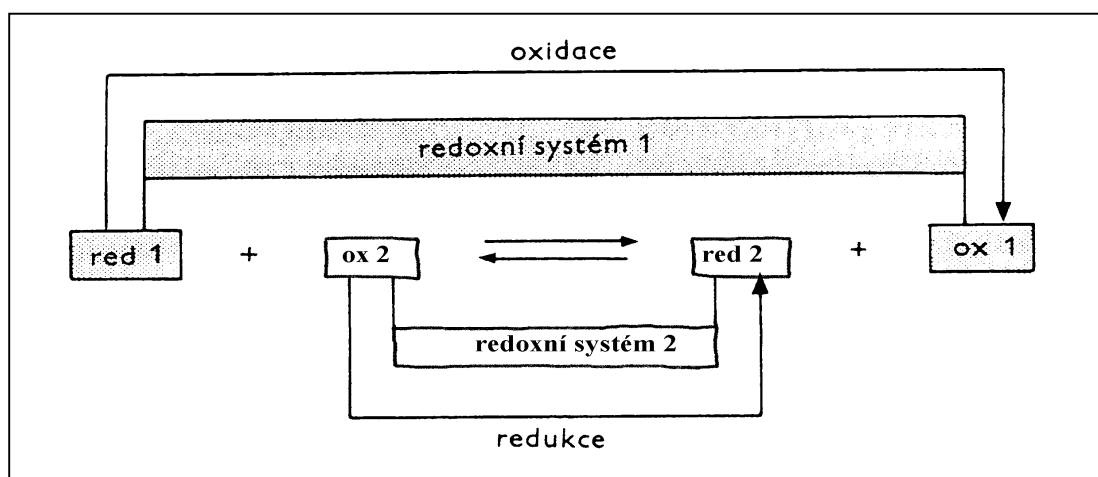
- Počet přijímaných a uvolňovaných elektronů mezi reaktanty v jedné reakci je vždy *shodný*.
- Každou redoxní reakci lze formálně rozdělit na dva dílčí děje: *oxidaci* a *redukci*.
- **Oxidace** - reakce, při které reaktant předává svůj elektron (nebo elektrony) jinému reaktantu. *Oxidační číslo* prvku se uvolněním elektronů *zvyšuje*.
- **Redukce** - děj, při kterém reaktant přijímá elektron (nebo elektrony) od jiného reaktantu. *Oxidační číslo* prvku se přijetím elektronů *snižuje*.

Příklad:

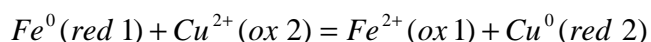


- Prvek ve vyšším oxidačním čísle je **oxidovaná forma (Ox)**, stejný prvek v nižším oxidačním čísle je **redukováná forma (Red)**.
- Oxidovaná a redukováná forma prvku tvoří konjugovaný pár - **redoxní systém**.
- V redoxních soustavách reaguje vždy redukováná forma jednoho redoxního systému s oxidovanou formou druhého systému a naopak.

Obr. 10-3. Schéma obecné redoxní reakce.



Příklad:



- Uvedená redoxní reakce představuje heterogenní rovnováhu, kterou lze charakterizovat rovnovážnou konstantou (K_c) ve tvaru:

$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_r}{[\text{Cu}^{2+}]_r}$$

- U redoxních reakcí se často používají pojmy **oxidační činidlo** a **redukční činidlo**.
- **Oxidační činidlo** - látka oxidující jiné látky tím, že od nich přijímá elektrony a sama se tak redukuje.

Příklad: Cl_2 , F_2 , O_2 , $(\text{MnO}_4)^-$, $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$, PbO_2 , atd.

- **Redukční činidlo** - látka redukující jiné látky tím, že jim předává elektrony a sama se tak oxiduje.

Příklad: Fe, Zn, Na, C, H₂, H₂S, I⁻, atd.

- **Oxidační i redukční vlastnosti** – mají látky, které podle typu reaktantů mohou v chemických reakcích vystupovat jednou jako oxidační a jindy jako redukční činidla.

Příklad: H₂O₂, MnO₂, SO₂, Sn²⁺, atd.

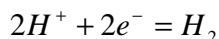
10.4.1. Oxidačně-redukční potenciál

Elektrodotový potenciál ($E_{ox/red}$) - veličina sloužící k charakterizaci elektrod.

- Oxidovaná a redukovaná forma daného prvku tvoří konjugovaný oxidačně-redukční pár. Při ustavení rovnováhy mezi oběma formami, ve které vystupují také „volné“ elektrony, se soustava nabije na určitý elektrický potenciál.
- Jsou-li obě látky vytvářející konjugovaný pár v kontaktu s kovem (elektronovým vodičem), který zprostředkuje přívod nebo odvod elektronů, hovoříme o **elektrodě** a o **elektrodotovém potenciálu**.

Elektrodotový potenciál – je dán rovnovážným napětím galvanického článku sestaveného z měřené elektrody a srovnávací elektrody.

Srovnávací elektroda - standardní vodíková elektroda - je tvořena systémem H⁺/H₂.



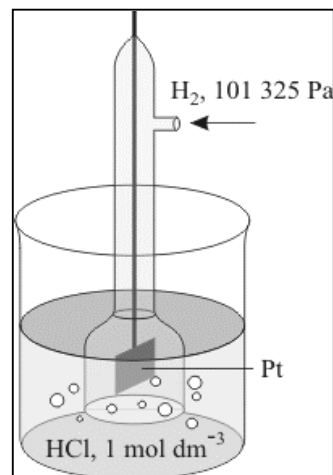
- Potenciál vodíkové elektrody je dohodou považován za nulový.

Obr. 10-4. Schéma standardní vodíkové elektrody

- Hodnota elektrodotového potenciálu je určena obecně **Petersovou rovnicí**:

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[ox]}{[red]}$$

R - molární plynová konstanta, T - termodynamická teplota, z - počet vyměňovaných elektronů, F - Faradayova konstanta (96487 C mol⁻¹), $[ox]$ a $[red]$ - relativní koncentrace oxidované a redukované formy látky, $E_{ox/red}^0$ - standardní elektrodotový potenciál.



- Je-li pro danou elektrodu poměr $[ox]/[red]$ jednotkový, je elektroda ve standardním stavu a její potenciál je **standardní**.

Význam standardních elektrodových potenciálů

- Informují o oxidačních a redukčních vlastnostech látek.
- Čím zápornější je hodnota $E^0_{ox/red}$ tím silnějším redukčním činidlem je redukováná forma dané látky.
- Silné oxidační činidlo je vždy konjugováno se slabým redukčním činidlem a opačně.

10.4.2. Elektrochemická řada napětí kovů

- Vzniká seřadíme-li kovy a vodík (srovnávací prvek, viz vodíková elektroda) podle rostoucí hodnoty jejich standardních elektrodových potenciálů.

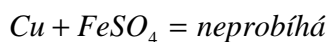
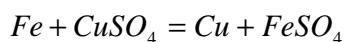
Příklad části elektrochemické řady:

Li, K, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Ni, Pb, H, Bi, Cu, Hg, Pt, Au

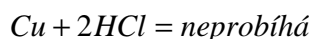
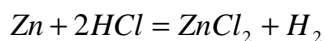
- Podle hodnoty standardních elektrodových potenciálů se kovy dělí na **neušlechtilé** a **ušlechtilé**.
- **Neušlechtilé kovy** - mají záporné hodnoty E^0 , nacházejí se v elektrochemické řadě napětí vlevo před vodíkem.
- **Ušlechtilé kovy** - mají kladné hodnoty elektrodových potenciálů, nacházejí se v elektrochemické řadě napětí vpravo za vodíkem.

Důsledky:

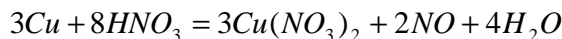
- Méně ušlechtilý kov je schopen vytěsnit z roztoku kov ušlechtilejší, opačná reakce neprobíhá.



- Za vývoje vodíku se mohou v kyselinách rozpouštět pouze kovy **neušlechtilé**.



- **Ušlechtilé kovy** se rozpouštějí pouze v kyselinách s oxidačními účinky, reakcí **nevzniká vodík**.



- V neoxidující kyselině se **ušlechtilý kov** rozpouští pouze v přítomnosti oxidačního činidla. Reakcí nevzniká vodík.



Shrnutí



Redoxní rovnováhy se ustavují v soustavách, ve kterých probíhají oxidačně redukční reakce. Obě reakce, oxidační i redukční, probíhají vždy současně. V každé redoxní reakci jeden reaktant odevzdává elektrony (oxiduje se) a druhý je přijímá (redukuje se). Zvláštním typem redoxních reakcí jsou reakce, uplatňující se při elektrolyze nebo v galvanických člancích. Od ostatních redoxních reakcí se liší tím, že rozdělení redoxní reakce na dílčí oxidační a redukční děj není formální, ale skutečné. Obě dílčí reakce probíhají na elektrodách. Každou elektrodu lze charakterizovat elektrodovým potenciálem. Ten je dán rovnovážným napětím galvanického článku sestaveného z měřené elektrody a standardní vodíkové elektrody. Jsou-li obě elektrody ve standardních stavech, je naměřený potenciál standardní. Seřadíme-li kovy podle rostoucích hodnot jejich standardních elektrodových potenciálů, dostaneme elektrochemickou řadu napětí kovů. Kovy, které mají v této řadě záporné hodnoty elektrodových potenciálů, jsou kovy neušlechtilé. Ušlechtilé kovy mají kladné hodnoty potenciálů. Čím je kov ušlechtilejší, tím menší je snaha přecházet do roztoku ve formě kationtů. Rozdíly mezi ušlechtilými a neušlechtilými kovy se projevují také při jejich rozpouštění v kyselinách.



Otázky k opakování



17. Při redoxní reakci je počet vyměňovaných elektronů mezi reaktanty:

- rozdílný,
- shodný,
- nelze rozhodnout, záleží na pH,
- nelze rozhodnout, záleží na elektrodovém potenciálu.

18. Vyberte správné tvrzení. V reakci $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$ se:

- zinek redukuje
- H^+ oxiduje
- kation vodíku H^+ působí jako redukční činidlo
- zinek působí jako redukční činidlo

19. Z následujících rovnic vyberte ty, ve kterých má peroxid vodíku H_2O_2 oxidační vlastnosti.

- a) $2\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- b) $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2 + 2\text{MnSO}_4$
- c) $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{O}_2$

20. Oxidaci lze charakterizovat jako:

- a) odnímání kyslíku ze sloučenin
- b) hydrogenaci
- c) ztrátu elektronů
- d) přijetí elektronů

21. Který z následujících redoxních dějů se nemůže uskutečnit:

- a) $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$
- b) $\text{Mg} + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2$
- c) $2\text{Na} + 2\text{H}^+ = 2\text{Na}^+ + \text{H}_2$
- d) $\text{Zn}^{2+} + 2\text{Ag} = \text{Zn} + 2\text{Ag}^+$

22. Určete počet elektronů předaných při oxidaci iontů 2Cr^{3+} na $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:

- a) 12
- b) 6
- c) 3
- d) 2

23. Na základě hodnot standardních elektrodoých potenciálů rozhodněte, který z uvedených kovů lze z roztoku vytěsnit železem?

- a) Pb
- b) Mg
- c) Al
- d) Sn

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,440 \text{ V}, \quad E^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,126 \text{ V}, \quad E^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,363 \text{ V}, \quad E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,662 \text{ V}, \quad E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,140 \text{ V}$$

24. Určete, která látka je v následující oxidačně-redukční reakci oxidační činidlo a která redukční činidlo: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{NO}_2 + 2\text{HNO}_3 = 2\text{KNO}_3 + 2\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$.



Řešení



1. b,
2. d,
3. a,
4. c,
5. b,
6. a,
7. b,
8. rovnice rozpouštění: $PbCrO_4(s) = Pb^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$, součin rozpustnosti:
 $K_S = [Pb^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}]$
9. d,
10. c,
11. a.
12. a) $H_2O \rightarrow H_3O^+$, $Cl^- \rightarrow HCl$, $SO_4^{2-} \rightarrow HSO_4^-$, $NH_3 \rightarrow NH_4^+$,
 b) $H_2O \rightarrow OH^-$, $HBr \rightarrow Br^-$, $H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-}$, $NH_3 \rightarrow NH_2^-$.
13. $CH_3OH + CH_3OH = CH_3OH_2^+ + CH_3O^-$
 $H_2SO_4 + H_2SO_4 = H_3SO_4^+ + HSO_4^-$
 $HCOOH + HCOOH = HCOOH_2^+ + HCOO^-$
14. $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ a podobně $[OH^-] = 10^{-pOH}$, kde $pOH = 14 - pH$. Výsledky shrnuje následující tabulka:

pH	5,20	8,85	10,78
$[H_3O^+]$	$6,31 \cdot 10^{-6}$	$1,41 \cdot 10^{-9}$	$1,66 \cdot 10^{-11}$
$[OH^-]$	$1,58 \cdot 10^{-9}$	$7,08 \cdot 10^{-6}$	$6,03 \cdot 10^{-4}$

15. Kyselé vodné roztoky: **FeCl₃, NH₄Cl**.
 Zásadité vodné roztoky: **K₃PO₄, NaCN**.
 Neutrální vodné roztoky: **NaNO₃**.
16. $[H_3O^+] = \nu_{H_3O^+} [HNO_3] = 1 \cdot 0,030 = 0,030$ pak $pH = -\log[H_3O^+] = -\log 0,030 = 1,52$
17. b,
18. d,
19. Jestliže H₂O₂ působí jako oxidační činidlo bude se sám redukovat na **H₂O**.
 Oxidační vlastnosti H₂O₂ představují rovnice **a)** a **c)**.
20. c,
21. d,
22. b,
23. Železo je schopno vytěsnit z roztoku pouze ušlechtlejší kov, tedy kov s vyšším elektroodovým potenciálem. $E^0(Fe^{2+}/Fe) < E^0(Pb^{2+}/Pb)$, $E^0(Fe^{2+}/Fe) < E^0(Sn^{2+}/Sn)$
Správné odpovědi: a) a d).
24. Oxidační činidlo: **K₂Cr₂O₇**
 Redukční činidlo: **NO₂**

11. Elektrochemie



Studijní cíle:



- Definovat elektrochemické procesy.
- Osvojit si princip činnosti galvanických článků, umět jej vysvětlit na konkrétních příkladech .
- Znat typy galvanických článků a být schopen je charakterizovat.
- Vědět, co je to elektrolyza a jaké děje probíhají na jednotlivých elektrodách.
- Znat Faradayovy zákony elektrolyzy, umět je aplikovat na řešení jednoduchých úloh.
- Osvojit si princip elektrochemické koroze kovů.



Výklad



11.1. Elektrochemické procesy

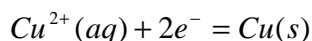
- Jedná se o **redoxní děje**, při kterých se mění v průběhu chemické reakce část energie reakční soustavy na energii elektrickou, nebo naopak dodáním elektrické energie je vyvolán průběh chemické reakce.
- Přeměna části energie, uvolněné chemickou reakcí, na energii elektrickou je uskutečňována v **galvanických člancích**.
- Přeměna elektrické energie na energii chemické reakce se uskutečňuje při **elektrolýze**.
- Pro děje probíhající při elektrolyze nebo v galvanických člancích je charakteristické, že rozdělení redoxní reakce na oxidaci a redukci u nich není formální, ale skutečné. Oba dílčí redoxní děje probíhají na elektrodách.
- Na **katodě** dochází pouze k redukci reaktantů, na **anodě** probíhá pouze oxidační děj.

11.2. Galvanické články

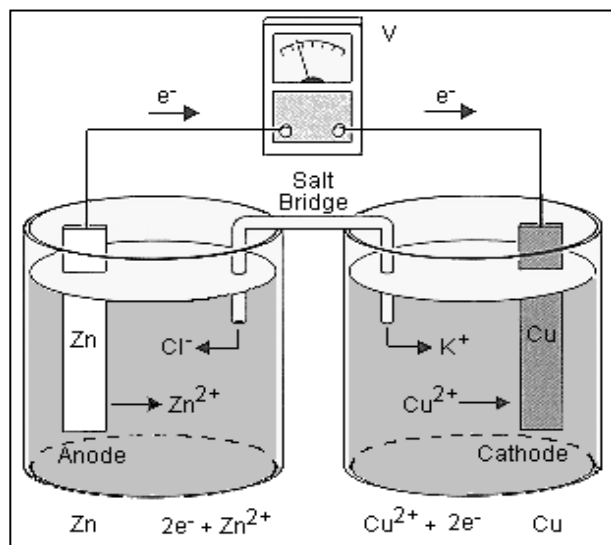
- Vznikají vodivým spojením dvou elektrod prostřednictvím elektrolytu.
- V technické praxi slouží jako **elektrochemické zdroje elektrického napětí**.

Daniellův galvanický článek - je složen ze zinkové a měděné elektrody.

- Měděná elektroda má vyšší elektrodový potenciál ($E^0 = 0,344\text{V}$) - je **kladnou** elektrodou. Tvoří ji měď ponořená do roztoku CuSO_4 . Probíhá na ní **redukční děj**:

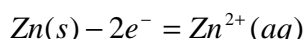


Obr. 11-1. Schéma Daniellova článku - elektrolyty odděleny solným můstkem (KCl).



Pozn.: Solný můstek umožňuje vodivé spojení elektrolytů bez jejich vzájemného smísení.

- Zinková elektroda - tvořena zinkem ponořeným do roztoku $ZnSO_4$. Má nižší elektrodový potenciál ($E^0 = -0,763V$) - je **zápornou** elektrodou. Probíhá na ní **oxidační děj**:

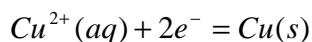


- **Výsledný redoxní děj:** $Zn(s) + Cu^{2+}(aq) = Zn^{2+}(aq) + Cu(s)$
- Elektrolyty $ZnSO_4$ a $CuSO_4$ jsou odděleny **diafragmou** - porézní stěnou, která zabraňuje jejich smísení, ale umožňuje vodivé spojení.
- Elektromotorické napětí článku - napětí nezatíženého článku.
- Je rovno rozdílu potenciálů kladné a záporné elektrody, konkrétně pro Daniellův článek:

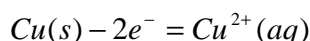
$$E_e = E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn}$$

Koncentrační článek - vzniká, ponoříme-li dvě stejné elektrody (např. měděné) do dvou různě koncentrovaných roztoků obsahujících ionty Cu^{2+} .

- Kladná elektroda - měď ponořená do koncentrovaného roztoku $CuSO_4$ (koncentrace c_1), probíhá zde **redukční děj**.



- Záporná elektroda - měď ponořená do zředěného roztoku $CuSO_4$ (koncentrace c_2), probíhá zde **oxidační děj**.

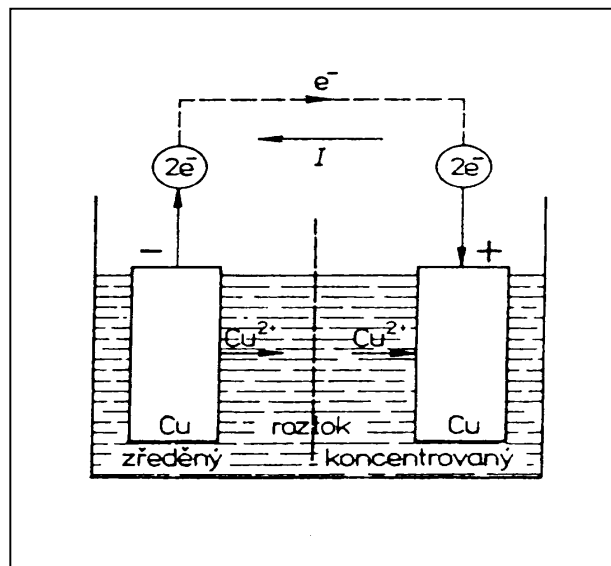


- Pro koncentrace roztoků elektrolytu $CuSO_4$ v tomto případě platí: $c_1 > c_2$.

- Elektromotorické napětí článku:

$$E_e = E_{\text{Cu}^{2+}(c_1)/\text{Cu}} - E_{\text{Cu}^{2+}(c_2)/\text{Cu}}$$

Obr. 11-2. Schéma koncentračního galvanického článku



11.2.1. Typy galvanických článků

- Z hlediska technického provedení se galvanické články dělí na *primární*, *sekundární* a *palivové*.

Primární články - galvanické články sestavené pouze pro jeden pracovní cyklus

- Elektroaktivní látky jsou do nich dodány již při jejich výrobě. Při vybití článku jsou tyto látky spotřebovávány nevratnou elektrochemickou reakcí.

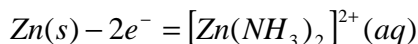
Obr. 11-3. Různé typy suchých baterií - primárních článků



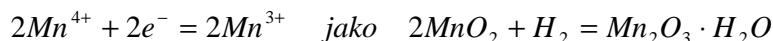
Příklad:

Leclanchéův článek (suchý článek)

- **Záporná elektroda** - zinkový obal článku zevnitř pokrytý zinkovým amalgámem. Probíhá zde oxidační děj podle rovnice:



- **Kladná elektroda** - grafitová tyčinka pokrytá vrstvou MnO_2 . MnO_2 plní funkci **depolarizátoru** - odstraňuje polarizační účinky vodíku, který se vylučuje na uhlíkové elektrodě a působí jako izolant. Probíhá zde **redukční děj** podle rovnice:



- Výsledná redoxní reakce při vybíjení článku:



- **Elektrolyt** - pasta složená ze zahuštěných roztoků NH_4Cl a ZnCl_2 .

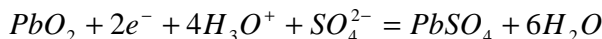
Sekundární články (akumulátory) - galvanické články sestavené pro mnohonásobné opakování pracovních cyklů.

- Elektroaktivní látky se v akumulátorech tvoří elektrolyzou při jejich nabíjení.
- Při vybíjení článků jsou elektroaktivní látky opět spotřebovávány.

Příklad:

Olověný akumulátor

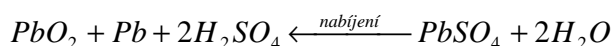
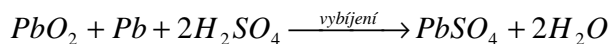
- **Kladná elektroda** - olověná deska pokrytá vrstvičkou PbO_2 . Probíhá zde **redukční děj** podle rovnice:



- **Záporná elektroda** - olověná deska, probíhá zde **oxidační děj**.



- Výsledná redoxní reakce:



Obr.11-4 Různé druhy olověných akumulátorů.

- **Elektrolyt** - zředěná H_2SO_4 o hustotě $1,28 \text{ g/cm}^3$.
- Napětí jednoho článku olověného akumulátoru je zhruba 2V. Články se spojují do baterií o výsledném napětí 4, 6, 12 nebo 24V.

Palivové články - mají charakter kontinuálního chemického reaktoru.

- Elektroaktivní látky jsou do článku přiváděny nepřetržitě během jeho provozu.
- Účinnost palivových článků je téměř dvojnásobná oproti účinnosti tepelných elektráren

Příklad:

Kyslíko-vodíkový článek

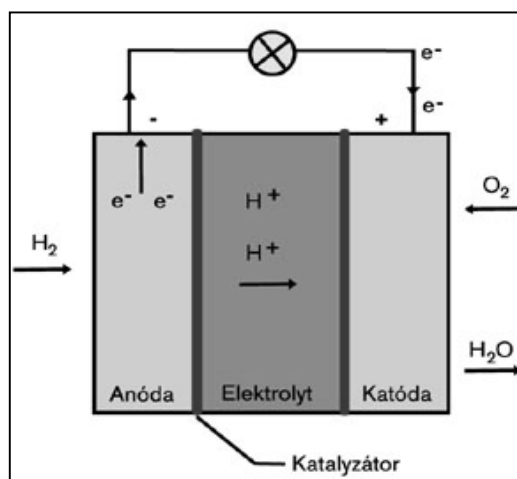
- **Elektrody** - zhotoveny z porézního grafitu s obsahem práškového niklu. Probíhají na nich následující reakce:

Záporná elektroda - probíhá oxidační děj: $2H_2(g) + 4OH^-(aq) = 4H_2O + 4e^-$

Kladná elektroda - probíhá redukční děj: $O_2(g) + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-(aq)$

- Výsledná redoxní reakce: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

- **Elektrolyt** - vodný roztok KOH.
- Napětí článku je asi 1,23V.



Obr.11-5. Schéma palivového kyslíko-vodíkového článku.

11.3. Elektrolýza

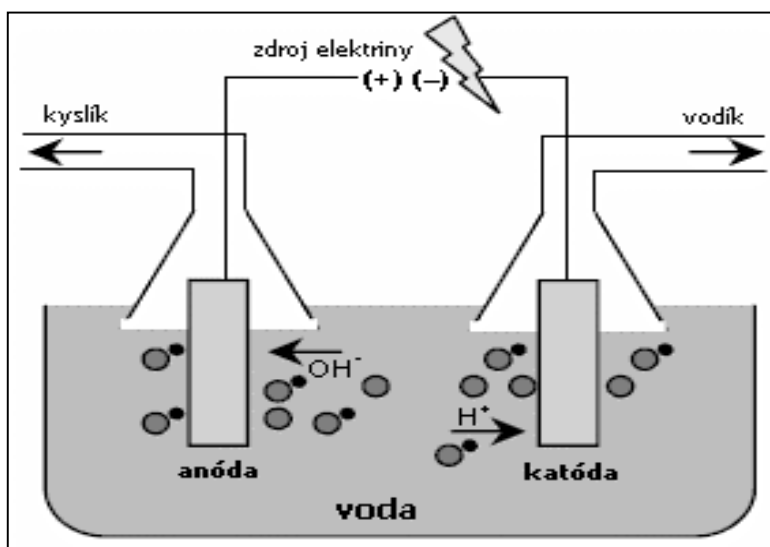
- Elektrochemický proces, při němž dochází v roztoku k chemickým přeměnám působením stejnosměrného napětí přiváděného z vnějšího zdroje.
- Probíhá v zařízení zvaném **elektrolyzér**.
- **Elektrolyzér** tvoří nádoba s elektrolytem, do něhož jsou ponořeny dvě elektrody - **katoda** a **anoda**.
- **Katoda** - elektroda připojená k zápornému pólu zdroje. Vyznačuje se přebytkem elektronů, které při styku s elektrolytem předává iontům - probíhá na ní **katodická redukce**.
- Na katodě dochází při elektrolýze k vylučování kovu nebo vodíku v závislosti na typu elektrolytu.
- **Anoda** - elektroda připojená ke kladnému pólu zdroje. Vyznačuje se deficitem elektronů, které při styku s elektrolytem odebírá iontům - probíhá na ní **anodická oxidace**.
- Produkty elektrolýzy mohou sekundárně reagovat s dalšími látkami přítomnými v roztoku nebo s materiálem elektrod.

Příklad:

A) Elektrolýza vody - slouží k výrobě velmi čistého H_2 .

- Katodická reakce (redukce): $2H_3O^+ + 2e^- = 2H_2O + H_2(g)$
- Anodická reakce (oxidace): $4OH^- - 4e^- = 2H_2O_2 = 2H_2O + O_2(g)$
- Výsledná redoxní reakce: $2H_2O = 2H_2(g) + O_2(g)$

Obr. 11-6. Pracovní schéma elektrolýzy vody



B) Elektrolýza vodného roztoku NaCl - slouží k výrobě H_2 , Cl_2 a NaOH.

- Katodická reakce (redukce): $2H_3O^+ + 2e^- = H_2(g) + 2H_2O$

Pozn.: Ionty H^+ respektive H_3O^+ , které vznikají disociací vody, se redukují snadněji než ionty Na^+ . Ty zůstávají v roztoku beze změny.

- Anodická reakce (oxidace): $2Cl^- - 2e^- = Cl_2(g)$
- Výsledná redoxní reakce: $2NaCl(aq) + 2H_2O = 2NaOH(aq) + H_2(g) + Cl_2(g)$

C) Elektrolýza taveniny NaCl - slouží k výrobě Na a Cl₂.

- Katodická reakce (redukce): $2Na^+ + 2e^- = 2Na$
- Anodická reakce (oxidace): $2Cl^- - 2e^- = Cl_2$
- Výsledná redoxní reakce: $2NaCl = 2Na + Cl_2$

11.3.1. Faradayovy zákony elektrolýzy

- Kvantitativně popisují elektrochemické děje probíhající na elektrodách při elektrolýze.

1. Faradayův zákon: *Hmotnost látky m , která se vyloučí z elektrolytu na elektrodě, je úměrná velikosti náboje Q , prošlého elektrolytem při elektrolýze.*

$$m = AQ = AI\Delta t$$

- I je stejnosměrný proud protékající elektrolytem po dobu Δt .
- Konstanta úměrnosti A je **elektrochemický ekvivalent** příslušné látky. Pro různé látky se elektrochemické ekvivalenty liší.

2. Faradayův zákon: *Elektrochemický ekvivalent prvku je přímo úměrný molární hmotnosti prvku M a nepřímo úměrný počtu jeho vyměněných nábojů v .*

$$A = \frac{M}{Fv}$$

- F je Faradayova konstanta ($F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$),

11.3.2. Využití elektrolýzy

- **Výroba kovů** – neušlechtilé kovy se získávají elektrolýzou roztavených solí nebo oxidů, ušlechtilé kovy pak elektrolýzou vodných roztoků jejich solí.

Příklad: Elektrolyticky se vyrábějí Na, Ca, Mg, Al.

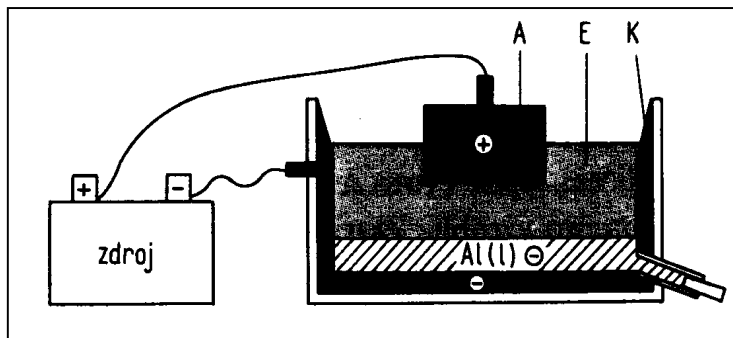
- **Rafinace (čištění) kovů**, které byly vyrobeny jinak než elektrolýticky.

Příklad: Cu, Ni

- **Galvanické pokovování** - kovový předmět, umístěný v lázni jako katoda, se pokrývá ochrannou vrstvou vyloučeného ušlechtilějšího kovu.

Příklad: galvanické pochromování a poniklování ocelí

Obr. 11-7. Elektrolyzátor na výrobu Al (A-anoda, K-katoda, E-elektrolyt Al_2O_3 a $Na_3[AlF_6]$).



11.3.3. Elektrochemická koroze kovů

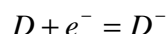
- Uplatňuje se při vzájemném působení kovů a elektrolytů, a to jak vodných roztoků, tak tavenin.
- Je výslednicí dvou dílčích reakcí - *anodové* a *katodové*.

Anodová reakce - oxidace, je charakterizována přechodem kovu M do roztoku ve formě kationtů M^+ .

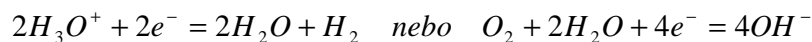


- Místa na povrchu kovu, kde probíhá rozpouštění kovu se označují jako *anodové oblasti*.
- Vznikající elektron odčerpává katodová reakce v blízkém okolí.

Katodová reakce - redukční děj (depolarizace), při němž se látka D schopná přibírat elektrony (depolarizátor) slučuje s elektronem.



- Depolarizátorem mohou být ionty H_3O^+ nebo vzdušný O_2 .

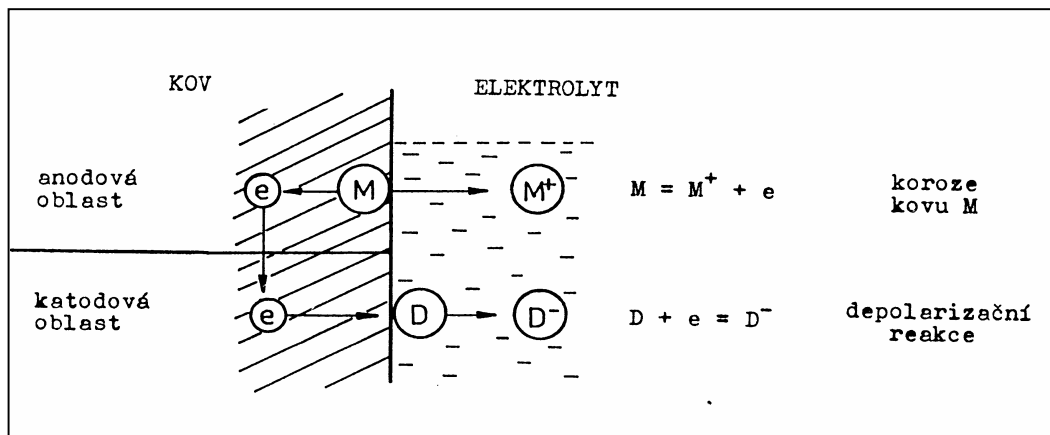


- Místa, kde probíhá depolarizace, se označují jako *katodové oblasti*.
- Při styku kovu s elektrolytem začne mezi anodovými a katodovými oblastmi protékat tzv. *korozní proud*. Ten je podstatou celého procesu elektrochemické koroze.

Příčina elektrochemické koroze - skutečnost, že vyrobené kovy nejsou čisté.

- Kovy obsahují příměsi (legury), nečistoty, jejich kovové mřížky jsou často narušeny mechanickým nebo tepelným zpracováním - vznikají místa s rozdílnými elektrodoovými potenciály.
- Jsou-li tato místa na povrchu kovu ve styku s elektrolytem, tvoří se stovky až tisíce tzv. *lokálních galvanických mikročlánků*, které způsobují lokální rozpouštění - oxidaci - kovu, tedy jeho korozi.

Obr. 11-8. Schématické znázornění elektrochemické koroze kovů



Shrnutí



Elektrochemie se zabývá oxidačně-redukčními ději spojenými s přenosem elektronů na elektrodách. Při těchto dějích probíhají oxidační a redukční reakce odděleně. V důsledku toho dochází buď k přeměně chemické energie na elektrickou (galvanický článek), nebo naopak dodáním elektrické energie se vyvolá chemická reakce (elektrolýza).

Galvanický článek vzniká vodivým spojením dvou elektrod prostřednictvím elektrolytu. Vodivé spojení bývá realizováno buď polopropustnou membránou, nebo solným můstkem. Elektroda s vyšším potenciálem se označuje jako kladná, elektroda s nižším potenciálem je zápornou elektrodou. Na záporné elektrodě probíhá vždy oxidační děj, na kladné elektrodě děj redukční. Rozdíl potenciálů obou elektrod v galvanickém článku se nazývá elektromotorické napětí. Galvanické články se v technické praxi využívají jako elektrochemické zdroje elektrického napětí. Podle provedení se dělí na primární, sekundární a palivové. S největší účinností pracují palivové články.

Elektrolýza je proces, při kterém dochází v roztoku nebo tavenině k chemickým přeměnám působením stejnosměrného napětí z vnějšího zdroje. Elektroda připojená k zápornému pólu zdroje se označuje jako katoda, je na ní vždy přebytek elektronů. Elektroda připojená ke kladnému pólu zdroje je anoda a vyznačuje se nedostatkem elektronů. Připojením vnějšího napětí probíhá na katodě redukční děj, na anodě pak děj oxidační. Kvantitativně popisují elektrochemické děje probíhající na elektrodách Faradayovy zákony elektrolýzy. Elektrolýza slouží především k výrobě a rafinaci kovů a ochraně kovů proti korozi.

Podobné reakce, jaké probíhají na elektrodách v galvanických článcích, se uplatňují v mikroskopickém měřítku i při elektrochemické korozi kovů. Její příčinou jsou nečistoty, obsažené v kovech.



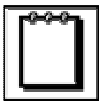
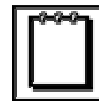
Otázky k opakování



- Na kladné elektrodě galvanického článku probíhá:**
 - vždy oxidační děj,
 - vždy redukční děj,
 - oxidační i redukční děj, záleží na hodnotě elektrodového potenciálu,
 - žádný z uvedených dějů.
- Vyberte správné tvrzení. Elektromotorické napětí galvanického článku je:**
 - rovno rozdílu potenciálů obou elektrod v bezproudém stavu,
 - rovno součtu potenciálů obou elektrod v bezproudém stavu,
 - napětí změřené na svorkách zatíženého článku,
 - vždy menší než jeho svorkové napětí.
- Napište rovnici reakce, která probíhá při elektrolýze taveniny MgCl_2 na katodě.**
- Napište rovnici reakce, která probíhá na anodě při elektrolýze vody.**
- Kolik mědi se vyloučí při elektrolýze z roztoku CuSO_4 za 24 hodin proudem 10A. Elektrochemický ekvivalent mědi (kationtu Cu^{2+}) je $A = 0,329 \cdot 10^{-6} \text{ kg C}^{-1}$.**
- Při elektrolýze probíhá:**
 - na katodě oxidace,
 - na anodě redukce,
 - na katodě oxidace a současně na anodě redukce,
 - na katodě redukce a současně na anodě oxidace.
- Elektrolýzou taveniny NaCl se může vyrábět:**
 - sodík,
 - chlorid,
 - kuchyňská sůl,
 - nelze provést.
- Při elektrolýze vodného roztoku NaCl se na katodě vylučuje:**
 - chlor,
 - kation sodný,
 - vodík,
 - anion chloridový.
- Stanovte elektromotorické napětí článku, v němž probíhá tato výsledná reakce:**

$$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{I}^- = 2\text{Cl}^- + \text{I}_2 (\text{s})$$

Kladná elektroda:	$\text{Cl}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	$E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,36\text{V}$
Záporná elektroda:	$2\text{I}^- = \text{I}_2 (\text{s}) + 2\text{e}^-$	$E_{\text{I}_2/2\text{I}^-}^0 = 0,53\text{V}$
- Napište výslednou rovnici reakce, která je zdrojem elektromotorického napětí koncentračního galvanického článku. Obě jeho elektrody jsou tvořeny zinkem ponořeným do roztoku ZnCl_2 o koncentracích c_1 a c_2 , kde $c_2 > c_1$. Kdy tato reakce končí?**

**Poznámka**

Více příkladů na problematiku elektrolýzy a galvanických článků naleznete ve skriptu: **Příklady z chemie**, J. Tržil, J. Ullrych, V. Slovák, Ostrava 1994 a novější vydání, str. 138 – 148.

**Řešení**

1. b,
2. a,
3. Na katodě probíhá redukční děj, při kterém dochází k vylučování kovu podle rovnice:

$$Mg^{2+} + 2e^{-} = Mg$$
4. Na anodě probíhá oxidační děj, při kterém dochází k vylučování kyslíku na elektrodě.

$$4OH^{-} - 4e^{-} = 2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$$
5. Podle 1. Faradayova zákona je $m = A \cdot I \cdot \Delta t$. Dosazením příslušných hodnot do tohoto vztahu dostaneme: $m = 0,329 \cdot 10^{-6} \text{ kg C}^{-1} \cdot 10 \text{ A} \cdot 86400 \text{ s} = \mathbf{0,284 \text{ kg}}$.
6. d,
7. a,
8. c,
9. $E = E_{+} - E_{-} = 1,36 \text{ V} - 0,53 \text{ V} = \mathbf{0,83 \text{ V}}$.
10. Rovnice výsledné reakce má tvar: $\mathbf{ZnCl_2 (c_2) \rightarrow ZnCl_2 (c_1)}$. Reakce probíhá do vyrovnání obou koncentrací.

Obsah

	str.
Předmluva.....	3
1. Úvod do studia chemie.....	4
1.1. Obsah chemie.....	4
1.2. Základní chemické discipliny.....	4
1.3. Další chemické discipliny.....	5
1.3.1. Aplikované disciplíny.....	5
1.3.2. Disciplíny hraničící s jinými vědními obory.....	5
2. Struktura látek.....	6
2.1. Hmota a její formy.....	6
2.2. Stavba látek a jejich klasifikace.....	8
2.2.1. Elementární částice.....	9
2.2.2. Mikročástice.....	10
2.2.3. Čisté látky.....	11
2.2.4. Složené látkové soustavy.....	12
2.2.5. Klasifikace látek podle počtu složek a fází.....	12
2.3. Základní chemické pojmy.....	14
2.3.1. Pojmy vztahované k velikosti látkového systému.....	14
2.3.2. Pojmy týkající se složení látkových soustav.....	15
3. Stavba atomu.....	19
3.1. Struktura atomu.....	19
3.2. Atomové jádro.....	20
3.2.1. Vazebná energie atomového jádra.....	21
3.3. Jaderné reakce.....	22
3.3.1. Reakce mononukleární.....	23
3.3.2. Binukleární reakce.....	27
3.4. Elektronový obal.....	29
3.4.1. Základní teze kvantové mechaniky.....	29
3.4.2. Kvantově mechanický model atomu.....	30
3.4.3. Kvantová čísla.....	30
3.4.4. Pravidla pro zaplňování orbitalů elektrony.....	31
4. Chemická vazba.....	35
4.1. Kovalentní vazba.....	35
4.1.1. Typy kovalentní vazby.....	36
4.1.2. Polarita kovalentní vazby.....	37

4.2. Koordinačně kovalentní vazba.....	38
4.3. Kovová vazba.....	38
4.4. Parametry chemické vazby.....	39
4.5. Mezimolekulové přitažlivé síly.....	39
4.5.1. Van der Waalsovy síly.....	39
4.5.2. Vodíková vazba.....	40
5. Periodická soustava prvků.....	43
5.1. Periodický zákon.....	43
5.2. Periodická soustava.....	43
5.2.1. Klasifikace prvků podle elektronové konfigurace.....	45
5.3. Periodicita vlastností prvků.....	46
5.3.1. Ionizační energie a elektronegativita.....	46
5.3.2. Kovový a nekovový charakter prvků.....	47
5.3.3. Oxidační čísla prvků ve sloučeninách.....	47
5.3.4. Acidobazický charakter oxidů.....	48
6. Skupenské stavy látek.....	51
6.1. Charakteristika skupenských stavů.....	51
6.2. Skupenské přeměny.....	52
6.2.1. Fázový diagram jednosložkové soustavy.....	52
6.3. Plazma.....	54
6.4. Plynné skupenství.....	55
6.4.1. Ideální plyn.....	55
6.4.2. Zákony ideálních plynů.....	55
6.4.3. Stavová rovnice ideálního plynu.....	57
6.4.4. Reálné plyny.....	57
6.4.5. Van der Waalsova stavová rovnice reálného plynu.....	58
6.5. Kapalné skupenství.....	58
6.5.1. Tlak páry nad kapalinou.....	58
6.5.2. Amorfní látky.....	59
6.6. Tuhé skupenství.....	59
6.6.1. Krystalografické soustavy.....	59
6.6.2. Jevy spjaté s krystalovou strukturou.....	62
7. Disperzní soustavy.....	66
7.1. Základní pojmy a klasifikace disperzních soustav.....	66
7.2. Právě roztoky.....	67
7.2.1. Ideální roztok.....	70
7.2.2. Raoultův zákon.....	71
7.2.3. Neideální roztoky.....	71
7.2.4. Nejdůležitější typy roztoků.....	71
8. Chemické reakce.....	75

8.1. Charakteristika chemických reakcí.....	75
8.2. Klasifikace chemických reakcí.....	76
8.2.1. Klasifikace chemických reakcí podle vnějších změn.....	77
8.2.2. Klasifikace chemických reakcí podle počtu fází.....	77
8.2.3. Klasifikace chemických reakcí podle přenášených částic.....	77
8.3. Energetika chemických reakcí.....	79
8.3.1. Vnitřní energie soustavy.....	80
8.3.2. Reakční teplo.....	80
8.3.3. Termochemické zákony.....	81
8.3.4. Výpočty reakčního tepla.....	82
8.4. Chemická kinetika.....	84
8.4.1. Reakční rychlost.....	85
8.4.2. Teorie chemické kinetiky.....	85
8.4.3. Faktory ovlivňující rychlost chemické reakce.....	86
9. Chemická rovnováha.....	91
9.1. Charakteristika chemické rovnováhy.....	91
9.2. Rovnovážná konstanta reakce.....	91
9.2.1. Heterogenní chemická rovnováha.....	93
9.2.2. Využití rovnovážných konstant.....	94
9.2.3. Faktory ovlivňující chemickou rovnováhu.....	94
10. Iontové rovnováhy.....	100
10.1. Elektrolytická disociace látek.....	100
10.2. Protolytické rovnováhy.....	102
10.2.1. Disociace kyselin a zásad.....	103
10.2.2. Disociace vody a pH.....	104
10.2.3. Neutralizace, hydrolyza solí.....	105
10.2.4. Další typy protolytických reakcí.....	106
10.3. Srážecí rovnováhy.....	106
10.4. Oxidačně-redukční rovnováhy.....	109
10.4.1. Standardní elektrodový potenciál.....	111
10.4.2. Elektrochemická řada napětí kovů.....	112
11. Elektrochemie.....	116
11.1. Elektrochemické procesy.....	116
11.2. Galvanické články.....	116
11.2.1. Typy galvanických článků.....	118
11.3. Elektrolýza.....	120
11.3.1. Faradayovy zákony elektrolýzy.....	122
11.3.2. Využití elektrolýzy.....	122
11.3.3. Elektrochemická koroze kovů.....	123