

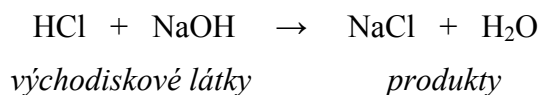
CHÉMIA PRE BIOLÓGOV – ŠTUDIJNÝ TEXT

Mária Linkešová, Ivona Paveleková

CHÉMIA AKO PRÍRODNÁ VEDA

Chémia je prírodná veda, ktorá študuje štruktúru atómov, molekúl a látok z nich utvorených, sleduje ich vlastnosti a správanie sa pri chemických reakciách.

Chemická reakcia je dej, pri ktorom východiskové látky zanikajú (rušia sa chemické väzby v molekulách východiskových látok) a vznikajú nové látky – produkty reakcie (vznikajú nové chemické väzby a nové molekuly produktov reakcie).



V zásade môžeme rozdeliť chémiu na dve veľké základné disciplíny – anorganickú chémiu a organickú chémiu. *Anorganická chémia* sa zaoberá štúdiom látok zložených prakticky zo všetkých prvkov nachádzajúcich sa v prírode (patrí sem niekoľko stotisíc zlúčenín) s výnimkou väčšiny zlúčenín uhlíka. *Organická chémia* sa zaoberá štúdiom prevažnej väčšiny zlúčenín uhlíka (viac ako 25 miliónov zlúčenín).

Okrem tohto základného delenia počas vývoja chémie ako vednej disciplíny sa z nej vyčlenili ďalšie interdisciplinárne odbory a aplikované disciplíny, ako napr. analytická chémia, fyzikálna chémia, chemická fyzika, biochémia, molekulová biológia, makromolekulová chémia, chemická technológia, chemické inžinierstvo, geochémia, agrochémia atď.

Okrem teoretických disciplín, ktoré sa zaoberajú chémiou ako vedou, uplatňujú sa teoretické chemické poznatky aj v chemickej výrobe, bez produktov ktorej si už dnes nevieme predstaviť život.

LÁTKA

Látky možno klasifikovať podľa viacerých kritérií. Napr. podľa skupenstva delíme látky na:

- *tuhé* (solidus – s),
- *kvapalné* (liquidus – l),
- *plynné* (gaseus – g).

Pri vysokých teplotách (nad 10^6 °C) alebo v silnom elektrickom poli môže existovať ešte jedno skupenstvo – *plazma*, v ktorej môžu vedľa seba nezávisle existovať atómové jadrá a elektróny, pričom celá sústava je navonok elektroneutrálna.

Podľa inej klasifikácie delíme látky na:

- *prírodné* (nachádzajú sa v prírode – minerály, rudy, rastlinné a živočíšne produkty),
- *syntetické* (vyrábajú sa v chemickom priemysle alebo vo výskumných laboratóriách).

Všetky látky nachádzajúce sa v určitom priestore ohraničenom skutočným alebo mysleným rozhraním označujeme ako *sústavu*.

Sústava môže byť:

- *homogénna (rovnorodá)* – látka má v celej sústave rovnaké alebo plynulo sa meniace vlastnosti, napr. čistá voda, roztok NaCl a pod.,
- *heterogénna (rôznorodá)* – sústava nemá vo všetkých miestach rovnaké vlastnosti, napr. železo vo vode – železo a voda sú navzájom oddelené hraničnou plochou, na ktorej sa výrazne menia vlastnosti látok.

Homogénna časť heterogénnej sústavy sa nazýva *fáza*. Hraničná plocha oddeľujúca jednotlivé fázy sa nazýva *fázové rozhranie*.

Ak je v sústave iba jedna látka (voda, NaCl, O₂), t. j. všetky častice – atómy alebo molekuly sú rovnaké, hovoríme o *chemicky čistej látke* alebo o *chemickom indivíduu*.

Ak je v sústave viacero rôznych látok (voda + NaCl), t. j. rozdielne atómy alebo molekuly, sústava sa nazýva *zmes*. Zmes môže byť *homogénna* (soľ vo vode), *heterogénna* (piesok vo vode) a *koloidná* (vaječný bielok vo vode). Toto delenie je podmienené veľkosťou rozptýlených častíc.

zmes	homogénna	koloidná	heterogénna
veľkosť rozptýlených častíc	menej ako 10^{-9} m	10^{-7} až 10^{-9} m	viac ako 10^{-7} m

Základné charakteristiky látok

Z chemického hľadiska za najmenšiu časticu látky považujeme *atóm*, ktorý charakterizuje:

- *atómové (protónové) číslo Z* – udáva počet protónov v jadre atómu a súčasne udáva poradové číslo prvku v periodickej sústave prvkov; píše sa vľavo dolu pred značku prvku (${}_8\text{O}$),
- *nukleónové (hmotnostné) číslo A* – udáva počet nukleónov (protónov a neutrónov) v jadre, a tým aj relatívnu hmotnosť atómu, zapisuje sa vľavo hore (^{16}O).

Spojením dvoch alebo viacerých atómov (rovnakých alebo rôznych) chemickou väzbou vzniká *molekula*. Väčšina látok je tvorená molekulami.

Chemicky čisté látky (chemické indivíduá) môžeme rozdeliť do dvoch veľkých skupín:

- *prvky* – látky zložené iba z jedného druhu atómov, t. j. z atómov s rovnakým atómovým číslom (napr. železo – Fe, kyslík – O_2 , diamant – C, síra – S_8),
- *zlúčeniny* – látky tvorené rovnakými molekulami, ktoré vznikli zlúčením atómov rôznych prvkov (voda – H_2O , oxid uhličitý – CO_2 , glukóza – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

Látka, ktorá je zložená z atómov s rovnakým atómovým a nukleónovým číslom, sa nazýva *nuklid* (napr. súbor atómov $^{16}_8\text{O}$). Nuklidy s rovnakým atómovým, ale rôznym nukleónovým číslom sú *izotopy* toho istého prvku ($^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{18}_8\text{O}$).

Významnou charakteristikou látok je hmotnosť atómov a molekúl, z ktorých sa látky skladajú. Hmotnosť týchto častíc je však veľmi malá (rádovo 10^{-25} až 10^{-27} kg) a práca s takýmito hodnotami by bola veľmi nepraktická, preto sa zaviedlo vyjadrovanie hmotnosti týchto častíc pomocou tzv. *atómovej hmotnostnej jednotky u*. Táto jednotka je definovaná ako 1/12 hmotnosti nuklidu uhlíka ^{12}C :

$$\frac{m(^{12}\text{C})}{12} = \frac{1,99267 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{12} = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1 \text{ u}$$

Príklad:

Hmotnosť atómu vodíka nuklidu $^1\text{H} = 1,67355 \cdot 10^{-27}$ kg, vyjadrená pomocou atómovej hmotnostnej jednotky je:

$$m(^1\text{H}) = \frac{1,67355 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} = 1,00782 \text{ u} \quad (\text{bezrozmerné číslo})$$

Takéto vyjadrenie hmotnosti atómu sa nazýva **relatívna atómová hmotnosť** A_r . Udáva, koľkokrát je hmotnosť daného atómu X väčšia ako u:

$$A_r(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{m(\text{u})}$$

Príklad:

Relatívna atómová hmotnosť vodíka:

$$A_r({}^1\text{H}) = \frac{1,67355 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}{1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} = 1,00782$$

Podobne je definovaná aj *relatívna molekulová hmotnosť* M_r pre molekulu Y:

$$M_r(\text{Y}) = \frac{m(\text{Y})}{m(\text{u})}$$

Látkové množstvo

V chémii je často potrebné poznať počet častíc (atómov alebo molekúl) v nejakom súbore. Už sme povedali, že je veľmi ťažké pracovať s týmito časticami vzhľadom na ich veľkosť, resp. hmotnosť, pretože v určitom súbore ich bude obrovské množstvo, keďže sú veľmi malé. Na vyjadrenie *množstva častíc* v látke sa zaviedla veličina *látkové množstvo* n , ktorej jednotka je 1 mol.

Jeden mól je také množstvo látky, v ktorom je rovnaký počet základných jednotiek (atómov, molekúl, iónov, elektrónov, ...), koľko je atómov v 12 g nuklidu uhlíka ${}^{12}\text{C}$.

Počet častíc v 12 g nuklidu uhlíka je známy, je to $6,022 \cdot 10^{23}$ atómov. Toto číslo sa nazýva Avogadrova konštanta N_A (t. j. $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Súčin skutočnej hmotnosti jednej častice látky A a Avogadrovej konštanty je hmotnosť jedného mólu látky A, ktorú označujeme $M(\text{A})$:

$$M(\text{A}) = n(\text{A}) \cdot N_A$$

Potom platí:

$$m(\text{A}) = M(\text{A}) \cdot n(\text{A})$$

Velichina $M(\text{A})$ sa nazýva *mólová hmotnosť*. *Mólová hmotnosť je hmotnosť jedného mólu látky A*. Jej jednotkou je $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, resp. $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ a medzi látkovým množstvom, mólovou hmotnosťou a hmotnosťou látky je vzťah:

$$M(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{n(\text{A})}$$

Mólová hmotnosť je pre každú látku (prvok, zlúčeninu, ...) charakteristická veličina, ktorej hodnotu môžeme nájsť pre mnohé látky v chemických tabuľkách.

Hmotnosť vieme v praxi odmerať pomocou váh (odvážiť), dĺžku vieme odmerať pomocou metra, ale látkové množstvo nevieme zistiť pomocou žiadneho meracieho zariadenia alebo prístroja. Dá sa to urobiť iba nepriamo, a to práve výpočtom pomocou predchádzajúceho vzťahu na základe známej hmotnosti látky a jej mólovej hmotnosti.

CHEMICKÉ NÁZVOSLOVIE

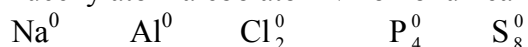
Chemické názvoslovie je nevyhnutné pre štúdium chémie na jednotné dorozumenie sa chemikov na celom svete.

Označovanie chemických prvkov symbolmi zaviedol začiatkom 19. storočia švédsky chemik J. J. Berzelius. Značky prvkov sú utvorené *veľkým začiatočným písmenom* ich latinského názvu a niekedy sa pridáva aj ďalšie malé písmeno z názvu (O: oxygénium – kyslík, Fe: ferrum – železo). Počet atómov prvku vo viacatómovej molekule sa označuje indexom vpravo dolu (O_2 , P_4 , S_8).

Chemické zlúčeniny sa označujú *vzorcami* a príslušnými *názvami*. Pre odvodenie správneho názvu anorganickej zlúčeniny je potrebné správne určiť tzv. *oxidačné číslo atómu prvku*. Oxidačné číslo atómu prvku sa vypočíta ako násobok *elementárneho náboja* (elementárny náboj je najmenší možný náboj a rovná sa $1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulombu). Napr. kation Na^+ , ktorý nesie *jeden* kladný elementárny náboj, má oxidačné číslo **1**. Kation vápnika Ca^{2+} nesie dva elementárne náboje, jeho oxidačné číslo je **2**. Hodnota oxidačného čísla môže byť aj záporná, keď má častica záporný elementárny náboj, napr. anión Cl^- (má oxidačné číslo **-1**) alebo môže byť aj **0**, a to u nezlúčených atómov.

Oxidačné číslo sa *označuje rímskou číslicou* a pre jeho určovanie platia nasledujúce pravidlá:

1. Nezlúčený atóm alebo atóm v homonukleárnej molekule má oxidačné číslo rovné nule:



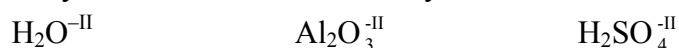
2. Oxidačné číslo jednoatómového iónu je zhodné s jeho nábojom:



3. Vzájomná väzba dvoch rovnakých navzájom viazaných atómov neprispieva k zmene oxidačného čísla:



4. Atóm kyslíka má v zlúčeninách vždy oxidačné číslo **-II** (okrem fluoridu kyslíka $O^{-II}F_2^{-I}$):



5. Atóm vodíka má v zlúčeninách oxidačné číslo **+I**, okrem hydridov kovov:



6. Súčet oxidačných čísel v molekule je rovný nule:

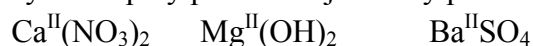


7. Viazanie liganda a centrálny atóm v koordinačnej zlúčenine koordinačnou väzbou nespôsobuje zmenu oxidačného čísla ani centrálnemu atómu, ani liganda.

8. Prvky 1. skupiny periodickej sústavy prvkov (alkalické kovy) majú vždy oxidačné číslo **+I**:



9. Prvky 2. skupiny periodickej sústavy prvkov majú vždy oxidačné číslo **+II**:



Pre väčšinu prvkov možno vysloviť pravidlo, že *maximálne kladné oxidačné číslo*, ktoré môže prvok dosiahnuť v zlúčenine, sa rovná počtu elektrónov na valenčnej vrstve jeho atómu. Je teda je totožné s číslom skupiny periodickej tabuľky, v ktorej sa daný prvok nachádza (pre prvky z 1. až 8. skupiny), resp. s číslom skupiny zmenšeným o 10 (pre prvky z 11. až 17. skupiny). Napr. mangán, ktorý sa nachádza v 7. skupine, má najčastejšie oxidačné čísla II, IV a maximálne VII.

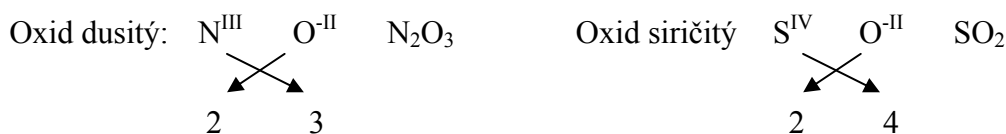
Maximálne záporné oxidačné číslo, ktoré môžu nadobudnúť prvky v zlúčenine, sa rovná rozdielu počtu valenčných elektrónov daného prvku mínus osem (teda číslo skupiny v tabuľke, resp. číslo skupiny zmenšené o 10). Napr. halogény majú maximálne záporné oxidačné číslo $-I$, lebo sú v 17. skupine a $(17 - 10) - 8 = -1$, podobne síra alebo kyslík majú maximálne záporné oxidačné číslo $-II$, lebo sú v 16. skupine. Toto pravidlo neplatí absolútne a existujú z neho výnimky.

V slovenskom názvosloví sa používajú na označovanie oxidačných čísel valenčné prípony:

oxidačné číslo	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
názvoslovná koncovka	-ný	-natý	-itý	-ičitý	-ečný -ičný	-ový	-istý	-ičelý

Názov väčšiny anorganických zlúčenín je dvojslovný a je tvorený podstatným menom a prídavným menom. Podstatné meno je odvodené od názvu a zloženia záporne nabitej (úplne alebo čiastočne) časti molekuly, ktorá sa vo vzorci nachádza na pravej strane, prídavné meno je utvorené od názvu kladne nabitej (úplne alebo čiastočne) časti molekuly, ktorá sa vo vzorci nachádza na ľavej strane.

Pre dvojprvkové (binárne) zlúčeniny má podstatné meno (utvorené z názvu prvku s vyššou elektronegativitou) koncovku *-id*, napr. oxid, halogenid, hydroxid. Prídavné meno (utvorené z názvu prvku s nižšou elektronegativitou) má valenčnú príponu podľa oxidačného čísla, napr. sod-ný, vápe-natý (prípona *-ík*, ktorú majú niektoré slovenské názvy prvkov, sa odťaha). V slovenčine sa dodržiava poradie: podstatné meno a za ním prídavné meno, napr. chlorid sodný.



Chemické vzorce

Význam chemických vzorcov spočíva v tom, že určujú danú látku, vyjadrujú jej časticové zloženie, pomerné zastúpenie častíc v molekule a umožňujú vypočítať látkové množstvo n a hmotnosť m látky. Rozlišujeme viacero druhov chemických vzorcov, podľa toho, čo popisujú.

Stechiometrické vzorce (empirické) – vyjadrujú základné zloženie zlúčeniny z prvkov, preto sa označujú aj ako sumárne vzorce. Ak sa zloženie určilo experimentálne, tieto vzorce sa nazývajú empirické.

Molekulové vzorce (sumárne, súhrnné) – vyjadrujú zloženie molekúl látky, t. j. presný počet atómov v molekule. Buď sú totožné so stechiometrickými vzorcami, alebo sú ich násobkami:

stechiometrický vzorec	molekulový vzorec
HO	H ₂ O ₂
NO ₂	N ₂ O ₄
P ₂ O ₅	P ₄ O ₁₀

Funkčné vzorce (racionálne) – líšia sa od stechiometrických tým, že vyjadrujú aj charakteristické atómové zoskupenia, tzv. funkčné skupiny, ktoré sa pre väčšiu prehľadnosť môžu uvádzať aj v zátvorkách:

stechiometrický vzorec	funkčný vzorec
H ₂ NO	NH ₄ NO ₂ dusitan amónny
CaH ₂ O ₂	Ca(OH) ₂ hydroxid vápenatý

Ak sú v zlúčenine prítomné aj molekuly kryštálovej vody, ich počet sa uvádza za vzorcom zlúčeniny oddelený bodkou:

CuSO ₄ .5H ₂ O	pentahydrát síranu meďnatého
CaSO ₄ .2H ₂ O	dihydrát síranu vápenatého

Štruktúrne vzorce (konštitučné) – udávajú poradie (štruktúru) atómov v molekule.



Štruktúrne elektrónové vzorce – sú to štruktúrne vzorce, ktoré ukazujú aj usporiadanie valenčných elektrónov a väzieb medzi jednotlivými atómami.



Geometrické (konfiguračné) vzorce – znázorňujú priestorové usporiadanie atómov v molekule alebo v ióne.



STAVBA ATÓMU

Už v 5. storočí pred n. l. grécki filozofi Leukippos a Demokritos vyslovili predstavu, že látky sa skladajú z maličkých, nezničiteľných a nedeliteľných častí – *atómov* (atomos – gr. nedeliteľný). Túto dlho zabudnutú atómovú teóriu oživil na konci 18. storočia anglický vedec J. Dalton. Sústredil sa na zisťovanie zákonitostí, ktorými sa riadi zlučovanie prvkov. Výsledky svojich výskumov uverejnil začiatkom 19. storočia a hlavné myšlienky jeho učenia možno zhrnúť do troch postulátov:

- Všetky látky sa skladajú z veľmi malých nedeliteľných čiastočiek – atómov, ktoré sú navzájom viazané prít'azlivými silami.
- Atómy toho istého prvku sú totožné v kvalite, veľkosti aj hmotnosti a odlišujú sa svojimi vlastnosťami od atómov iných prvkov.
- Pri chemickom zlučovaní dochádza k spojeniu určitého počtu atómov jedného prvku s určitým počtom atómov druhého prvku. Počas chemickej reakcie atómy nevznikajú, ani nezaniikajú, iba sa preskupujú.

Predpoklad o nedeliteľnosti atómu, ako aj tvrdenie, že atómy jedného prvku majú všetky vlastnosti rovnaké, boli v neskorších výskumoch síce vyvrátené (viď. izotopy – rôzna hmotnosť atómov rovnakého prvku), to však neznižuje veľký význam Daltonovej atómovej teórie.

Z Daltonovej teórie priamo vyplývajú dôležité, tzv. empirické zákony: zákon zachovania hmotnosti, zákon zachovania energie a zákon stálych zlučovacích pomerov.

Zákon zachovania hmotnosti hovorí, že *hmotnosť uzavretej sústavy je konštantná a nezávisí od zmien, ktoré v sústave prebiehajú.*

Zákon zachovania energie hovorí, že *energia izolovanej sústavy je konštantná a nezávisí od zmien, ktoré v sústave prebiehajú.*

Podľa zákona stálych zlučovacích pomerov je zloženie chemickej zlúčeniny vždy rovnaké a nezávisí od spôsobu jej prípravy.

Atómové jadro

Na začiatku 19. storočia sa anglický vedec M. Faraday venoval výskumu elektrickej vodivosti roztokov solí, pri ktorom dospel k poznatku, že v roztoku solí sa nachádzajú elektricky nabité častice (nazval ich ióny), ktoré prenášajú elementárny náboj alebo jeho celé násobky. Z toho vyvodil záver, že elektricky neutrálne molekuly sa v roztoku samovoľne štiepia na iné častice ako sú atómy, čo by mohlo naznačovať, že sa rozštiepili aj atómy. Pri výskumoch elektrickej vodivosti v zriedených plynch bol objavený nositeľ elementárneho záporného náboja – *elektrón*. Je to častica, ktorej hmotnosť je asi 2000-krát menšia ako hmotnosť atómu vodíka a jej náboj má hodnotu $1,602 \cdot 10^{-19}$ C. Objav rádioaktivity na konci 19. storočia potvrdil Faradayov predpoklad, že atómy obsahujú menšie častice.

Už bolo spomenuté, že jadrá atómov sa skladajú z protónov a neutrónov, ktoré nazývame spoločným názvom *nukleóny* (nukleus – lat. jadro). Súčet protónov a neutrónov,

teda nukleónov, v jadre udáva tzv. *nukleónové (hmotnostné) číslo A* uvedené pred značkou prvku vľavo hore.

Protón p (protos – gr. prvý) – je častica, ktorá sa svojou hmotnosťou približuje hmotnosti atómu vodíka a nesie jeden *elementárny kladný náboj*. Počet protónov v jadre udáva tzv. *protónové (atómové) číslo Z* uvedené vľavo dolu pred značkou prvku.

Neutrón n (neuter – lat. ani jeden z dvoch) – je elektricky neutrálna častica, ktorá má približne rovnakú hmotnosť ako protón. Počet neutrónov v jadre udáva *neutrónové číslo N*, pričom platí:

$$A = Z + N$$

Nuklidy sú atómy prvku s rovnakým protónovým a nukleónovým číslom.

Izotopy sú atómy prvku s rovnakým protónovým číslom, ale rozdielnym nukleónovým číslom. Obsahujú rovnaký počet protónov, ale líšia sa v počte neutrónov v jadre, čo síce nemá vplyv na celkový náboj jadra (lebo neutróny sú elektroneutrálne), ale majú vplyv na celkovú hmotnosť jadra. Izotopy jedného prvku sa v periodickej tabuľke zaraďujú vždy na to isté miesto spoločne.

Experimentálne stanovená atómová hmotnosť prvku je vlastne vážený priemer hmotnosti všetkých izotopov, ktoré daný prvok môže tvoriť. Napr. prvok $_{17}\text{Cl}$ sa skladá zo 75,4 % izotopu ^{35}Cl a 24,6 % izotopu ^{37}Cl . Z toho sa môže vypočítať priemerná atómová hmotnosť chlóru:

$$A_r = \frac{75,4 \cdot 35}{100} + \frac{24,6 \cdot 37}{100} = 35,49$$

čo je hodnota veľmi blízka chemicky stanovenej relatívnej atómovej hmotnosti chlóru 35,45.

Vlastnosť, ktorou sa môžu jednotlivé izotopy výrazne odlišovať, je stabilita ich atómových jadier. Atómové jadrá niektorých nuklidov môžu podliehať samovoľnej premene (rozpor z Daltonovými postulátmi) a pritom sa uvoľňuje žiarenie. Táto vlastnosť sa nazýva *rádioaktivita* a toto žiarenie sa nazýva *rádioaktívne alebo jadrové žiarenie*. V prírode sa nachádza približne 50 *rádionuklidov* a ich rádioaktivita sa nazýva *prírodná* alebo *prírodná*. Objavili ju svojimi výskumami manželia Curieovci spolu s H. Becquerelom. Neskôr bola objavená aj *umelá* rádioaktivita. Pri ožarovaní nerádioaktívneho nuklidu hliníka jadrami hélia vznikal rádioaktívny nuklid fosforu – dochádza tu k premene atómového jadra (rozpor z Daltonom), teda k jadrovej reakcii a vzniká umelý rádionuklid.

Prírodné rádionuklidy vyžarujú tri druhy žiarenia:

- žiarenie α – prúd rýchlo letiacich atómových jadier hélia,
- žiarenie β – prúd elektrónov letiacich rýchlosťou blízkou rýchlosti svetla,
- žiarenie γ – elektromagnetické vlnenie (je najpenikavejšou časťou jadrového žiarenia).

Planétový model atómu

Začiatkom 20. storočia sa výskumu štruktúry atómu venoval anglický vedec E. Rutherford. Na zistenie štruktúry atómu použil experiment, pri ktorom nechal prechádzať tenkou kovovou fóliou žiarenie α (žiarenie α – prúd kladne nabitých častíc – atómových jadier hélia), ktoré po prechode fóliou dopadali na fluoreskujúcu platňu. Pri týchto pozorovaniach zistil, že väčšina lúčov prechádza kovovou fóliou bez zmeny smeru, priamo. Malá časť lúčov (častíc) sa však zo svojho pôvodného smeru vychýlila a zmenila uhol svojej dráhy, niekedy

viac ako o 90° . Z tejto skutočnosti vedec vyvodil, že vychýlené častice sa museli dostať do veľkej blízkosti silného kladného náboja vo vnútri atómu, ktorý spôsobil ich odpudzovanie, a teda vychýlenie z pôvodnej dráhy. Súčasne usúdil, že kladný náboj v atóme musí byť sústredený vo veľmi malom priestore, pretože iba malý počet častíc (lúčov) sa vychýľoval z pôvodnej dráhy. Tento veľmi malý priestor, v ktorom sa koncentruje takmer celá hmotnosť atómu, nazval *atómové jadro* a predpokladal, že okolo neho obieha toľko elektrónov so záporným elementárnym nábojom, aby tento náboj kompenzoval silný kladný náboj jadra a atóm pôsobil navonok elektroneutrálne. Takáto predstava atómu (v strede kladné jadro a okolo obal tvorený elektrónmi nabitými záporne) je analogická heliocentrickej sústave, a preto Rutherfordov model atómu nazývame aj planétovým.

Bohrov model atómu

Rutherfordov planétový model atómu bol založený na predpoklade, že elektróny obiehajú okolo jadra atómu v obale ako planéty okolo Slnka, pričom nie je celkom jasné, ako sa elektróny udržia na určitých dráhach a v dôsledku čoho nesplynú po čase s jadrom. Rutherford si to vysvetľoval tým, že príťažlivá sila jadra je vyvážená odstredivou silou elektrónov. Toto tvrdenie však odporuje niektorým fyzikálnym zákonom, podľa ktorých elektróny sú zdrojom elektromagnetického vlnenia, ktoré postupne vyžarujú, čím sa znižuje ich energia a preto by elektróny v dôsledku tejto energetickej straty disponovali stále menšou odstredivou silou a pomerne rýchlo by sa približovali k jadru, až by s ním splynuli.

Tieto nezrovnalosti riešil dánsky fyzik N. Bohr, ktorý navrhol nové zákony pre pohyb elektrónov v atóme. Bohrova teória predpokladá, že elektróny sa môžu okolo jadra atómu pohybovať iba po určitých dráhach (kružniciach s istým polomerom) pričom hodnota energie elektrónu na týchto dráhach je stála. Energia elektrónu sa môže meniť iba pri prechode z jednej dráhy na druhú. Energia elektrónu sa pri prechode z jednej dráhy na druhú mení v určitých dávkach tzv. *kvantách*. Tento model atómu teda vystihuje základnú vlastnosť elektrónu, t. j. že môže v atóme existovať iba v určitom energetickom stave, ktorý zodpovedá určitej dráhe obehu okolo jadra. Pri prechode z jednej dráhy na inú môže túto energiu meniť iba v určitých kvantách.

Kvantovomechanický model atómu

Prudkým vývojom fyziky v 20. storočí sa výrazne menili aj predstavy o štruktúre atómu. Ukázalo sa, že pre elektróny v atóme sa nedajú vypočítať ani odmerať ich presné dráhy ani rýchlosti. Teória tzv. *kvantovej mechaniky* (zakladateľ francúzsky fyzik L. de BROGLIE) umožňuje vypočítať iba *pravdepodobnosť výskytu elektrónu v určitej oblasti atómu*. Pravdepodobnosť výskytu elektrónu na určitom mieste určuje elektrónovú hustotu v danom mieste. Na rozličných miestach v okolí jadra je hodnota elektrónovej hustoty rôzna, t. j. od miesta k miestu sa mení – hovoríme, že má určité priestorové rozloženie (rozdelenie). Priestor, v ktorom sa elektrón vyskytuje s pravdepodobnosťou 99 % sa nazýva *orbitál*.

Tieto pozorované zákonitosti správania sa elektrónu vyplývajú z jeho osobitých vlastností – elektrón sa chová ako častica, ale aj ako žiarenie, má teda dualistický (dvojaký) charakter, a to vlnovo-korpuskulárny.

PERIODICKÁ SÚSTAVA PRVKOV

S rastúcim počtom novoobjavených prvkov narastala potreba ich systemizácie, triedenia. Napriek pokusom rôznych autorov definitívny úspech zaznamenal až D. I. Mendelejev, ktorý začal prvky ukladať do radu podľa stúpajúcej relatívnej atómovej hmotnosti, ktorá nezávisí od ostatných vlastností prvku. Pri tomto usporiadaní zistil, že sa po určitých intervaloch – *periódach*, opakujú prvky s rovnakými vlastnosťami. Na základe týchto pozorovaní formuloval tzv. *periodický zákon*. Podľa tohto zákona *vlastnosti prvkov a ich zlúčenín sú periodickou funkciou ich relatívnych atómových hmotností*. Neskoršie, na základe objasnenia štruktúry atómu, bola táto formulácia upravená nasledovne: *Vlastnosti prvkov a ich zlúčenín sú periodickou funkciou ich atómových (protónových) čísel*.

Mendelejev pri ukladaní prvkov do tabuľky nechal v nej voľné miesta pre neobjavené prvky, ktoré v jeho dobe neboli ešte známe, ale ich existenciu Mendelejev tušil, resp. predpovedal na základe svojich meraní a výpočtov. Predpovedal nielen ich existenciu, ale aj ich vlastnosti. Ich neskorší objav potvrdil platnosť Mendelejevových tvrdení.

Periodický zákon patrí k najvýznamnejším prírodným zákonom a periodická tabuľka prvkov, vytvorená na jeho základe, je nenahraditeľnou chemickou pomôckou.

Štruktúra periodickej tabuľky prvkov

1. Prvky sú usporiadané v tabuľke podľa stúpajúceho protónového čísla do 7 vodorovných radov – *periód*. Poradové číslo periódy označuje počet vrstiev obsadených elektrónmi.
2. Prvky sú súčasne usporiadané tak, že tvoria 18 stĺpcov – skupín. U prvkov z 1. až 8. skupiny udáva číslo skupiny počet elektrónov na poslednej vrstve, u prvkov z 11. až 17. skupiny je to číslo skupiny zmenšené o 10.
3. Aby tabuľka nebola príliš dlhá, sú z nej vyčlenené dva riadky prvkov nachádzajúcich sa v 6. a 7. perióde, ktoré sa umiestňujú zvyčajne pod tabuľkou a nazývajú sa *lantanoidy* a *aktinoidy*.
4. Niektoré skupiny prvkov majú aj osobitné zaužívané názvy, napr. alkalické kovy (Li, Na, ...), kovy alkalických zemín (Ca, Sr, ...), halogény (Cl, Br, ...), chalkogény (O, S, Se, ...), vzácne plyny (He, Ne, Ar, ...), prípadne podľa prvého prvku v skupine (prvky skupiny medi).

Grafická podoba tabuľky prešla tiež vývojom. Dnes poznáme doslova stovky rôznych foriem periodickej tabuľky prvkov. Musíme si však uvedomiť, že tabuľka je iba grafickým vyjadrením periodického zákona, to znamená, že tabuliek môže byť veľa, ale zákon je len jeden.

Periodický zákon je výsledkom zákonitostí, ktorými sa riadi stavba elektrónového obalu atómu. Preto môžeme aj povedať, že prvky s podobnými vlastnosťami majú aj podobnú konfiguráciu (stavbu) poslednej vrstvy elektrónov (najvyššie uloženej, najďalej od jadra).

Elektróny, ktoré sa nachádzajú v najvyšších vrstvách elektrónového obalu, do značnej miery určujú vlastnosti prvku (atómu), predovšetkým ich schopnosť zlučovať sa s inými prvkami (atómami), pretože sa podieľajú na vytváraní chemickej väzby. Tieto elektróny sa nazývajú *väzbové (valenčné)* a vrstva, v ktorej sa nachádzajú, sa nazýva *väzbovou (valenčnou) vrstvou (valens – lat. silný, mocný)*.

Keď sledujeme stavbu elektrónového obalu jednotlivých prvkov zoradených v periodickej tabuľke, zistíme, že jednotlivé skupiny prvkov majú na valenčnej vrstve rovnakú konfiguráciu a počet valenčných elektrónov. Napr. skupina vzácnych plynov má na vonkajšej vrstve 8 elektrónov, skupina halogénov pred ňou má na vonkajšej hladine iba 7 elektrónov atď.

CHEMICKÁ VÄZBA

Všade okolo nás sa nachádzajú milióny rôznych chemických zlúčenín, ale keď sa pozrieme do periodickej tabuľky, zistíme, že prvkov v nej je pomerne málo (niečo vyše sto). Ako je to možné? Táto početnosť látok vyplýva zo schopnosti prvkov *zlučovať sa* a vytvárať zložitejšie útvary – *molekuly*. Molekuly sa skladajú z atómov iba jedného prvku, alebo aj z atómov rôznych prvkov a tiež majú schopnosť navzájom sa spájať a vytvárať tak veľmi rôznorodé zoskupenia, a teda aj látky. Sily, ktorými sa atómy v molekulách držia pohromade, nazývame **chemické väzby**. Teda podmienkou vzniku molekuly je *vytvorenie chemickej väzby* a naopak – podmienkou zániku (rozpadu) molekuly je *zánik chemickej väzby*.

Ak chceme existujúcu chemickú väzbu rozrušiť (rozštiepiť), musíme systému energiu dodávať. Naopak, keď sa atómy navzájom spájajú, teda keď vzniká chemická väzba, určitá energia sa uvoľňuje. Energia, ktorá sa uvoľní pri vytvorení chemickej väzby (nazýva sa *asociačná*) je rovnako veľká, ako energia potrebná na rozštiepenie tejto väzby (*disociačná energia väzby* alebo aj *väzbová energia*). Podľa hodnoty väzbovej energie môžeme posudzovať pevnosť chemickej väzby. Čím je hodnota väzbovej energie vyššia, tým je chemická väzba pevnejšia (zlúčenina je stálejšia). Hodnota väzbovej energie je ovplyvňovaná aj svojím okolím, t. j. ďalšími väzbami, ktoré sú v jej tesnej blízkosti, a preto sú v tabuľkách udávané zvyčajne priemerné hodnoty väzbových energií.

Kovalentná väzba

Nevyhnutným predpokladom vzniku molekuly je, aby sa príslušné atómy priblížili k sebe čo najviac, resp. aby sa zrazili. Pri tomto priblížení dochádza k vzájomnému čiastočnému prieniku elektrónových obalov atómov. Elektróny na valenčných vrstvách jedného atómu sa dostanú do silového pôsobenia jadra druhého atómu (resp. atómov), čo vyvolá zvýšenie elektrónovej hustoty v priestore medzi jadrami. Aj elektróny pôsobia svojimi silami na vzájomné priblíženie jadier. Pôsobia tu teda príťažlivé sily medzi elektrónmi a jadrami. Súčasne však pôsobia aj odpudivé sily medzi jadrami rôznych atómov a elektrónmi navzájom. Či prevládne odpudzovanie alebo príťahovanie, to závisí od tzv. *medzijadrovej vzdialenosti*. Pri veľmi malej medzijadrovej vzdialenosti prevládne vzájomné odpudzovanie, pri väčších vzdialenostiach prevládne príťahovanie. Vznik stálej molekuly, zloženej napr. z dvoch atómov, je podmienený určitou medzijadrovou vzdialenosťou, pri ktorej sú odpudivé a príťažlivé sily v rovnováhe, t. j. sú navzájom vyrovnané. Takýto stabilný systém má minimálnu energiu a akákoľvek zmena medzijadrovej vzdialenosti vyžaduje aj zmenu energie (jej dodanie) a vynaloženie práce. Táto vzdialenosť medzi dvoma jadrami pri minimálnej energii sa nazýva *dĺžka väzby*. Dĺžka väzby je teda vzdialenosť medzi jadrami viazaných atómov.

Keďže elektróny v elektrónovom obale atómov tvoriacich molekulu patria obidvom atómom, nedá sa určiť, ku ktorému jadru ktorý elektrón patrí. Sú to spoločné elektróny pre oba atómy v molekule a takto vznikajúcu väzbu nazývame *kovalentná väzba*. Táto chemická väzba je založená na pôsobení elektrostatických síl medzi elektrónmi a jadrami atómov tvoriacich molekulu. Spoločná dvojica elektrónov sa nazýva *väzbový elektrónový pár*.

Kovalentná väzba, na tvorbe ktorej sa zúčastňuje iba jeden väzbový pár elektrónov, sa nazýva *jednoduchá väzba*. Dĺžka jednoduchej väzby medzi tou istou dvojicou atómov je vždy

rovnaká aj v rôznych molekulách. To platí rovnako aj pre väzbovú energiu. Napr. dĺžka väzby C–C je v etáne, propáne aj v butáne vždy 0,154 nm, ale v eténe je už len 0,133 nm a v etíne ešte kratšia – 0,120 nm. Príčinou týchto rozdielov je existencia tzv. *násobných väzieb*, a to dvoch v eténe a troch v etíne. To znamená, že v eténe sa vytvorili dva páry väzbových elektrónov ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) – tzv. *dvojitá väzba* a v etíne až tri páry väzbových elektrónov ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) – tzv. *trojitá väzba*.

Počet kovalentných väzieb, ktorými sa atóm viaže v zlúčenine s inými atómami, sa nazýva *väzbovosť* atómu.

Dôležitou vlastnosťou kovalentnej väzby je, že má v priestore určitý smer. Pokiaľ hovoríme o dvojatómových molekulách, tu smer nie je rozhodujúci – atómy ležia na priamke. Keď však už ide o trojatómovú molekulu, tak môžu nastať dva prípady. Buď jadrá atómov ležia na jednej priamke – *lineárna molekula*, alebo naležia na jednej priamke – *lomená molekula*. Uhol medzi spojnicami jadier, t. j. medzi väzbami jadier, sa nazýva *väzbový uhol*. Hodnota tohto uhla môže mať značný význam pri reaktivite a štruktúre mnohých zlúčenín.

Ak je molekula tvorená rovnakými atómami, vzájomné priťahovanie a odpudzovanie elektrónov a jadier sa deje rovnakou silou. Keď však je molekula tvorená rôznymi atómami, tieto sily sú rôzne veľké a aj elektrónová hustota v okolí jedného jadra bude vyššia ako v okolí druhého jadra. Je to výsledok rôznej schopnosti priťahovania elektrónov a aj rôznej elektrónovej konfigurácie.

Mierou schopnosti atómu priťahovať valenčné elektróny je veličina, ktorá sa nazýva elektronegativita. Ak sa molekula skladá z dvoch atómov, ktoré majú rozdielnú elektronegativitu, potom pri atóme s väčšou elektronegativitou prevláda záporný náboj a pri atóme s menšou elektronegativitou prevláda kladný náboj. Molekula má teda dva opačne nabité póly: *záporný a kladný* a hovoríme, že je *polárna*, resp. že tvorí *elektrický dipól*. Kovalentná väzba medzi atómami, u ktorých je rozdiel v hodnotách elektronegativity väčší ako 0,4 (konvenčne prijatá hodnota), sa nazýva *polárna kovalentná väzba*. Ak je rozdiel elektronegativít dvoch zlúčených atómov nulový, prípadne menší ako 0,4, hovoríme o nepolárnej kovalentnej väzbe. Polarita je ďalšou významnou vlastnosťou kovalentnej väzby.

Iónová väzba

Pri veľkom rozdiel elektronegativít viazaných atómov môže vzniknúť situácia, pri ktorej sa elektrón menej elektronegatívneho atómu prvku presunie z jeho elektrónového obalu úplne do elektrónového obalu elektronegatívnejšieho atómu. Z atómov vznikajú *ióny*, ktoré sú k sebe priťahované elektrostatickými silami. Zjednodušene možno povedať, že jeden atóm odovzdal elektrón druhému atómu. Vzniknutá väzba sa nazýva *iónová* a zlúčeniny, v ktorých sa vyskytuje, sa nazývajú *iónové*.

Pojem iónu zaviedol ešte v 19. storočí M. Faraday, ktorý skúmal účinok elektrického prúdu na vodné roztoky kyselín, zásad a solí. Výsledkom jeho výskumov bol predpoklad, že vodivosť týchto roztokov je zapríčinená pohybom elektricky nabitých častíc nazvaných ióny. Častice, ktoré sa pod vplyvom elektrického prúdu začnú pohybovať ku záporne nabitej elektróde – *katóde*, musia niesť kladný náboj a nazývajú sa *katióny*, častice nesúce záporný náboj sa pohybujú ku kladne nabitej elektróde – *anóde*, a nazývajú sa *anióny*.

Iónová väzba vzniká zvyčajne vtedy, keď je rozdiel elektronegativít viazaných atómov väčší ako 1,7 (konvenčne prijatá hodnota). Treba si však uvedomiť, že prechod kovalentnej väzby do iónovej je plynulý a aj v iónových zlúčeninách sa môže čiastočne uplatňovať aj kovalentný charakter väzby.

Medzimolekulové sily

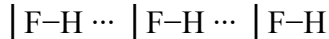
Doteraz sme sa zaoberali látkami, v ktorých sú základné stavebné častice (atómy alebo ióny) navzájom viazané pevnou chemickou väzbou (kovalentnou alebo iónovou).

Okrem nich však existujú aj tzv. *medzimolekulové sily*, ktoré rozhodujú o tom, aké bude mať látka fyzikálne vlastnosti. Týmito väzbami medzi molekulami sa zaoberal holandský fyzik J. D. van der Waals, a preto ich nazývame aj *van der Waalsové sily* (väzby). Tieto väzby vznikajú v dôsledku elektrostatických príťažlivých síl medzi opačnými pólmi polárnych molekúl. Dipóly v nepolárnych molekulách typu H₂, Cl₂, N₂ a i. vznikajú z dôvodu okamžitého nerovnomerného rozloženia elektrónov v molekule v dôsledku ich neustáleho pohybu v elektrónovom obale.

Energia takýchto väzieb je výrazne menšia ako energia kovalentných alebo iónových väzieb, spravidla asi stonásobne.

Osobitým prípadom medzimolekulových väzieb je tzv. *vodíková väzba*, ktorú by sme na základe jej vlastností mohli zaradiť niekde medzi chemickú väzbu a van der Waalsove sily. Táto väzba sa vyskytuje iba v zlúčeninách *vodíka s fluórom, kyslíkom a dusíkom*, teda s tromi prvkami s najvyššou elektronegativitou.

Táto väzba vzniká v dôsledku silnej polarizácie väzieb F–H, O–H a N–H. Vzhľadom na silnú polaritu väzby vodíka s príslušným prvkom je elektrónová hustota (väzbový elektrónový pár) výrazne posunutá k príslušnému atómu (F, O, N). To spôsobí, že atóm vodíka je schopný tvoriť slabú väzbu s voľným elektrónovým párom atómu fluóru, kyslíka alebo dusíka susednej molekuly. Vodíková väzba je znázornená bodkami:



Vodíková väzba je v porovnaní s kovalentnou alebo iónovou väzbou slabšia (približne desaťnásobne), napriek tomu má veľký význam hlavne pri priestorovom usporiadaní molekúl organických látok (napr. bielkovín). Je teda dôležitá z hľadiska stavby a štruktúry látok. Existencia vodíkovej väzby je tiež príčinou toho, že voda je za bežných podmienok v kvapalnom skupenstve. Väčšina ostatných látok s podobnou stavbou, ktoré majú popritom väčšiu mólovú hmotnosť než voda, je za rovnakých podmienok v plynnom skupenstve (napr. H₂S, H₂Se).

Kovová väzba

Veľmi dôležitou skupinou chemických prvkov sú *kovy*, vzhľadom na to, že tvoria viac ako tri štvrtiny zo všetkých prvkov. Kovy sa vyznačujú osobitými fyzikálnymi vlastnosťami, ktoré vyplývajú z väzby medzi jednotlivými atómami a ktorá sa nazýva *kovová väzba*. Každý atóm kovu je v kryštálovej štruktúre obklopený väčším počtom (väčšinou 8 až 12) rovnakých atómov v najtesnejšom možnom zoskupení. Neúplne obsadené valenčné orbitály sa pri tomto tesnom usporiadaní navzájom prekrývajú a vytvárajú tak tzv. *energetické pásy* – akýsi „molekulový orbitál“ prechádzajúci celým kovovým kryštálom. Podobne ako u kovalentných zlúčenín celý kovový kryštál tvorí jednu obrovskú molekulu. To umožňuje valenčným elektrónom, ktoré tvoria kovovú väzbu, voľný pohyb v celej štruktúre kovu.

Táto štruktúra spôsobuje typické vlastnosti kovov, ktoré existujú v kvapalnom aj tuhom skupenstve: kovový lesk, dobrú elektrickú a tepelnú vodivosť a ďalšie, ktoré sa prejavujú iba v tuhom skupenstve: kujnosť a ťažnosť, nerozpustnosť. Kovy majú rôznu

tvrdosť, ktorá závisí od počtu valenčných elektrónov, ktorými prispievajú jednotlivé atómy do energetického pásu – čím má atóm kovu viac elektrónov vo valenčnej vrstve, tým je tvrdší.

Štruktúra a vlastnosti tuhých látok

Fyzikálne vlastnosti tuhých látok závisia od vnútorného usporiadania ich stavebných častíc (atómov, molekúl, iónov, ...). Látky, ktoré majú svoje stavebné častice usporiadané nepravidelne (napr. sklo, smola, vosk a i.), sa nazývajú *amorfné*. Amorfné látky nemajú ostrý bod topenia, pri zahrievaní postupne mäknú, až prejdú plynulo do kvapalného skupenstva. Ich protipólom sú tzv. *kryštalické látky*, ktorých stavebné častice sú pravidelne usporiadané, čím vytvárajú tzv. *kryštalovú štruktúru*. Kryštalické látky sa vyznačujú ostrou teplotou topenia.

Pravidelná vnútorná stavba kryštalických látok spôsobuje, že tieto látky majú spravidla tvar pravidelných geometrických telies, ktoré nazývame *kryštály*. Povrch kryštálu tvoria rovinné kryštalové plochy, ktoré sa pretínajú v kryštalových hranách a hrany sa pretínajú vo vrcholoch. V kryštáloch určitej látky zvierajú dvojice plôch, resp. hrán rovnaké uhly. Napr. v kryštáloch chloridu sodného zvierajú plochy aj hrany uhol 90° . V každej kryštalovej štruktúre možno určiť *základnú bunku*, ktorá sa mnohonásobne opakuje v celom kryštáli. Celú štruktúru kryštálu si potom môžeme predstaviť ako poskladanú z jednotlivých základných buniek.

V kryštáloch iónových zlúčenín je každý ión obklopený určitým počtom opačne nabitých iónov. Usporiadanie iónov v základnej bunke je rôzne, závisí predovšetkým od pomeru veľkostí katiónov a aniónov. Napr. v kryštáli NaCl je každý anión Cl^- obklopený šiestimi katiónmi Na^+ a každý katión Na^+ je obklopený šiestimi aniónmi Cl^- . V iónových kryštáloch neexistujú jednotlivé molekuly, všetky ióny sú navzájom spojené do jedného jednoliateho celku.

Ióny v *iónových kryštáloch* sú viazané veľkými elektrostatickými silami, preto sú iónové zlúčeniny tvrdé a majú vysoké teploty topenia a varu. V tuhom skupenstve sú iónové zlúčeniny elektricky nevodivé, ich roztoky alebo taveniny elektrický prúd vedú. Túto *elektrickú vodivosť* v roztokoch alebo taveninách umožňujú voľne pohyblivé ióny, v kryštáloch sú však viazané a nemôžu sa voľne pohybovať.

Ďalšou vlastnosťou iónových zlúčenín vyplývajúcou z ich vnútornej stavby je *krehkosť*. Keď sa posunú iónové vrstvy navzájom tak, že sa k sebe priblížia rovnako nabité ióny, začnú sa uplatňovať odpudivé sily a kryštál sa rozpadne. S tým súvisí aj dobrá *rozpustnosť* iónových zlúčenín v polárnych rozpúšťadlách (napr. vo vode). Po rozrušení kryštalovej štruktúry polárne molekuly rozpúšťadla obklopi jednotlivé ióny, pričom sa molekuly rozpúšťadla naorientujú k iónom svojim opačným pólom. Tento jav sa nazýva *solvatácia* iónov. Ak je rozpúšťadlom voda, tento proces sa nazýva *hydratácia*.

Okrem iónových kryštalových štruktúr existujú aj kryštalové štruktúry, v ktorých sú atómy viazané kovalentnými väzbami. Takéto kryštály sa nazývajú *atómové*, resp. *kovalentné*. Štruktúru tohto typu má napr. diamant, ktorý je tvorený iba atómami uhlíka. Každý atóm uhlíka je v takejto kryštalovej štruktúre viazaný pevnou kovalentnou väzbou s ďalšími štyrmi atómami uhlíka, takže celý kryštál tvorí jednu obrovskú molekulu. Tieto zlúčeniny sú veľmi tvrdé a majú vysoké teploty topenia (väčšinou nad $1\,000^\circ\text{C}$), čo vyplýva práve z veľkej pevnosti kovalentnej väzby. Sú nerozpustné, nevedú elektrický prúd ani v tuhom skupenstve, ani v tavenine.

Podobnú štruktúru má napr. i kryštál kremeňa (oxid kremičitý SiO_2), v ktorom je každý atóm kremíka viazaný so štyrmi atómami kyslíka a každý atóm kyslíka je viazaný na dva atómy kremíka.

Existencia medzimolekulových síl podmieňuje tvorbu tzv. molekulových kryštálov. *Molekulové kryštály* sú tvorené jednotlivými molekulami zloženými zvyčajne iba z malého počtu atómov (napr. N_2 , O_2 , NH_3 , CO_2). Molekuly v týchto kryštáloch sú navzájom viazané van der Waalsovými silami alebo vodíkovými väzbami. Keďže tieto väzby sú slabé, zlúčeniny vytvárajúce molekulové kryštály sú mäkké, prchavé a majú nízku teplotu topenia a varu. Pri bežných teplotách sú to prevažne plynné alebo kvapalné látky, ktoré sú elektricky nevodivé.

Určitým prechodom medzi atómovými a molekulovými kryštálmi sú *vrstevnaté kryštály*. Príkladom je grafit, ktorý má atómy uhlíka v jednotlivých vrstvách viazané pevnou kovalentnou väzbou, ale vrstvy sú navzájom viazané slabými van der Waalsovými silami. Z tohto dôvodu sa grafit ľahko otiera a je mäkký.

Vlastnosti *kovových kryštálov* vyplývajú z existencie kovovej väzby a jej vlastností, tak, ako je uvedené na konci predchádzajúcej kapitoly.

Zhrnutie:

1. *Atómové (kovalentné) kryštály* sa skladajú z atómov navzájom pospájaných pevnými kovalentnými väzbami, takže celý kryštál predstavuje jednu obrovskú molekulu (diamant, kremeň). Energia kovalentných väzieb je veľká, preto tieto kryštály sú veľmi tvrdé, vyznačujú sa vysokým bodom topenia a varu a úplnou nerozpustnosťou vo vode aj iných rozpúšťadlách.
2. *Iónové kryštály* sú tvorené pravidelne sa striedajúcimi kationmi a aniónmi, ktoré sú navzájom pútané elektrostatickými príťažlivými silami. Tieto sily sú veľké, preto sú iónové kryštály pomerne tvrdé, ale obvykle aj krehké, s vysokým bodom varu a topenia. Tieto látky sú dobre rozpustné v polárnych rozpúšťadlách (napr. vo vode), pričom v roztokoch umožňujú svojim pohybom elektrickú vodivosť.
3. *Molekulové kryštály* sú tvorené jednotlivými molekulami, ktoré sú viazané slabými van der Waalsovými silami alebo vodíkovými väzbami. Preto sú tieto látky mäkké, prchavé, majú nízky bod topenia a varu. Zvyčajne sú to za normálnych podmienok plyny alebo kvapaliny. Nepochopiteľne molekuly sa vo vode a polárnych rozpúšťadlách nerozpúšťajú alebo iba veľmi málo, rozpúšťajú sa iba v nepolárnych rozpúšťadlách. Ich roztoky nevedú elektrický prúd.
4. *Vrstevnaté kryštály* sú tvorené dvomi typmi väzieb – v rámci vrstvy sú atómy navzájom pútané pevnými kovalentnými väzbami a medzi vrstvami sa nachádzajú slabé medzimolekulové sily. Tieto látky sú obvykle mäkké a otierateľné, spravidla sa nerozpúšťajú v žiadnom rozpúšťadle. Niektoré z nich sa vyznačujú dobrou elektrickou vodivosťou (napr. grafit).
5. *Kovové kryštály* sú tvorené najtesnejšie usporiadanými atómami, u ktorých sa prekrývajú valenčné orbitály a tvoria tak energetické pásy umožňujúce elektrónom voľný pohyb v celom objeme kovu. Kovy majú preto dobrú elektrickú a tepelnú vodivosť, sú kujné a ťažné, nerozpúšťajú sa v bežných rozpúšťadlách a všetky sa vyznačujú výrazným kovovým leskom.

CHEMICKÉ REAKCIE, ENERGETIKA CHEMICKÝCH REAKCIÍ, CHEMICKÉ ROVNOVÁHY

Látkové premeny, ktoré prebiehajú medzi prvkami a zlúčeninami v dôsledku ich vzájomného pôsobenia alebo účinkom rôznych druhov energie, sa nazývajú *chemické reakcie*.

V priebehu chemickej reakcie sa *východiskové látky menia na produkty, pričom väzby vo východiskových látkach zanikajú a v produktoch vznikajú nové väzby*. V priebehu chemickej reakcie sa nemení celkový počet a druh atómov, z ktorých sú zložené látky v sledovanej sústave, iba zanikajú staré a vznikajú nové väzby. Pri chemickej reakcii nedochádza ku zmenám jadier atómov (k tomu dochádza pri jadrových reakciách, ktorých štúdium patrí do sféry fyziky). Čo sa však pri chemickej reakcii mení, je rozloženie valenčných elektrónov reagujúcich častíc. Tieto zmeny v elektrónovom obale častíc majú za následok výrazné zmeny vlastností látok.

Príklad:

Sodík, striebrolesklý, mäkký vysoko reaktívny kov, pri reakcii s chlóróm, žltozeleným jedovatým reaktívnym plynom, vytvára kryštalickú tuhú bielu látku – chlorid sodný, kuchynskú soľ.

Chemické reakcie môžeme klasifikovať podľa rozličných hľadísk. Často sa používa delenie na reakcie *syntézne, rozkladné, substitučné a podvojnú zámenu*. Toto delenie je však dosť formálne a nevystihuje dostatočne chemickú podstatu reakcie.

Mechanizmus jednotlivých druhov reakcie lepšie vystihuje delenie na:

- *protolytické reakcie* – pri ktorých sa vymieňa protón medzi kyselinou a zásadou,
- *oxidačno-redukčné reakcie* – pri ktorých nastáva výmena elektrónov medzi oxidovadlom a redukovadlom,
- *zrážacie (vylučovacie) reakcie* – pri ktorých vznikajú málo rozpustné látky (zrazeniny),
- *komplexotvorné reakcie* – pri ktorých vzniká alebo sa štiepi koordinačná väzba komplexných zlúčenín.

Existujú aj iné hľadiská delenia reakcií, napr. v závislosti od toho, či sa pri reakcii teplo uvoľňuje alebo spotrebuje (exotermické a endotermické) alebo podľa toho, či sú reagujúce zložky v jednej alebo vo viacerých fázach (homogénne a heterogénne).

Chemické reakcie môžeme študovať z dvoch rôznych hľadísk. Predmetom štúdia môže byť energetická stránka chemických reakcií. V tomto prípade hovoríme o *chemickej termodynamike*, ktorá sleduje počiatočný a konečný stav reakcie, ale nezaujíma sa o mechanizmus, ktorý viedol ku konečnej zmene. Iné hľadisko sleduje tzv. *reakčná kinetika*, ktorá sleduje rýchlosť chemickej premeny a spôsob, akým sa určitý chemický proces uskutoční, čiže sleduje, aký je mechanizmom chemickej reakcie.

Úplné a podrobné poznatky o chemických reakciách môžeme získať iba vhodnou kombináciou oboch spomenutých výskumných smerov.

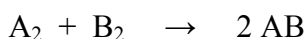
Základy chemickej kinetiky

Tá časť chémie, ktorá sa zaoberá priebehom chemickej reakcie, t. j. skúmaním rýchlosti chemických reakcií a faktorov, ktoré túto rýchlosť ovplyvňujú, sa nazýva *chemická kinetika*. Poznatky chemickej kinetiky majú významné praktické využitie, pretože na základe poznania mechanizmu chemickej reakcie môžeme jej priebeh aktívne ovplyvňovať. Ak je to potrebné, môžeme reakciu urýchliť (pri výrobe) alebo spomaliť (kazenie potravín, korózia).

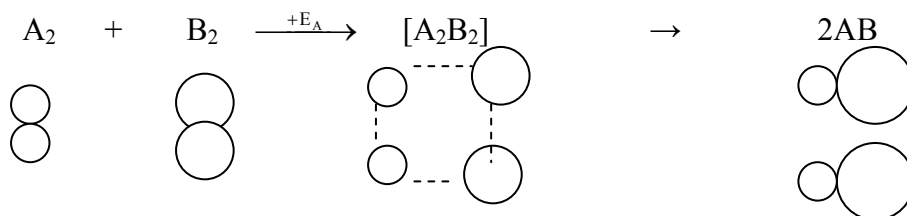
Aby mohli častice látok (atómy, molekuly, ióny) navzájom zreagovať, musia sa zraziť, pričom častice musia mať dostatočnú kinetickú energiu, aby bola zrážka efektívna. Minimálna energia, ktorá je potrebná na to, aby po zrážke nastala reakcia, sa nazýva *aktivačná energia*. Okrem aktivačnej energie je ešte potrebné, aby častice boli pri zrážke vhodne orientované, to znamená, aby častice boli navzájom k sebe obrátené tou časťou, ktorou sú schopné spolu zreagovať.

Pri zrážke častíc s dostatočnou aktivačnou energiou aj s vhodnou orientáciou, vzniká najprv energeticky bohatý, ale nestabilný útvar, ktorý nazývame *aktivovaný (prechodný) komplex*. Tento komplex (keďže je nestabilný) sa okamžite rozpadáva buď späť na východiskové látky alebo na produkty. Pri tomto procese samozrejme dochádza k uvoľňovaniu energie. Aktivovaný komplex predstavuje teda energetickú bariéru medzi východiskovými látkami a produktmi. Túto bariéru môžu prekonať iba častice, ktoré majú minimálne takú alebo väčšiu energiu, ako je aktivačná energia reakcie E_A .

Reakcia



prebieha v skutočnosti podľa schémy



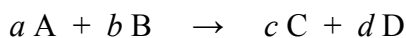
kde $[A_2B_2]$ je aktivovaný komplex.

Rýchlosť chemickej reakcie je pri bežných podmienkach veľmi rozdielna. Niektoré reakcie prebiehajú veľmi pomaly, iné prebehnú prakticky v okamihu. Rýchlosť chemickej reakcie závisí od počtu efektívnych zrážok častíc v určitom objeme za jednotku času. Čím viac častíc bude mať v danom objeme aktivačnú energiu, tým viac ich môže za určitý čas zreagovať. Obyčajne platí, že čím je aktivačná energia reakcie nižšia, tým je reakcia rýchlejšia a naopak, pri vysokých hodnotách aktivačnej energie bude rýchlosť reakcie menšia.

Aby bolo možné rýchlosť chemických reakcií merať a navzájom porovnávať, bolo treba definovať vzťah pre jej výpočet. Pri určení tohto vzťahu sa vychádzalo zo skutočnosti, že v priebehu chemickej reakcie dochádza k znižovaniu koncentrácie východiskových látok a k zvyšovaniu koncentrácie produktov. Preto rýchlosť chemickej reakcie je možné vypočítať zo zmeny koncentrácie východiskových látok alebo produktov za jednotku času. Rýchlosťou chemickej reakcie sa zoberali nórski bádatelia C. M. Guldberg a P. Waage, ktorí formulovali tzv. *zákon účinku hmotnosti*. Podľa tohto zákona je *rýchlosť chemickej reakcie pri určitej teplote úmerná súčinu koncentrácií dosiaľ nezreagovaných východiskových látok*. Z tejto

formulácie vyplýva, že ak sa n-krát zvýši koncentrácia východiskových látok, potom sa n-krát zvýši možnosť zrážok ich častíc, a tým sa n-krát zvýši prírastok koncentrácie konečných produktov.

Pre reakciu



(A, B sú východiskové látky, C, D sú produkty, a, b, c, d sú stechiometrické koeficienty)

platí pri konštantnej teplote vzťah pre rýchlosť reakcie v :

$$v = k \cdot [c(A)]^a \cdot [c(B)]^b$$

(k je rýchlostná konštanta, $c(A), c(B)$ sú koncentrácie východiskových látok)

Matematická rovnica sa často používa upravená do tvaru zjednodušeného zápisu:

$$v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$$

Jednotkou rýchlosti chemickej reakcie je $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pre *rýchlostnú konštantu* platí:

$$k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

(A je tzv. frekvenčný faktor, ktorý charakterizuje počet aktívnych zrážok, e je tzv. prirodzené číslo – základ prirodzených logaritmov, E_A je aktivačná energia, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ je mólová plynová konštanta, T je teplota v K)

Faktory ovplyvňujúce rýchlosť chemickej reakcie

Vplyv koncentrácie na rýchlosť chemickej reakcie

Rýchlosť chemickej reakcie závisí od množstva častíc obsiahnutých v určitom objeme. Závislosť rýchlosti chemickej reakcie od koncentrácie teda vyplýva priamo zo znenia zákona účinku hmotnosti, ako aj z matematického vzťahu pre rýchlosť chemickej reakcie: zvýšenie koncentrácie východiskových látok, má za následok zvýšenie možnosti zrážok ich častíc, a teda zvýšenie koncentrácie konečných produktov.

Premena východiskových látok na produkty prebieha zvyčajne vo viacerých krokoch, t. j. cez viacero reakčných medziproduktov idúcich za sebou rôznymi rýchlosťami. Výsledná rýchlosť reakcie je potom daná *najpomalšiou* čiastkovou reakciou v celom reakčnom mechanizme.

Vplyv teploty na rýchlosť chemickej reakcie

Výrazný vplyv teploty na rýchlosť reakcie je zrejмый aj z pozorovaní bežného života (potraviny chladíme, aby sme spomalili rozkladné procesy, varíme v tlakovom hrnci, aby sme zvýšili teplotu varu, a tým urýchlili varenie).

Zvyšovanie teploty spôsobuje zvýšenie kinetickej energie častíc, čo vedie k zvýšeniu účinných zrážok medzi časticami – pri vyššej teplote sa častice častejšie a silnejšie zrážajú, čo vedie k zrýchleniu reakcie. Tento vplyv sa teda odrazí na hodnote frekvenčného faktora a aj

na hodnote rýchlostnej konštanty, ako vyplýva zo vzťahu pre jej výpočet – zvyšovaním teploty sa zvyšuje hodnota rýchlostnej konštanty.

Vplyv katalyzátora na rýchlosť chemickej reakcie

Rýchlosť mnohých chemických reakcií možno ovplyvniť prítomnosťou určitých látok, ktorých zloženie a množstvo po reakcii zostáva nezmenené. Tieto látky sa nazývajú *katalyzátory*. Ich účinok na rýchlosť chemickej reakcie sa nazýva *katalýza*.

Poznáme katalyzátory *pozitívne*, ktoré rýchlosť reakcie zvyšujú a *negatívne (inhibitory)*, ktoré naopak spomaľujú reakcie. Katalyzátor môže byť súčasťou homogénnej sústavy, v ktorej prebieha reakcia (všetky reaktanty aj katalyzátor sú rovnakého skupenstva, buď kvapalného alebo plynného) – *homogénna katalýza*, alebo môže vytvárať samostatnú fázu (najčastejšie býva katalyzátor tuhý a reaktanty sú plynné alebo kvapalné) – *heterogénna katalýza*.

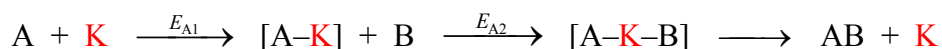
Princíp katalýzy spočíva v tom, že katalyzátor mení aktivačnú energiu reakcie. Zo vzťahu pre rýchlostnú konštantu možno vidieť, že pri zvýšení aktivačnej energie vzrastie hodnota rýchlostnej konštanty, a teda aj rýchlosť chemickej reakcie a naopak.

Objasniť mechanizmus katalýzy v jednotlivých prípadoch je často zložité, ale všeobecne sa dá vysvetliť nasledovne:

Uvažujme reakciu



ktorá vyžaduje veľkú aktivačnú energiu, takže jej rýchlosť za normálnych podmienok je veľmi malá. Po pridaní katalyzátora **K** sa rýchlosť reakcie výrazne zvýši, čo si vysvetľujeme tým, že katalyzátor s jednou z východiskových látok ľahko tvorí medziprodukt – aktivovaný komplex, ktorý potom ľahko reaguje s druhou z východiskových látok za vzniku druhého aktivovaného komplexu a následne vzniká výsledný požadovaný produkt:



Katalyzátor sa zúčastnil reakcie, ale vychádza z tohto procesu v pôvodnom stave, nezmenený. Podmienkou pritom je, aby aktivačné energie čiastkových reakcií s katalyzátorom boli nižšie ako aktivačná energia pôvodnej reakcie, ktorá bola bez katalyzátora.

Vplyv veľkosti povrchu tuhých látok na rýchlosť chemickej reakcie

Pozorovaním priebehu chemickej reakcie tuhých látok sa zistilo, že reakčná rýchlosť závisí od veľkosti povrchu reagujúcich tuhých látok. Je to spôsobené tým, že chemickej reakcie sa zúčastňujú najprv povrchové častice tuhej látky a až potom postupne častice uložené v kryštálovej štruktúre hlbšie. To znamená, že jeden veľký kus tuhej látky bude za tých istých podmienok reagovať pomalšie ako rovnaké množstvo látky rozdelené na dva menšie kusy. Zväčšením povrchu látky (rozdrvením, pomletím a pod.) sa zväčší počet dostupných častíc východiskových látok, t. j. zväčší sa počet účinných zrážok a rýchlosť reakcie sa zvýši. (Tento poznatok sa využíva napr. v priemyselných výrobách, kde sa používané materiály rozmeľujú, t. j. drvia, melú a pod.)

Chemická termodynamika.

Termochémia a termochemické zákony

Počas chemických reakcií sa môže uvoľňovať alebo spotrebúvať teplo, elektrická energia, prípadne iné druhy energií. Tepelnými zmenami počas chemickej reakcie sa zaoberá časť chemickej termodynamiky nazvaná *termochémia*.

Každá chemická reakcia je sprevádzaná uvoľňovaním alebo pohlcovaním tepla. Množstvo tepla, ktoré sa pri reakcii uvoľňuje alebo spotrebuje, sa nazýva **reakčné teplo** alebo **tepelné zafarbenie reakcie**. Väčšina chemických reakcií prebieha pri konštantnom tlaku a pre tento prípad sa zaviedla energetická veličina nazvaná *entalpia H*. Pre chemickú reakciu sa udáva *zmena entalpie ΔH* , teda rozdiel entalpií sústavy po reakcii a pred ňou:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

(H_1 – entalpia sústavy na začiatku deja, H_2 – entalpia sústavy na konci deja)

Zmena entalpie je teda reakčné teplo reakcie prebiehajúcej za konštantného tlaku.

Z termochemického pohľadu môžeme rozdeliť chemické reakcie na exotermické a endotermické.

Exotermické reakcie sú také, pri ktorých sa počas reakcie (teda pri zániku väzieb východiskových látok a vzniku väzieb produktov) *uvoľňuje* teplo. Produkty exotermických reakcií majú menšiu energiu ako východiskové látky a ΔH má zápornú hodnotu ($\Delta H < 0$).

Endotermické reakcie sú také, pri ktorých sa teplo *spotrebuje*. Produkty týchto reakcií majú väčšiu energiu ako východiskové látky a ΔH má zápornú hodnotu ($\Delta H > 0$).

Exotermické reakcie niektorých látok prebiehajú spontánne, bez potreby dodania energie zvonku (napr. prudká reakcia Na s vodou). Ale aj mnohé exotermické reakcie prebehnú až po dodaní energie na rozbehnutie (iniciáciu) reakcie – aktivačnej energie, napr. iskrou a pod. (horenie plynu v sporáku: bez iskry zapaľovača plyn iba uniká, ale nehorí – metán nereaguje s kyslíkom).

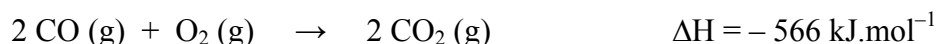
Endotermické reakcie prebiehajú len za neustálej spotreby energie, ktorú dodáva ich okolie prostredníctvom zahrievania. Keď prestaneme zahrievať, reakcia sa zastaví. (Např. uhličitan vápenatý je pri bežnej teplote stály, zahrievaním sa mení na pálené vápno – oxid vápenatý a oxid uhličitý.)

Hodnota reakčného tepla chemickej reakcie závisí od látkového množstva východiskových látok. Reakčné teplo je tým väčšie, čím zreaguje väčšie látkové množstvo východiskových látok (napr. čím viac uhlia v peci zhorí, tým viac tepla sa uvoľní). Preto sa zaviedla veličina mólove teplo reakcie. Mólove teplo reakcie je množstvo tepla, ktoré sa uvoľní alebo spotrebuje, ak zreagujú také látkové množstvá východiskových látok, ako udávajú stechiometické koeficienty v príslušnej chemickej rovnici. Vyjadruje sa obvykle v jednotkách $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Okrem toho hodnota reakčného tepla závisí aj od podmienok, pri ktorých chemická reakcia prebieha, a to od teploty a tlaku. Aby sa mohli reakčné tepla jednotlivých chemických reakcií navzájom porovnávať, zaviedli sa štandardné podmienky – teplota $25\text{ }^\circ\text{C}$, čiže $298,15\text{ K}$ a tlak $101,325\text{ kPa}$. Hodnoty móloveho reakčného tepla pri štandardných podmienkach boli stanovené pre veľký počet chemických reakcií a sú uvedené v tabuľkách.

Ak chceme pri zapisovaní chemickej reakcie uviesť súčasne aj tepelné zafarbenie reakcie, robíme to pomocou tzv. *termochemickej rovnice*.

Termochemická rovnica má určité pravidlá, podľa ktorých sa zapisuje. V termochemických rovniciach uvádzame vždy skupenstvo východiskových látok a produktov reakcie, za rovnicou sa píše hodnota reakčného tepla. Je potrebné uviesť aj skupenský stav všetkých reaktantov, pretože reakčné teplo tej istej látky v rôznych skupenstvách je rôzne (napr. reakciou kyslíka a vodíka môže vzniknúť buď vodná para alebo kvapalná voda, pričom vodná para má vyšší tepelný obsah ako kvapalná voda pri tej istej teplote). Na vyjadrenie skupenstva sú v termochemických rovniciach zaužívané skratky: g – gaseus (plynný), l – liquidus (kvapalný), s – solidus (tuhý), aq – aqua (pre vodný roztok). Napr.:



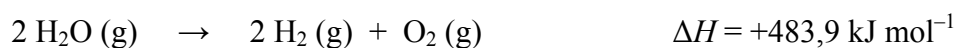
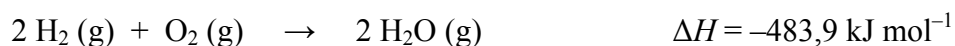
(Čítame: Pri reakcii dvoch mólov plynného oxidu uhoľnatého s jedným móлом plynného kyslíka vznikajú dva móly plynného oxidu uhličitého. Reakciou sa uvoľní 566 kJ tepla.)

Poznať hodnotu reakčného tepla reakcie ešte pred jej priebehom je užitočná informácia, pretože nám umožní prispôbiť tejto vlastnosti praktický postup pri realizácii reakcie, t. j. či bude treba počas reakcie reakčnú zmes zahrievať alebo chladiť a s akou intenzitou. Stanovenie hodnoty reakčného tepla sa však nedá uskutočniť u všetkých reakcií rovnako. Pre niektoré reakcie sa toto meranie realizuje jednoducho, u niektorých to ide s určitými problémami a pre niektoré reakcie je toto meranie prakticky nerealizovateľné. Pre takéto reakcie sa stanovuje reakčné teplo výpočtom zo známych hodnôt reakčného tepla iných, vhodných reakcií. Pri tomto výpočte sú pre nás neoceniteľnou pomôckou tzv. termochemické zákony.

Prvý termochemický zákon

Prvý termochemický zákon znie: *Hodnota reakčného tepla priamej a spätnej reakcie je rovnaká, líši sa iba znamienkom.*

To znamená, že pokiaľ sa nezmenia podmienky chemickej reakcie, reakčné teplo (t. j. zmena entalpie ΔH) vzniku aj rozkladu produktov má rovnakú hodnotu, iba s opačným znamienkom. Napr. pri vzniku dvoch mólov vodnej pary z dvoch mólov plynného vodíka a jedného mólu plynného kyslíka sa uvoľní 483,9 kJ (t. j. $\Delta H = -483,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), naopak pri rozpade dvoch mólov vodnej pary na dva móly plynného vodíka a jeden mól plynného kyslíka sa spotrebuje rovnaké množstvo, čiže 483,9 kJ (t. j. $\Delta H = +483,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$):



Druhý termochemický zákon

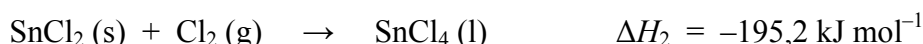
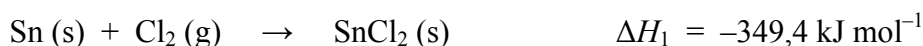
Druhý termochemický zákon znie: *Celkové reakčné teplo reakcie, ktorou vzniká určitý produkt, nezávisí od spôsobu, ako tento produkt vzniká z východiskových látok.*

To znamená, že reakčné teplo celkovej reakcie je rovnaké, či sa uskutoční reakcia naraz alebo cez čiastkové reakcie. Reakčné teplo určitej reakcie prebiehajúcej cez niekoľko medzistupňov je potom dané súčtom reakčných tepiel čiastkových reakcií. Napríklad reakcia kovového cínu s plynným chlóróm za vzniku kvapalného chloridu ciničitého prebieha v dvoch stupňoch. Najprv reaguje jeden mól kovového cínu s jedným móлом plynného chlóru za vzniku jedného mólu tuhého chloridu cínateho, pričom sa uvoľní teplo 349,4 kJ. Vzápätí

prebehne reakcia jedného mólu chloridu cínateho s jedným mólom plynného chlóru za vzniku jedného mólu kvapalného chloridu ciničitého. Táto reakcia je tiež exotermická a uvoľní sa pri nej 195,2 kJ tepla. Výsledná hodnota reakčného tepla reakcie jedného mólu kovového cínu s dvomi mólmami plynného chlóru za vzniku jedného mólu kvapalného chloridu ciničitého je teda súčtom reakčných tepiel postupne uskutočnených čiastkových reakcií:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = (-349,4) + (-195,2) = -544,6 \text{ kJ mol}^{-1},$$

rovnako, ako je výsledná reakcia súčtom oboch čiastkových reakcií:



Tepelné javy pri rozpúšťaní, rozpúšťacie teplo

Rozpúšťacie teplo je tepelná zmena, ktorá nastane pri rozpúšťaní jedného mólu látky v takom množstve rozpúšťadla, aby vznikol roztok požadovaného zloženia. Skladá sa vlastne z dvoch častí. Prvá časť zodpovedá prechodu rozpúšťanej látky do roztoku a druhá časť väzbe molekúl rozpúšťadla na častice rozpustenej látky (solvatácii, resp. hydratácii).

To znamená, že pri rozpúšťaní tuhých látok sa najprv musí rozrušiť kryštálová mriežka, pričom sa teplo spotrebuje (ΔH – zmena entalpie má kladnú hodnotu). Potom sa na častice rozpustenej látky naviažu (solvatujú, hydratujú) molekuly rozpúšťadla, pričom sa teplo uvoľňuje (ΔH – zmena entalpie má zápornú hodnotu). Výsledný tepelný efekt – rozpúšťacie teplo – je súčtom tepelných efektov oboch čiastkových dejov. Znamienko rozpúšťacieho tepla teda závisí od množstva tepla sprevádzajúceho čiastkové deje.

Ak sa pri solvatácii (hydratácii) uvoľní viac tepla, ako bolo potrebné spotrebovať pri rozrušení kryštálovej mriežky, dej je *exotermický*. To znamená, že látky, ktoré sa ochotne solvatujú (hydratujú) majú hodnotu rozpúšťacieho tepla zápornú. Teplota vzniknutého roztoku je vyššia, ako bola pôvodná teplota rozpúšťadla, čiže roztok sa počas rozpúšťania samovoľne zahreje. S takýmto tepelným efektom sa rozpúšťajú niektoré tuhé látky a väčšina kvapalín. Pri rozpúšťaní plynov netreba rozrušiť žiadne súdržné sily medzi jednotlivými časticami plynu (molekulami, príp. atómami), ale naopak, pri rozpúšťaní musia najprv skondenzovať na kvapalinu, čo je spojené s uvoľňovaním tepla, a preto rozpúšťacie teplo plynov je vždy záporné.

Ak sa na rozrušenie kryštálovej mriežky spotrebuje viac tepla ako sa pri solvatácii (hydratácii) uvoľní, dej je *endotermický*, a teda soli s veľkou mriežkovou energiou budú mať rozpúšťacie teplo kladné. To znamená, že teplota vzniknutého roztoku je nižšia, ako bola pôvodná teplota rozpúšťadla, roztok sa počas rozpúšťania samovoľne ochladzuje, preto je vhodné pri príprave roztokov takýchto látok zmes zahrievať.

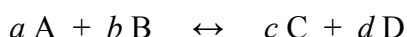
Chemická rovnováha

Výskum kinetiky chemickej reakcie ukázal, že reakcie zväčša neprebiehajú až do úplného vymiznutia východiskových látok, ale v určitom okamihu nastane stav, kedy sa zdanlivo zdá, akoby chemická reakcia prestala prebiehať – nastáva stav *chemickej rovnováhy*. Takáto sústava obsahuje východiskové látky aj produkty v určitých koncentráciách, ktoré sa už s časom nemenia. Preto sa zdá, akoby sa reakcia zastavila. V skutočnosti však prebieha neustále ďalej, ale v danom okamihu sa vytvorí práve toľko produktov, koľko sa ich v tom momente rozloží späť na východiskové látky. Preto rovnováha, ktorá nastala, nie je statická, ale je to *dynamická rovnováha*.

Takéto reakcie, ktoré prebiehajú oboma smermi, nazývame *vratné (rovnovážne)*. V súčasnosti prevláda názor, že všetky reakcie sú vratné. Iba v prípade, že je koncentrácia východiskových látok v rovnovážnom stave nepatrná, môžeme reakcie označiť za *jednosmerné*. O konečnom zložení reakčnej sústavy v rovnovážnom stave rozhodujú podmienky reakcie, t. j. počiatočné zloženie sústavy, teplota, tlak a charakter reakcie.

Rovnovážna konštanta

Pre vyjadrenie vratnosti chemickej reakcie používame obojsmernú šípku umiestnenú medzi východiskové látky a produkty. Pre vratnú chemickú reakciu vyjadrenú všeobecnou chemickou rovnicou



platí podľa zákona účinku hmotností vzťah pre rýchlosť priamej reakcie (prebiehajúcej zľava doprava):

$$v_1 = k_1 \cdot c^a(A) \cdot c^b(B)$$

a rýchlosť spätnej reakcie (zľava doprava) vyjadrená vzťahom

$$v_2 = k_2 \cdot c^c(C) \cdot c^d(D)$$

Rovnovážny stav nastane v okamihu, keď sa rýchlosti priamej aj spätnej reakcie vyrovnajú, teda platí

$$v_1 = v_2$$

Po dosadení za v_1 a v_2 dostaneme:

$$k_1 \cdot c^a(A) \cdot c^b(B) = k_2 \cdot c^c(C) \cdot c^d(D)$$

Po úprave, pri ktorej prenesieme konštantné veličiny (rýchlostné konštanty) na ľavú stranu rovnice a premenné (koncentrácie) na pravú stranu rovnice, dostaneme:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} = K$$

Kde K je tzv. *rovnovážna konštanta*.

Z dôvodu zjednodušenia zápisu konvenčne používame pre zápis rovnovážnej koncentrácie symbol uvažovanej látky v hranatých zátvorkách. Napr. symbol rovnovážnej koncentrácie látky A: $c^a(A)$ bude prepísaný zjednodušeným symbolom: $[A]$. Po tejto formálnej úprave bude mať vzťah pre rovnovážnu konštantu tvar:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

čiže rovnovážna konštantá reakcie sa rovná podielu súčinu rovnovážnych koncentrácií produktov a súčinu rovnovážnych koncentrácií východiskových látok umocnených príslušnými stechiometrickými koeficientmi. Veľká hodnota rovnovážnej konštanty znamená, že rovnovážny stav sa ustálil na vysokých hodnotách koncentrácií produktov a nízkych hodnotách koncentrácií východiskových látok, čiže rovnováha je posunutá smerom k tvorbe reakčných produktov a naopak.

Hodnota rovnovážnej konštanty pre danú chemickú reakciu závisí iba od teploty, pri ktorej reakcia prebieha. Každý rovnovážnej reakcii prislúcha jej vlastná hodnota rovnovážnej konštanty, ktorá je pre túto reakciu typická, charakteristická. Boli stanovené rovnovážne konštanty pre veľké množstvo chemických reakcií a ich hodnoty sú tabelované.

Faktory ovplyvňujúce chemickú rovnováhu

Rovnovážny stav chemickej reakcie sa nemení, pokiaľ sa nezmenia vonkajšie podmienky, pri ktorých daná reakcia prebieha. Akonáhle sa však zmenia vonkajšie podmienky reakcie, rovnováha sa poruší a v sústave začnú prebiehať deje, ktoré smerujú k ustáleniu novej rovnováhy zodpovedajúcej zmeneným podmienkam. Je dôležité si uvedomiť, že pri ustálení novej rovnováhy sa nemení hodnota rovnovážnej konštanty (ak sa nezmení teplota, pri ktorej reakcia prebieha), pretože jej hodnota – ako napovedá i jej pomenovanie – je konštantná. To, čo sa pri tom zmení, sú koncentrácie reaktantov (východiskových látok aj produktov), a to tým spôsobom, že sa ustália na takých nových hodnotách, pri ktorých sa zachová pôvodná hodnota rovnovážnej konštanty.

Smer, ktorým sa posunie rovnováha pri zmene vonkajších podmienok, určuje tzv. *princíp pohyblivej rovnováhy*, ktorý vyslovili H. LeChatelier a K. F. Braun:

Porušenie rovnováhy sústavy vonkajším pôsobením vyvoláva zmeny, ktorými sa sústava usiluje zamedziť účinkom tohto pôsobenia.

Zjednodušene môžeme tento princíp vysvetliť tak, že porušenie rovnováhy vonkajším vplyvom (akciou) vyvolá dej (reakciu), ktorý smeruje k zrušeniu tohto účinku.

Vplyv zmeny koncentrácie látok na chemickú rovnováhu

Ak po ustálení rovnováhy pridáme do reakčnej sústavy nové množstvá východiskových látok, nastáva posun rovnováhy reakcie v smere tvorby produktov (v smere zľava doprava). Tento jav si môžeme vysvetliť práve pomocou princípu pohyblivej rovnováhy: porušenie rovnováhy nastalo prídavkom východiskových látok, čo v reakčnej sústave vyvolalo reakciu smerujúcu k zrušeniu tohto účinku, čiže k zníženiu koncentrácie východiskových látok, a to ich zreagovaním na produkty.

Posúvanie rovnováhy smerom k produktom môžeme dosiahnuť aj odoberaním produktov zo sústavy. Čím viac produktov zo sústavy odoberieme, tým väčšie množstvo prítomných reaktantov zreaguje a reakcia sa opäť posúva zľava doprava, až pokiaľ sa neustáli nová

rovnováha (zodpovedajúca príslušnej koncentrácii reaktantov). Tento spôsob sa využíva pri niektorých priemyselných výrobách, keď je potrebné získať väčší výťažok produktu zo suroviny.

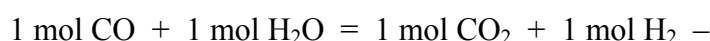
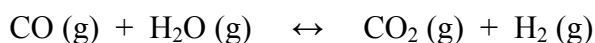
Vplyv zmeny teploty na chemickú rovnováhu

Zvyšovanie teploty posúva rovnováhu v smere priebehu tej reakcie, pri ktorej sa teplo pohlcuje (v smere endotermickej reakcie). Dochádza k zvýšeniu rovnovážnych koncentrácií produktov a k poklesu rovnovážnych koncentrácií východiskových látok. *Zvyšovaním teploty sa hodnota rovnovážnej konštanty zvyšuje.*

Naopak, ak teplota reakčnej zmesi klesá, posúva sa rovnováha v smere priebehu tej reakcie, pri ktorej sa teplo uvoľňuje (v smere exotermickej reakcie) – tým sa vlastne dosahuje opätovné zvýšenie teploty. Dochádza k zvýšeniu rovnovážnych koncentrácií východiskových látok a k zníženiu rovnovážnych koncentrácií produktov. *Znižovaním teploty sa hodnota rovnovážnej konštanty znižuje.*

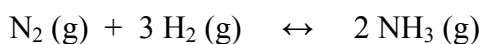
Vplyv zmeny tlaku na chemickú rovnováhu

Vplyv zmeny tlaku na chemickú rovnováhu sa prejavuje iba v plynných sústavách a iba pri tých reakciách, pri ktorých sa celkové látkové množstvo východiskových látok líši od celkového látkového množstva produktov (súčet stechiometrických koeficientov východiskových látok je iný ako súčet stechiometrických koeficientov produktov). Ak pri reakcii vzrastá celkové látkové množstvo, zvýšenie tlaku posunie rovnováhu v smere východiskových látok, lebo sa tým kompenzuje nárast celkového látkového množstva. Ak sa však celkové látkové množstvo reakciou znižuje, zvýšenie tlaku v sústave znamená posun rovnováhy v smere tvorby produktov, aby sa kompenzoval úbytok celkového látkového množstva. Ak sa pri reakcii celkové látkové množstvo zúčastnených plynných látok nemení, zmena tlaku nemá vplyv na rovnováhu reakcie, napr. v reakcii:



– na oboch stranách rovnice sú rovnaké látkové množstvá (2 móly) prítomných reaktanov – zmena tlaku nemá vplyv.

Avšak v reakcii:



– na ľavej strane rovnice sú 4 móly východiskových látok, ale na druhej iba 2 móly produktov – zmena tlaku má vplyv. V tomto prípade sa celkové látkové množstvo znižuje, takže zvyšovanie tlaku posúva rovnováhu v smere tvorby produktu amoniaku.

Vplyv katalyzátora na chemickú rovnováhu

Pridanie katalyzátora do rovnovážnej sústavy nespôsobí posun chemickej rovnováhy, pretože katalyzátor urýchľuje (alebo spomaľuje) aj priamu aj spätnú reakciu rovnako, a teda nedochádza k posúvaniu rovnovážneho stavu (katalyzátor znižuje, resp. zvyšuje aktivačnú energiu oboch reakcií rovnako). Účinkom prítomného katalyzátora sa iba zvýši, resp. zníži rýchlosť, s ktorou sa rovnovážny stav dosiahne.