

O skupenstvách hmoty

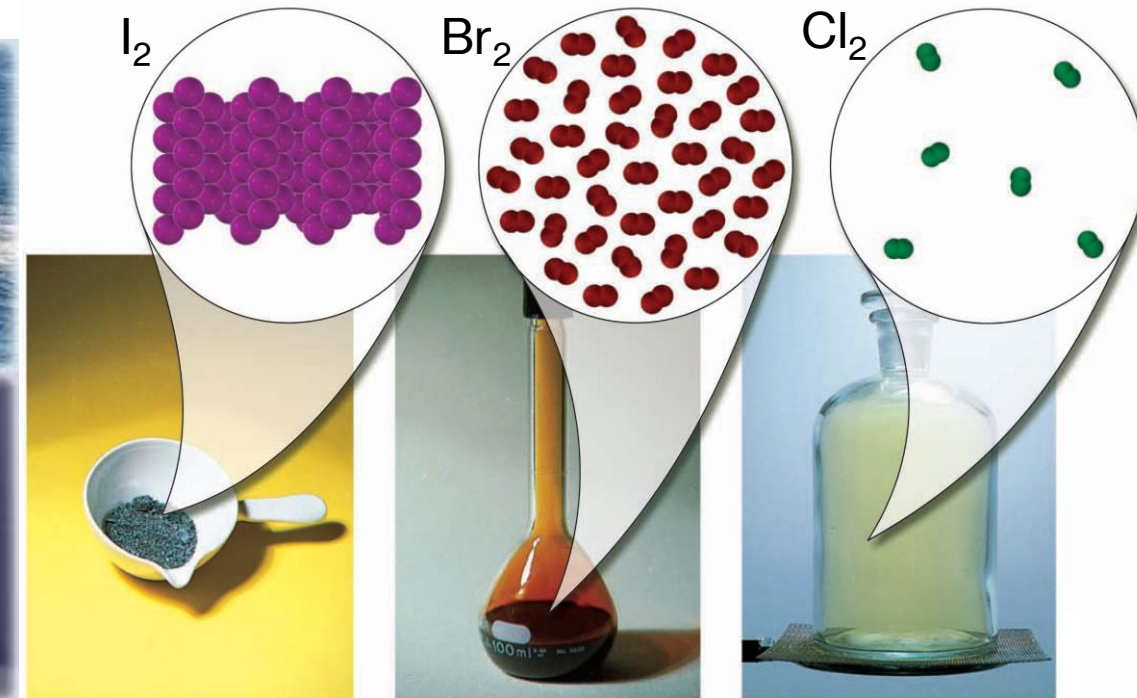
The background of the slide is an abstract composition of low-poly, geometric shapes. On the left, there are teal and light green shapes. A large, curved shape in the center transitions from orange to red to dark blue. On the right, there are light blue and white shapes. The overall effect is a modern, geometric landscape.

Skupenské stavy

pevné, kvapalné, plynné, plazma

- plazma (štvrtý skupenský stav hmoty) vzniká, keď sa do plynu pridá značné množstvo E (napr. vo forme tepla alebo elektrickej E)
- plyn $\rightarrow$ plazma (ionizácia)
- plazma $\rightarrow$ plyn (rekombinácia, al. deionizácia)

- kvapalina $\leftrightarrow$ pevná látka (tuhnutie – exoterm / topenie – endoterm)
- kvapalina $\leftrightarrow$ plyn (vaporizácia – endoterm / kondenzácia – exoterm)
- pevné skupenstvo $\leftrightarrow$ plyn (sublimácia – endoterm / depozícia – exoterm)



Pevné	Kvapalné	Plynné
1. Dobre definovaný stály tvar (pevnosť) 2. Odolnosť voči kompresii 3. Vyššia hustota ako u väčšiny kvapalín 4. Nejde o tekutinu 5. Veľmi pomalá difúzia naprieč pevnou fázou 6. Pravidelné usporiadanie častíc veľmi blízko pri sebe; častice sa zväčša vyznačujú iba vibračným pohybom	1. Neurčitý tvar (prispôsobí sa tvaru nádoby) 2. Zachováva si určitý objem (veľmi malá stlačiteľnosť) 3. "Stredná" hustota 4. Tekutina 5. V rámci kvapalín a ich zmesí (ak sú miešateľné) prebieha difúzia 6. Pozostáva s neusporiadaných klastrov častíc nachádzajúcich sa v relatívnej blízkosti; častice sú v náhodnom 3D pohybe	1. Neurčitý tvar (vyplní 100% objemu nádoby) 2. Stlačiteľné 3. Nízka hustota 4. Tekutina 5. Rýchla difúzia 6. Extrémna neusporiadanosť častíc so značným zastúpením prázdnych miest, častice vykonávajú rýchly náhodný trojrozmerný pohyb

Plyn

viacero vlastností plynov bolo známych už 17. a 18. storočí

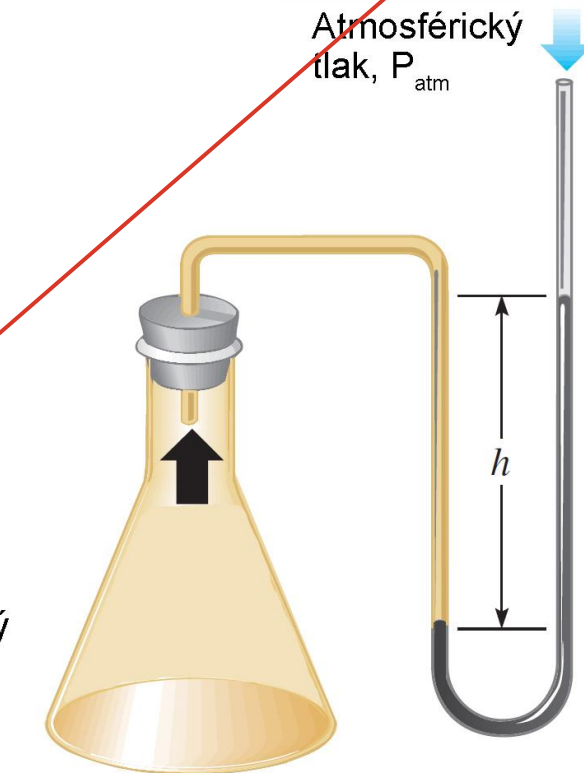
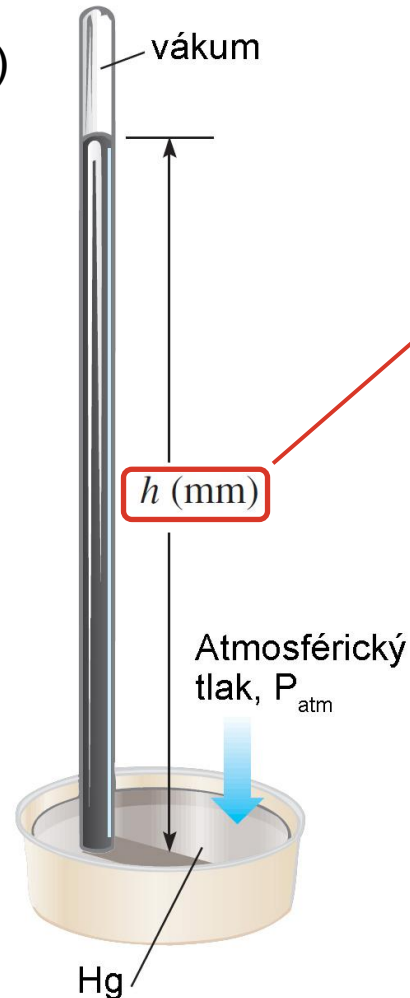
- dajú sa ľahko stlačiť na menšie objemy → ich hustotu možno zvýšiť aplikáciou tlaku
- pôsobia tlakom na okolie; na ich udržanie v rámci určitého objemu je tiež potrebné vyvinúť tlak
- rozpínajú sa bez obmedzenia → vzorka plynu úplne a rovnomerne zaberie objem akejkoľvek nádoby
- v plynoch sa intenzívne uplatňuje difúzia → vzorky plynu umiestnené v nádobe sa úplne zmiešajú; naopak, rôzne plyny v zmesi sa neoddeľujú
- množstvo a vlastnosti plynov sa vťahujú vždy na určitú teplotu, tlak, objem a počet prítomných molekúl; napríklad vzorka plynu zaberá pri rovnakom tlaku väčší objem, keď je horúca, ako pri nižšej teplote, avšak počet molekúl sa nemení



Tlak

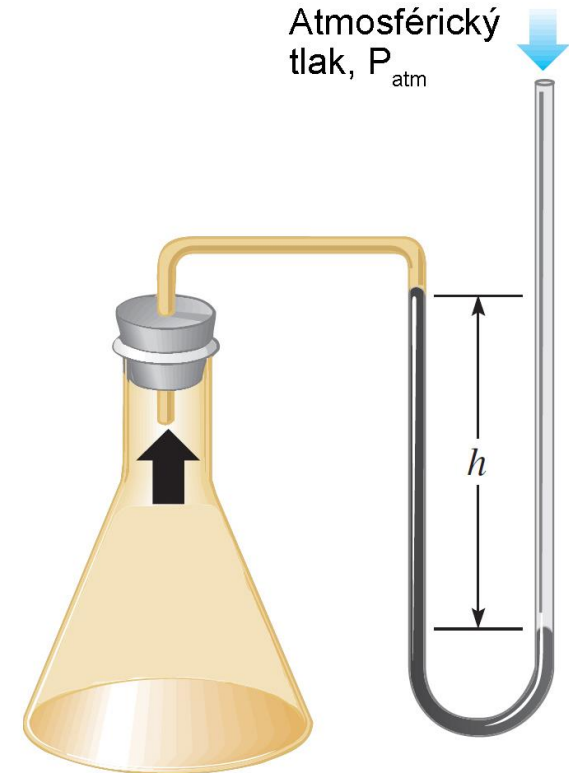
сила (N) pôsobiaca na jednotku plochy (m²), jednotka SI: pascal (Pa) (používa sa veľa rôznych jednotiek)

	Pa	bar	atm	Torr	psi
Pa	1	0.00001	9.8692×10^{-6}	0.0075006	0.0001450377
bar	100000	1	0.98692	750.06	14.50377
atm	101325	1.01325	1	760	14.69594
Torr	133.322	0.00133322	0.00131579	1	0.01933672
μmHg	0.133322	1.33322×10^{-6}	1.31579×10^{-6}	0.001	1.933672×10^{-5}
psi	6894.757	0.06894757	0.068046	51.7151	1



tlak plynu v nádobe > atm. tlak

$$P_{\text{gas}} (\text{torr}) = P_{\text{atm}} (\text{torr}) + h \text{ torr}$$



tlak plynu v nádobe < atm. tlak

$$P_{\text{gas}} (\text{torr}) = P_{\text{atm}} (\text{torr}) - h \text{ torr}$$

Boylove experimenty

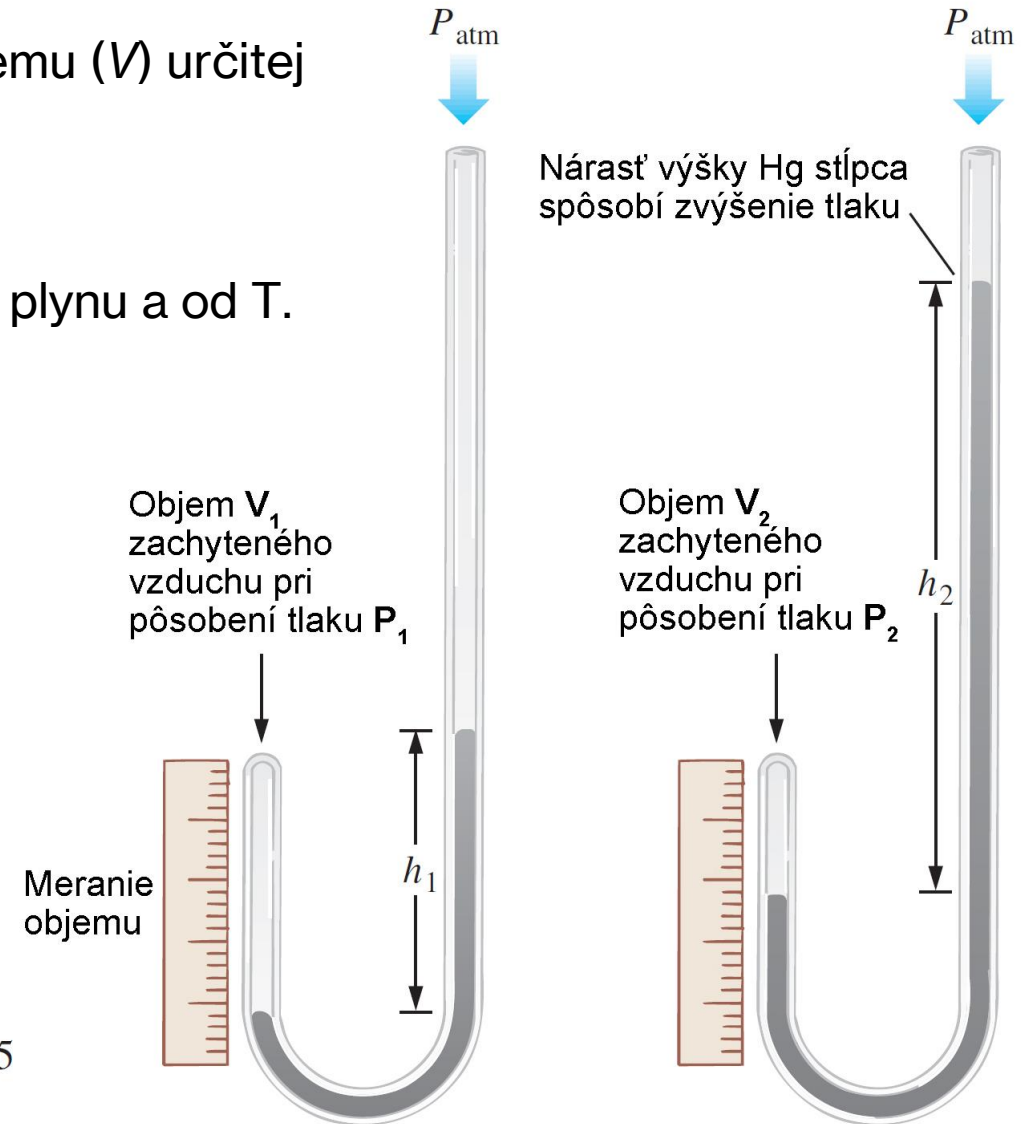
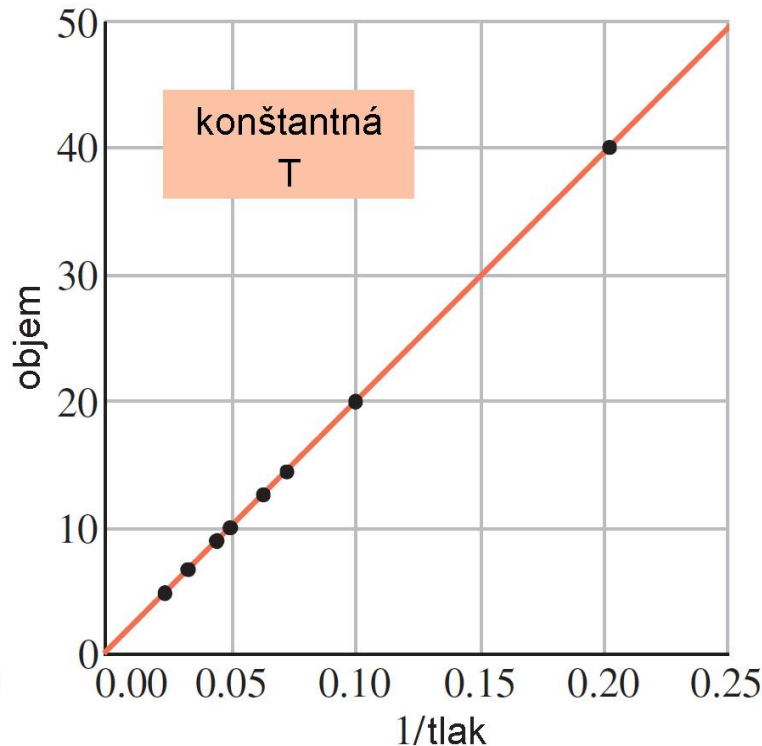
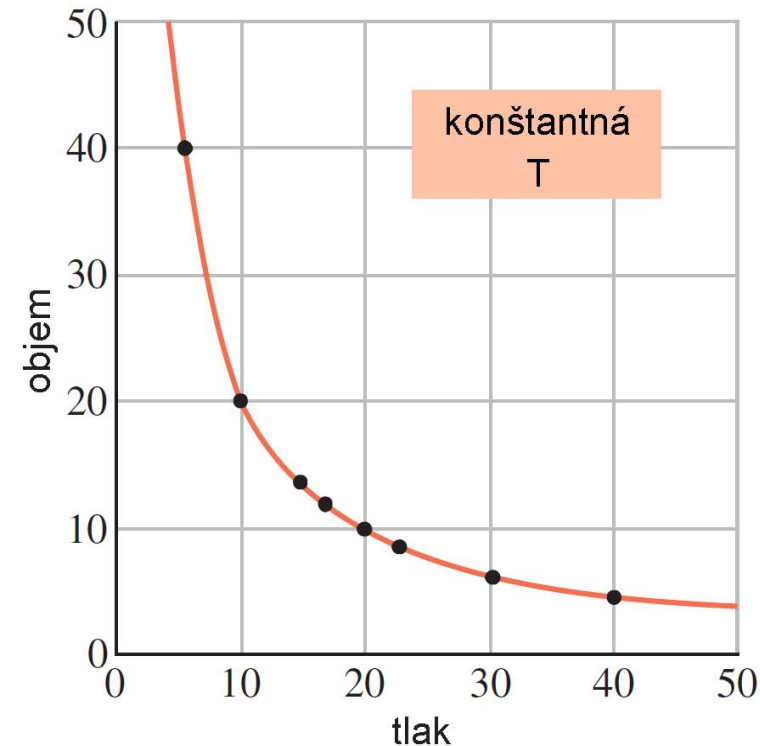
Pri konštantnej teplote bude objem určitého množstva (hmotnosti) plynu prevrátenou hodnotou pôsobiaceho tlaku

$$V \propto \frac{1}{P} \text{ alebo } V = k \left(\frac{1}{P} \right) \text{ (konštantné } n, T)$$

- Boylov-Mariottov zákon: pri danej T je súčin tlaku (P) a objemu (V) určitej hmotnosti plynu konštantný.

$$PV = k \text{ (za predpokladu konštantnej } n, T)$$

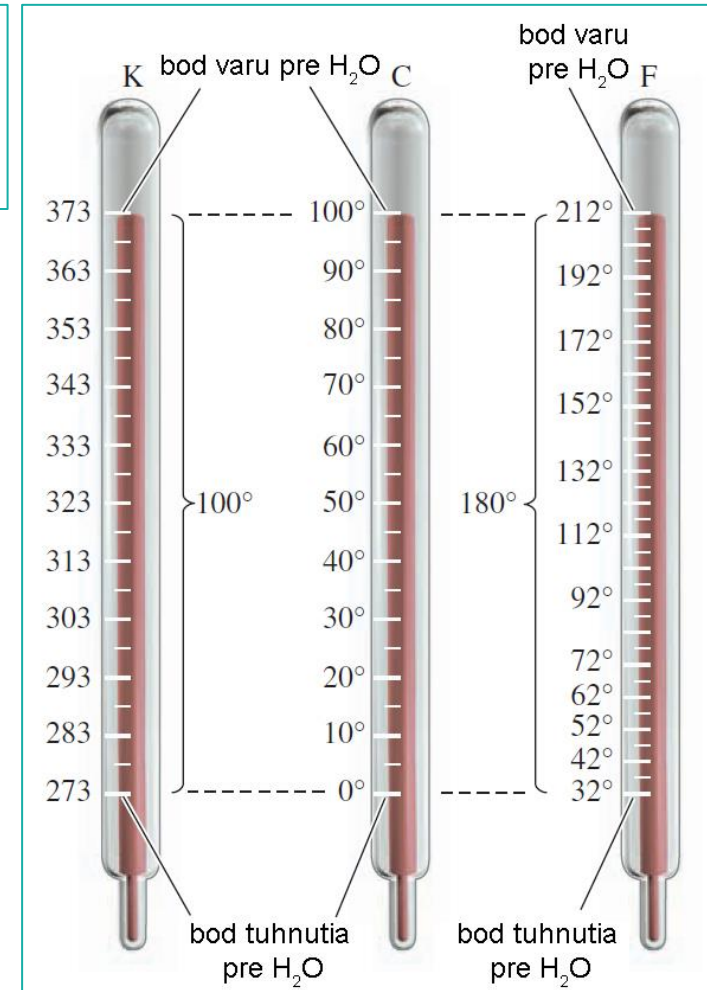
- Hodnota k závisí od množstva (počtu molov, n) prítomného plynu a od T .



Teplo a teplota

$$^{\circ}\text{F} = 1.8^{\circ}\text{C} + 32^{\circ}$$
$$^{\circ}\text{C} = \frac{(^{\circ}\text{F} - 32^{\circ})}{1.8}$$

- keďže rozlišujeme medzi exo a endotermickými reakciami (procesmi) je potrebné kvantifikovať intenzitu tepla, energetickú bilanciu pozorovaných zmien
- teplota je kvantitatívne vyjadrenie intenzity tepla (K, $^{\circ}\text{C}$, $^{\circ}\text{F}$)
- teplo je forma E ktorá (vždy) prúdi z teplejších miest do chladnejších
- jednotkou tepla je Joule (J), 1 J je definovaný ako $1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2$ prečo? V tomto prípade ide o vyjadrenie prostredníctvom kinetickej energie pohybujúcich sa častíc
- kinetická E telesa s hmotnosťou m pohybujúceho sa rýchlosťou v je daná $\frac{1}{2}mv^2$ napr. kinetická E 2 kg telesa pohybujúceho sa rýchlosťou 1 m/s bude = 1 J, keďže $\frac{1}{2}(2 \text{ kg})(1 \text{ m/s})^2 = 1 \text{ kg m}^2/\text{s}^2 = 1 \text{ J}$ sú aj rôzne iné vyjadrenia, napr. staršou jednotkou E je 1 cal, čo zodpovedá energii potrebnej na zvýšenie teploty 1g H_2O zo 14,5 na 15,5 $^{\circ}\text{C}$



Charlesov zákon a škála teploty

Línie grafu v dolnej časti znázorňujú lineárny trend zmeny objemu pri zmene teploty pre rovnakú hmotnosť toho istého plynu pri pôsobení troch rôznych tlakov (A, B a C); D znázorňuje správanie plynu, ktorý kondenzuje za vzniku kvapaliny (pri 50 °C) v dôsledku ochladenia

- Jacques Charles (1746 – 1823) a Joseph Gay-Lussac (1778 – 1850) prišli na to, že rýchlosť rozpínania plynu je s narastajúcou T

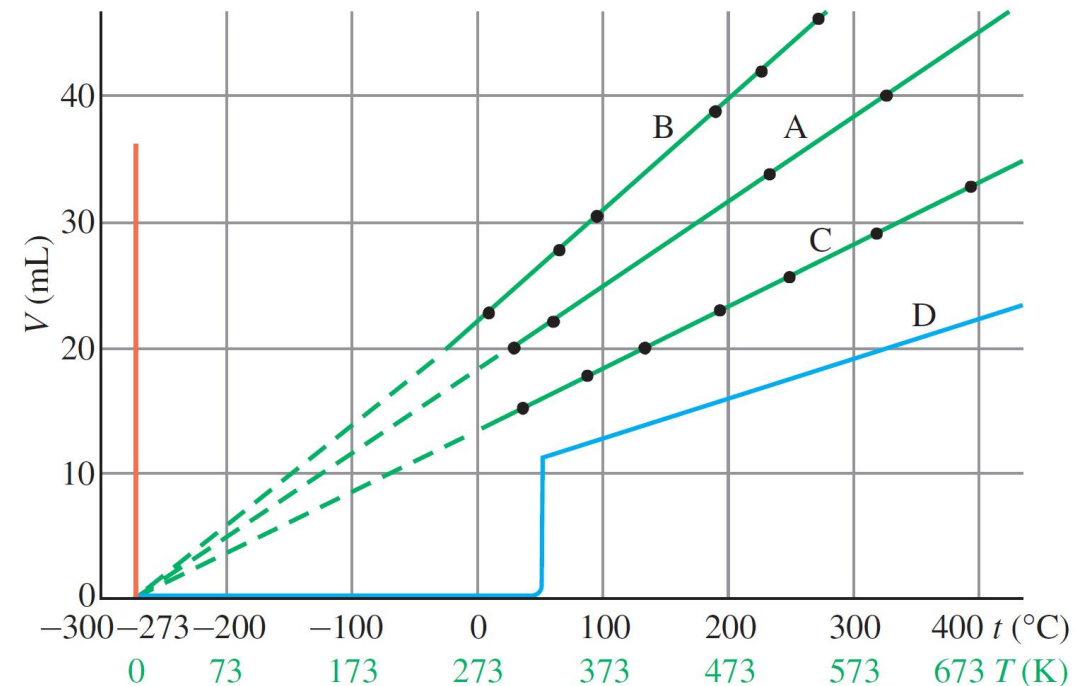
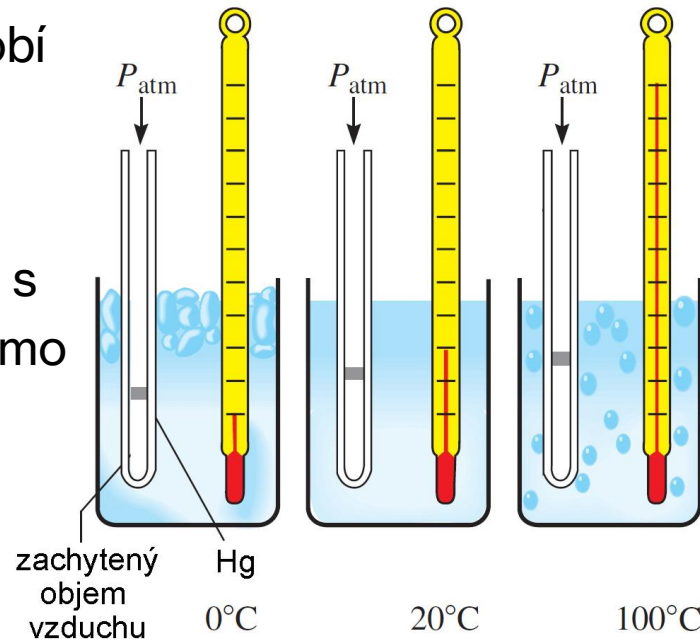
konštantná a rovnaká pre všetky plyny, pokiaľ pôsobí konštantný tlak.

- Pri konštantnom tlaku je objem, ktorý zaberá plyn s určitou hmotnosťou, priamo úmerný jeho (absolútnej) teplote.

$$V \propto T \quad \text{alebo} \quad V = kT \quad (\text{konštantné } n, P)$$

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

(platí pre konštantnú hmotnosť plynu pri pôsobení konštantného tlaku)



Kombinácia Boylovho a Charlesovho zákona

- Boyleov zákon spája tlaky a objemy vzorky plynu pri konštantnej teplote a Charlesov zákon spája objemy a teploty pri konštantnom tlaku. Skombinovaním oboch zákonov do jedného výrazu dostávame rovnicu:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (\text{konštantné množstvo plynu})$$

- Z toho, čo bolo doposiaľ uvedené vyplýva, že tlak a teplota významne ovplyvňujú hustotu a objem plynov; preto sa parametre plynov vzťahujú k určitým referenčným (štandardným) teplotno-tlakovým podmienkam; tie zodpovedajú $T = 0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (273.15 K) a $P = 1 \text{ atm}$ (760 torr)
- Je potrebné, aby sa pri výpočte parametrov plynov narábalo s teplotou v kelvinoch. Objemy možno vyjadriť v ľubovoľných jednotkách, pokiaľ sú obe rovnaké. Podobne možno použiť ľubovoľné jednotky tlaku, aj tie však musia byť zhodné.

Avogadrov zákon

- Pri konštantnej teplote a tlaku je objem V , ktorý zaberá vzorka plynu, priamo úmerný počtu molov plynu n .

$$V \propto n \qquad V = kn \qquad \frac{V}{n} = k$$

- Pre dve vzorky plynu pri rovnakej teplote a tlaku možno vzťah medzi objemami a počtom molov vyjadriť ako:

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} \quad (\text{konštantné } T, P)$$

- Objem, ktorý zaberá jeden mol plynu pri štandardnej teplote a tlaku (STP), sa označuje ako štandardný molárny objem. Jeho hodnota pre jednotlivé plyny je veľmi podobná hodnote štandardného molárneho objemu ideálneho plynu $\rightarrow 22,414$ litra na mol (pri STP).

Zákony pre ideálny plyn

- Rovnako ako predtým, proporcionality možno zmeniť na rovnosť zavedením konštanty, pre ktorú používame symbol R:

$$V = R \left(\frac{nT}{P} \right) \rightarrow \boxed{PV = nRT}$$

Boylov zákon	$V \propto \frac{1}{P}$	(konštantné T a n)
Charlesov zákon	$V \propto T$	(konštantné P a n)
Avogadrov zákon	$V \propto n$	(konštantné T a P)
Spolu	$V \propto \frac{nT}{P}$	(bez obmedzení)

- Vzťah sa nazýva (stavová) rovnica ideálneho plynu. Číselná hodnota R, univerzálnej plynovej konštanty, závisí od výberu jednotiek pre P, V a T. Jeden mol ideálneho plynu zaberá 22,414 litra pri tlaku 1 atmosféry a teplote 273,15 K (normálna teplota). Riešením rovnice ideálneho plynu pre R dostaneme:

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{(1.0000 \text{ atm})(22.414 \text{ L})}{(1.0000 \text{ mol})(273.15 \text{ K})} = 0.082057 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

1. Jednotlivé zákony pre ideálny plyn sa zvyčajne používajú na výpočet zmien podmienok pre vzorku plynu (dolné indexy možno chápať ako „pred“ a „po“).

Boylov zákon

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

(pre dané množstvo plynu pri konštantnej teplote)

Charlesov zákon

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

(pre dané množstvo plynu pri konštantnom tlaku)

Kombinácia

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

(pre dané množstvo plynu)

Avogadrov zákon

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$$

(pre vzorky plynu pri rovnakej teplote a tlaku)

Vzorka čistej plynnej látky s hmotnosťou 0,109 g zaberá objem 112 ml pri teplote 100 °C a tlaku 750 torr. Aká je molekulová hmotnosť zlúčeniny?

$$P = 750 \text{ torr} \rightarrow 0.987 \text{ atm}$$

$$n = \frac{PV}{RT}$$

$$(0.987 \text{ atm})(0.112 \text{ L})$$

$$\left(0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(373 \text{ K})$$

2. Rovnica pre ideálny plyn sa používa na výpočet jednej zo štyroch premenných P, V, n a T, ktoré charakterizujú vzorku plynu pri pôsobení ľubovoľných podmienok.

$$PV = nRT$$

etán alebo
NO
↓

$$\frac{0.109 \text{ g}}{0.00361 \text{ mol}} = 30.2 \text{ g/mol}$$

Daltonov zákon parciálnych tlakov

- mnohé plyny, vrátane atmosféry Zeme, sú zmesi, ktoré pozostávajú z rôznych látok. Celkový počet molov v zmesi plynov je daný:

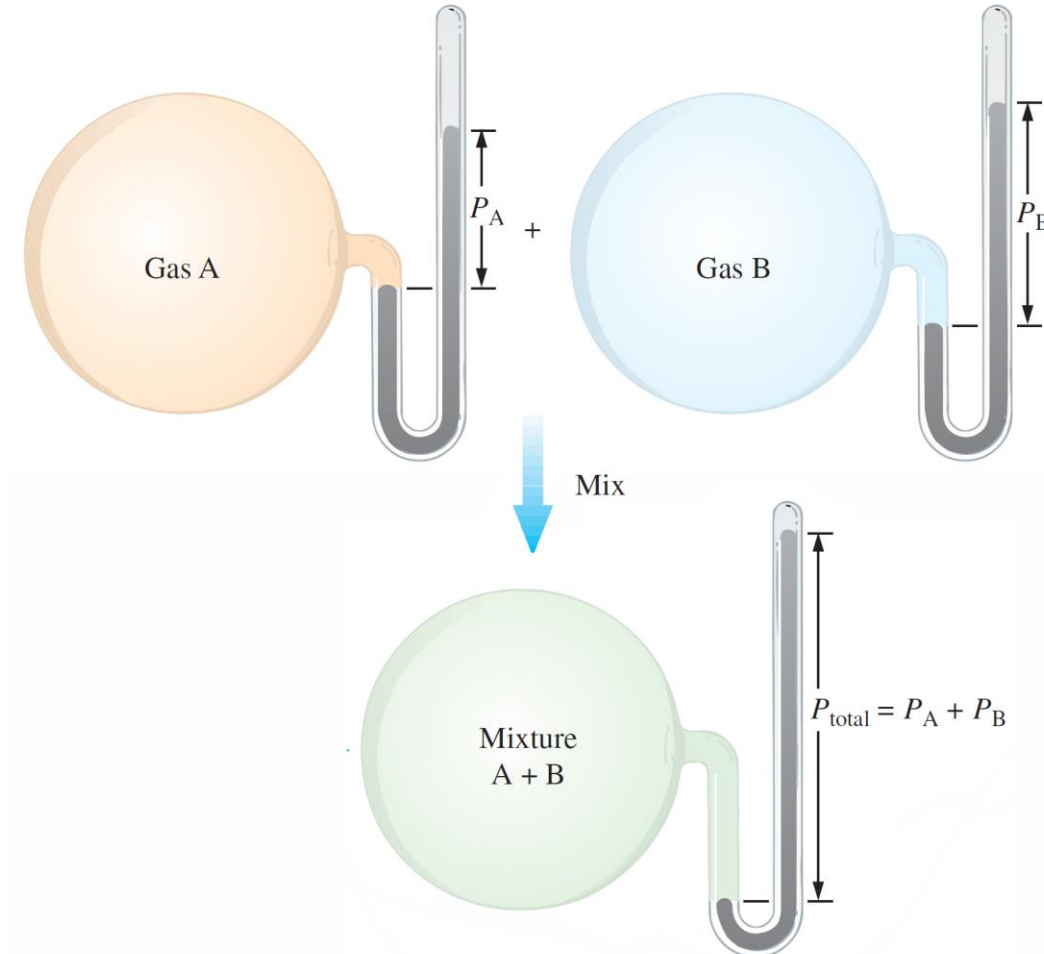
$$n_{\text{total}} = n_A + n_B + n_C + \dots$$

- kde n_A , n_B atď. predstavujú počty molov každého prítomného plynu. Úpravou rovnice pre ideálny plyn, $P_{\text{total}}V = n_{\text{total}}RT$, za účelom vyjadrenia celkového tlaku P_{total} a následným dosadením za n_{total} dostaneme:

$$P_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}}RT}{V} = \frac{(n_A + n_B + n_C + \dots)RT}{V}$$

$$P_{\text{total}} = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} + \frac{n_C RT}{V} + \dots$$

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B + P_C + \dots \quad (\text{konštantný } V, T)$$



Molárny zlomok a parciálny tlak

- Zloženie akejkoľvek zmesi môžeme opísať prostredníctvom molárneho zlomku jednotlivých zložiek. Molárny zlomok X_A zložky A v zmesi je definovaný ako:

$$X_A = \frac{\text{počet molov A}}{\text{celkový počet molov (všetkých zložiek)}}$$

- Rovnako ako akýkoľvek iný zlomok, aj molárny z. je bezrozmerná veličina/parameter.
- Rovnicou pre ideálny plyn možno vyjadriť počet molov každej zložky

$$n_A = P_A V / RT, n_B = P_B V / RT, \dots \rightarrow n_{\text{total}} = P_{\text{total}} V / RT$$

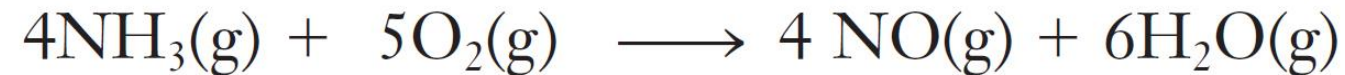
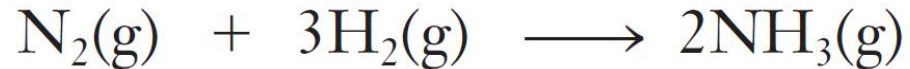
- Pre plynnú zmes bude vzťah medzi molárnym zlomkom každej zložky a jej parciálnym tlakom:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots} = \frac{P_A V / RT}{P_{\text{total}} V / RT} \quad X_A = \frac{P_A}{P_{\text{total}}}; \text{ podobne, } X_B = \frac{P_B}{P_{\text{total}}}; \dots \quad P_A = X_A \times P_{\text{total}}; \quad P_B = X_B \times P_{\text{total}}; \dots$$

- vzťah sa zjednoduší vykrátením V, R a T a po vyjadrení P_A vlastne dostávame ďalšiu formuláciu daltonovho zákona: parciálny tlak každého plynu sa rovná jeho molárnemu zlomku v plynnej zmesi vynásobenému celkovým tlakom zmesi.

Zákon objemových zlučovacích pomerov (Gay-Lussac)

- Pri konštantnej teplote a tlaku možno objemy reagujúcich plynov vyjadriť ako pomer jednoduchých celých čísel.
- Pomer sa získa na základe koeficientov vo vyváženej rovnici reakcie (koeficienty vyjadrujú jednotky objemu).
- Zákon platí iba pre plynné látky pri konštantnej teplote a tlaku.
- Príklady, založené na experimentálnych pozorovaniach pri konštantnej teplote a tlaku:

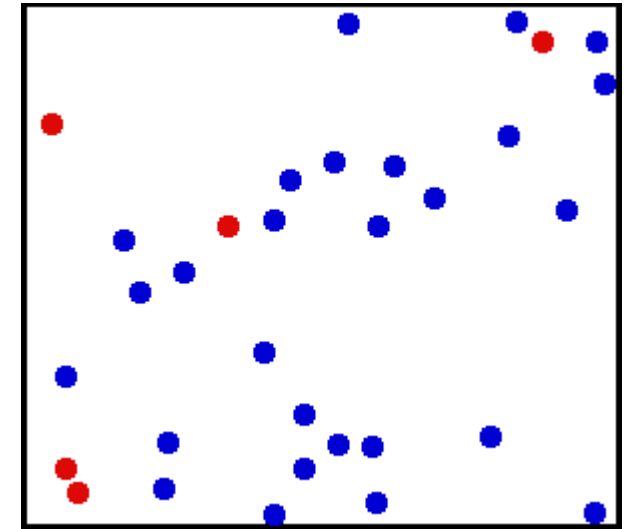


Kinetická teória plynov

Rudolf Clausius (1822 – 1888) publikoval teóriu, ktorá sa pokúšala vysvetliť rôzne experimentálne pozorovania zhrnuté Boyleom, Daltonom, Charlesom a Avogadrom → vyplynuli z nej základné predpoklady kinetickej teórie ideálneho plynu:

1. Plyny sú tvorené diskretnými molekulami. Jednotlivé molekuly sú veľmi malé a sú od seba veľmi vzdialené v porovnaní s ich (vlastnou) veľkosťou.
2. Molekuly plynu sa pohybujú rôznymi rýchlosťami, pričom ich pohyb je kontinuálny (nepretržitý), náhodný a priamočiary.
3. Zrážky medzi molekulami plynu a stenami nádoby sú elastické; celková energia pri zrážkach ostáva zachovaná, čo znamená, že pri nich nedochádza k zisku ani strate energie.
4. Medzi zrážkami molekuly na seba nepôsobia žiadnymi príťažlivými ani odpudivými silami; namiesto toho sa každá molekula pohybuje priamočiaro konštantnou rýchlosťou.

ilustrácia nereprezentuje model ideálneho plynu → v jeho prípade sa totiž nepredpokladá, že dochádza ku kolíziám molekúl (**v reálnych plynoch k nim však dochádza**)



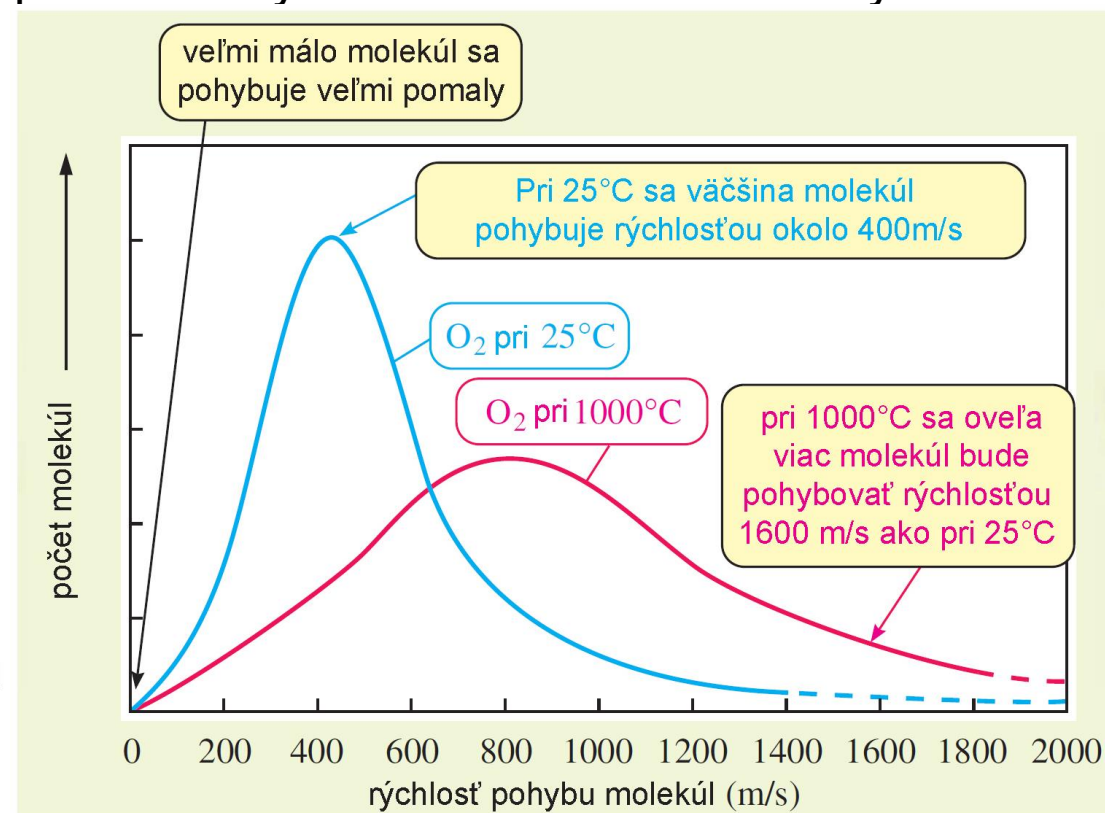
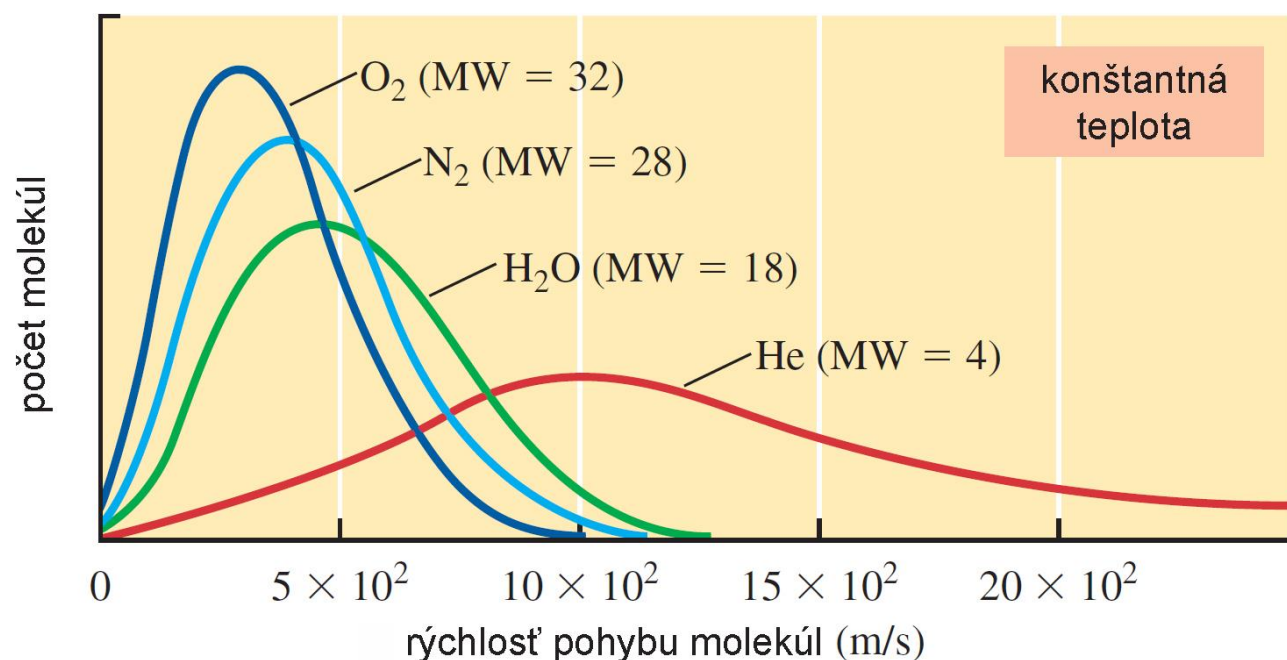
Kinetická energia je energia, ktorú teleso nadobúda vďaka pohybu. Je daná $\rightarrow \frac{1}{2}mu^2$ kde m , je hmotnosť telesa a u je jeho rýchlosť (m/s). Predpoklady kinetickej teórie plynov možno použiť za účelom formulovania vzťahu medzi teplotou a kinetickou E molekúl.

$$\text{priemerná molekulárna } KE = \overline{KE} \propto T$$

$$\text{priemerná molekulárna rýchlosť} = \bar{u} \propto \sqrt{\frac{T}{\text{molekulárna váha}}}$$

Kinetická teória plynov

- Priemerná kinetická energia plyných molekúl je priamo úmerná absolútnej teplote vzorky. Priemerné kinetické energie molekúl rôznych plynov sú pri danej teplote rovnaké.
- Napr. priemerné kinetické energie molekúl sú rovnaké vo vzorkách He, H₂O, N₂ a O₂ pri rovnakej teplote. Najľahšie molekuly, He, však majú oveľa vyššie priemerné rýchlosti ako ťažšie molekuly H₂O, N₂ a O₂ pri rovnakej teplote

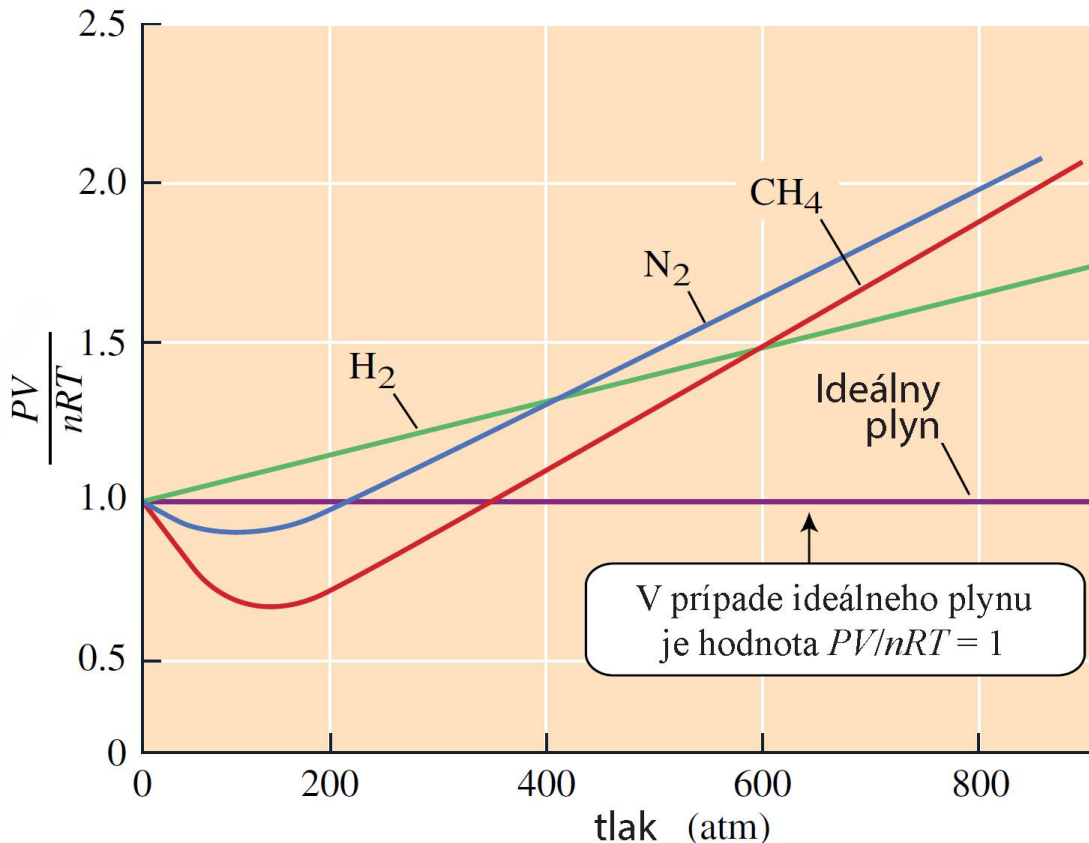


Zákony pre ideálny plyn “vo svetle” kinetickej teórie

- Boyle: tlak plynu pôsobiaci na steny nádoby je daný nárazmi molekúl. Podstatný je 1) počet molekúl, ktoré narážajú do steny za jednotku času, a 2) sila ktorou molekuly narážajú do steny. Ak je T konštantná, priemerná rýchlosť a sila zrážok zostávajú rovnaké. Zníženie objemu vzorky plynu na polovicu zdvojnásobí tlak $\rightarrow$ na plochu stien za jednotku času narazí dvakrát toľko molekúl a naopak ($2 \times$ objem plynu $\rightarrow$ pokles tlaku na polovicu – iba polovičný počet molekúl plynu narazí do steny).
- Dalton: Vo vzorke plynu sú molekuly od seba veľmi ďaleko $\rightarrow$ zanedbateľná príťažlivosť. Každá molekula pôsobí nezávisle od prítomnosti inej. Molekuly každého plynu sa zrážajú so stenami s frekvenciou a silou, ktoré sa nemenia. V dôsledku toho každý plyn vyvíja parciálny tlak, ktorý je nezávislý od prítomnosti druhého plynu, a celkový tlak je spôsobený súčtom všetkých zrážok molekúl so stenami.
- Charles: priemerná kinetická E je priamo úmerná absolútnej T . Zdvojnásobenie T plynu zdvojnásobí priemernú kinetickú E molekúl a vyššia sila zrážok molekúl spôsobí nárast V na dvojnásobnú úroveň pri konštantnom P . Na druhej strane, zníženie absolútnej T na $1/2$ zníži kinetickú E na $1/2$ pôvodnej hodnoty; pri konštantnom tlaku sa objem zmenší na $1/2$ kvôli zníženej intenzite zrážok plynných molekúl so stenami nádoby.

Ideálny vs. “reálny” plyn

- Ideálny plyn: 1) všetok objem vzorky (okrem zanedbateľného) je prázdny priestor, 2) molekuly ideálneho plynu sa navzájom nepriťahujú, pretože sú od seba veľmi vzdialené
- Ideálny plyn → hodnota PV/nRT sa s meniacim tlakom nemení, má konštantú hodnotu = 1



- Odchýlky sú významnejšie pri vysokých tlakoch a/alebo nízkych teplotách, teda v blízkosti podmienok, pri ktorých sa plyn skvapalňuje.
- Pri vysokom tlaku sa objem molekúl plynu stáva významnou časťou celkového objemu. V dôsledku toho bude objem pre pohyb molekúl menší o určité množstvo, čo vyjadruje korekčný faktor nb .
- Väčšie molekuly majú väčšie hodnoty b a čím väčší je počet molekúl vo vzorke (vyššie n), tým väčšia je korekcia objemu.

$$V_{\text{dostupný}} = V_{\text{meranie}} - nb$$

Ideálny vs. “reálny” plyn

- S poklesom T sa znižuje kinetická E molekúl $\rightarrow$ pohybujú sa pomalšie a potenciálna energia vyvolaná malými príťažlivými silami sa stáva dôležitou, keď sú molekuly veľmi blízko seba. V dôsledku príťažlivých síl sa molekuly vychylujú zo svojich dráh a trvá im dlhšie, kým narazia do steny, takže počet zrážok za čas sa znižuje. Príťažlivosť susedných molekúl sa prejaví aj znížením E zrážky plynu so stenou. V dôsledku toho je tlak, ktorým plyn pôsobí (P_{meranie}), menší ako tlak pri zanedbateľnom pôsobení susedných molekúl (P_{ideal}). Aj pri tlaku sa preto zavádza korekčný faktor n^2a/V^2 .

$$P_{\text{ideal}} = P_{\text{meranie}} + \frac{n^2a}{V^2_{\text{meranie}}}$$

- V tomto vyjadrení väčšie hodnoty a naznačujú silné príťažlivé sily. Keď je prítomných viac molekúl (väčšie n) a keď sú molekuly blízko seba (menšie V^2 v menovateli), korekcia sa zväčší.
- Keď dosadíme tieto dva výrazy pre korekcie do rovnice ideálneho plynu, dostaneme:

čím sú hodnoty a , b nižšie, tým sa van der Waalova rovnica viac blíži rovnici ideálneho plynu



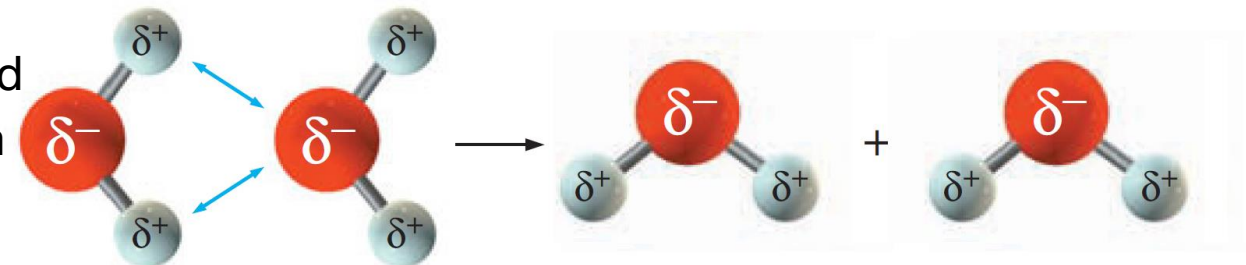
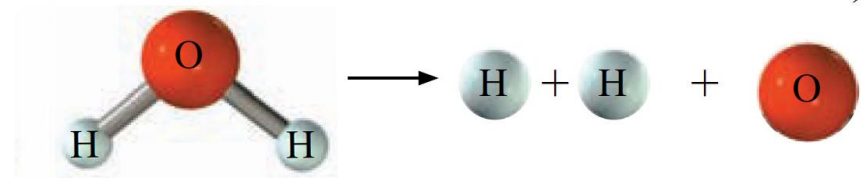
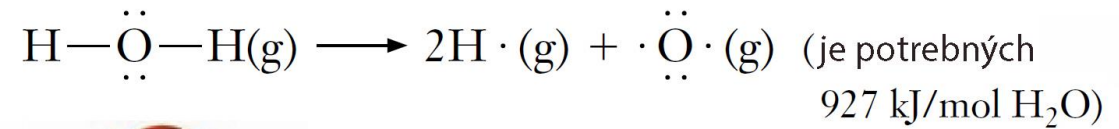
$$\left(P_{\text{meranie}} + \frac{n^2a}{V^2_{\text{meranie}}} \right) (V_{\text{meranie}} - nb) = nRT \quad \text{zjednodušené} \rightarrow \left(P + \frac{n^2a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

van der Waalova stavová rovnica

Kvapalné a pevné skupenstvo

- zvykne sa o nich hovoriť aj ako o “kondenzovaných” fázach (hoci daný termín sa špecificky používa pre skvapalňovanie plynu obvykle v dôsledku kompresie – zvýšenia P a poklesu T)
- aj v kvapalinách sa uplatňuje difúzia (v menšej miere ako v plynach, ale v oveľa väčšej ako v pevných látkach); v prípade dvoch (a viacerých) kvapalín je podmienkou difúzie ich miešateľnosť
- pre štruktúru väčšiny pevných anorganických látok je charakteristické pravidelné usporiadanie atómov v priestore, čo do značnej miery udáva aj ich tvar, pevnosť a relatívnu nestlačiteľnosť

- pre kvapaliny a pevné látky je charakteristické, že sa v nich viac uplatňujú príťažlivé sily pôsobiace medzi atómami; v tejto súvislosti rozlišujeme medzi intermolekulárnymi (medzi atómami viazanými väzbami) a intramolekulárnymi (medzi molekulami navzájom) silami → napr. je veľký rozdiel 1) rozložiť molekulu vody na dielčie atómy (H, O) a 2) oddeliť od seba dve molekuly navzájom, napr. prostredníctvom zvýšenia T a zmeny kvapaliny na plyn.



Kvapalné a pevné skupenstvo (iónové interakcie)

- v porovnaní s plynmi je pre kvapaliny a pevné látky charakteristická väčšia miera vzájomnej príťažlivosti základných štruktúrnych jednotiek (iónov, atómov, molekúl), čo do značnej miery súvisí s ich väčšou hustotou
- v prípade opačne nabitých častíc platí, že príťažlivá sila (F , v Newtonoch) ktorou na seba pôsobia je daná Coulombovým zákonom

symbol proporcionality (úmernosti)

$$F \propto \frac{q^+ q^-}{d^2}$$

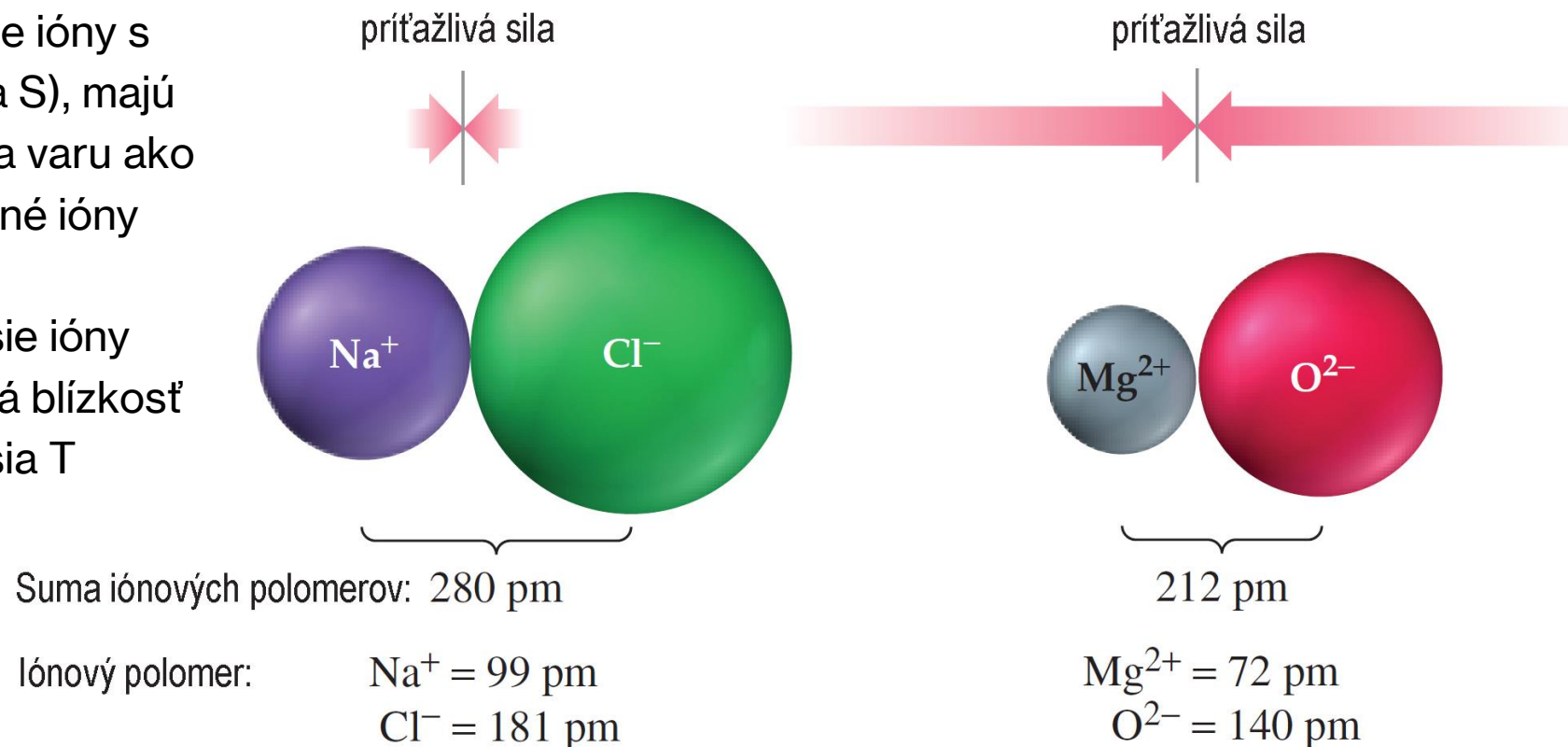
- s narastajúcou vzdialenosťou medzi nábojmi F prudko klesá; je to vektor, čo znamená, že okrem veľkosti má aj smer pôsobenia
- iný súvisiaci parameter je energia elektrostatickej príťažlivosti (E , v Jouloch), pre ktorú platí podobný výraz, ale jej význam je odlišný – je to skalár, ide o potenciálnu energiu ktorá je daná ich vzájomnou pozíciou, vypovedá o tom koľko práce je potrebné vykonať na separáciu iónov “do nekonečna”

symbol proporcionality (úmernosti)

$$E \propto \frac{q^+ q^-}{d}$$

Kvapalné a pevné skupenstvo (iónové interakcie)

- malé vzdialenosti medzi susediacimi časticami s opačným nábojom a silná príťažlivosť sú charakteristické najmä pre iónové zlúčeniny, obzvlášť v pevnom skupenstve, čo má za následok, že tieto látky majú pomerne vysoké T topenia (pri pôsobení vysokej T sa dodá E potrebná na to aby sa ióny od seba vzdialili)
- Súčin $q+$ a $q-$ sa narastá so zvyšujúcim sa nábojom iónov. Látky obsahujúce ióny s vyšším mocenstvom (Al, Mg, O a S), majú zvyčajne vyššie teploty topenia a varu ako zlúčeniny obsahujúce jednomocné ióny (Na, K, F a Cl). Pre sériu iónov s podobnými nábojmi, je pre menšie ióny charakteristická väčšia vzájomná blízkosť a tým silnejšia príťažlivosť a vyššia T topenia.

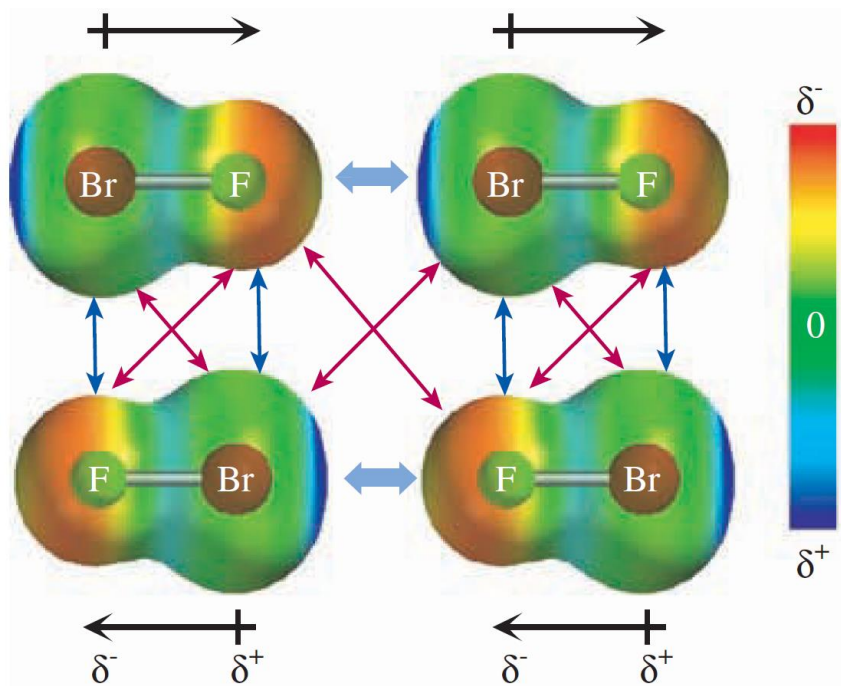


Kvapalné a pevné skupenstvo (interakcie medzi dipólmi)

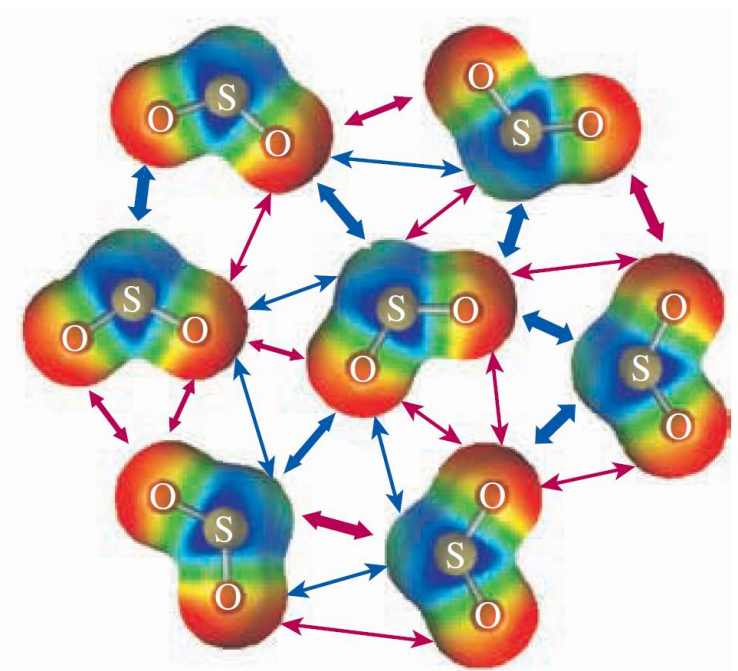
- Permanentný dipól je (vlastný) dipólový moment → výsledok nerovnomerného rozloženia elektrónovej hustoty. V rámci štruktúry danej zlúčeniny môžeme identifikovať atómy či už s parciálnym kladným nábojom ($\delta+$) alebo naopak so parciálnym záporným nábojom ($\delta-$). Toto nerovnomerné rozloženie náboja je spôsobené rozdielmi v elektronegativite medzi viazanými atómami a celkovým tvarom molekuly.
- Interakcie medzi permanentnými dipólmi sú charakteristické pre molekuly obsahujúce polárne kovalentné väzby v dôsledku príťažlivosti atómov s $\delta+$ jednej molekuly a atómom s $\delta-$ inej molekuly.
- Interakcie medzi dipólmi slabnú s nárastom vzdialenosti výraznejšie ako iónové interakcie (ich sila je nepriamo úmerná 4 mocnine vzdialenosti). V dôsledku toho sú dipólové interakcie relevantné iba pre veľmi krátke vzdialenosti a keďže podstatou dipól-dipól interakcií sú parciálne náboje, ide celkovo o slabšie sily. V priemere zodpovedajú dipól-dipól energii približne 4 kJ na mol väzieb.
- Sú oveľa slabšie ako iónové a kovalentné väzby, ktoré majú typické E približne 400 kJ na mol väzieb. Príkladom látok, v ktorých permanentné dipólovo-dipólové interakcie ovplyvňujú ich vlastnosti sú BrF alebo SO₂.

Kvapalné a pevné skupenstvo (interakcie medzi dipólmi)

fluorid bromný BrF



oxid siričitý SO₂



príťažlivé sily



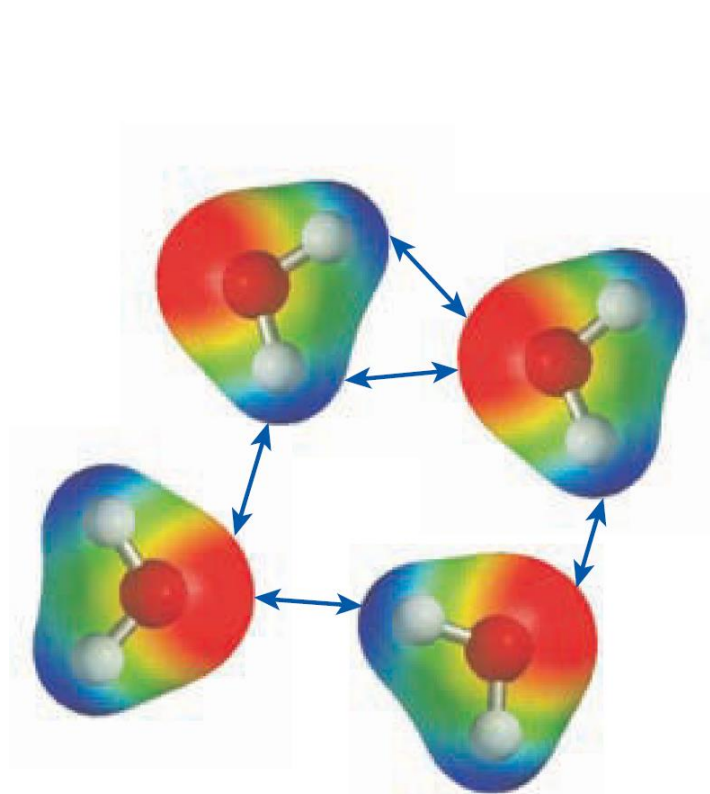
odpudivé sily



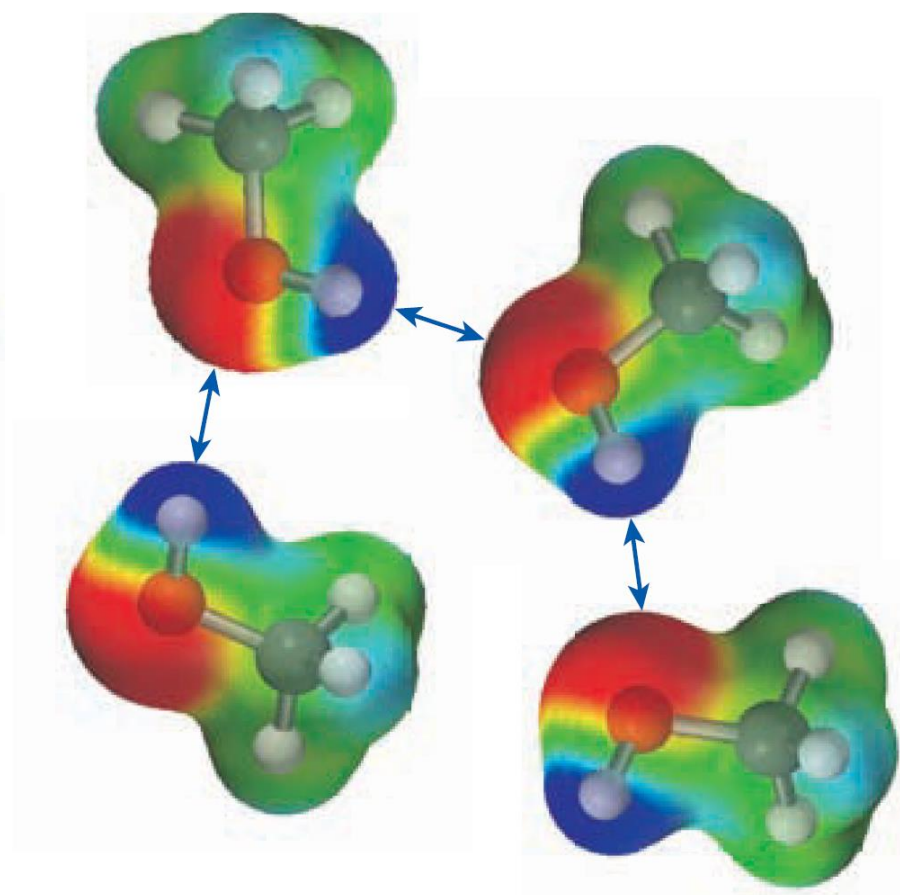
Kvapalné a pevné skupenstvo (vodíková väzba)

- špeciálny prípad dipól-dipól interakcie
- silná vodíková väzba vzniká medzi polárnymi kovalentne viazanými molekulami obsahujúcimi H a jeden z troch elektronegatívnych prvkov: F, O alebo N.
- vznikajú vďaka príťažlivosti medzi atómami s $\delta+$ jednej molekuly (v tomto prípade H), a $\delta-$ atómami inej molekuly. V dôsledku malých rozmerov F, O a N a ich vysokej elektronegativity sa koncentrujú elektróny okolo týchto atómov. Atóm s $\delta+$ (H) je priťahovaný k voľnému páru elektrónov na inom atóme (F, O alebo N) ako je atóm, na ktorý je kovalentne viazaný. Molekula, ktorá obsahuje atóm $\delta+$ H viažuci vodík, sa niekedy označuje ako donor vodíkovej väzby a atóm $\delta-$ ako akceptor.
- E vodíkových väzieb ≈ 15 až 20 kJ/mol, čiže 4 až 5 x viac ako E iných dipól-dipól interakcií. V dôsledku toho majú vodíkové väzby značný vplyv na vlastnosti látok. Sú napr. zodpovedné za nezvyčajne vysoké teploty topenia a varu zlúčenín, vrátane H_2O , CH_3OH a NH_3 . Vodíkové väzby medzi aminokyselinami sú veľmi dôležité pre 3D štruktúru bielkovín.

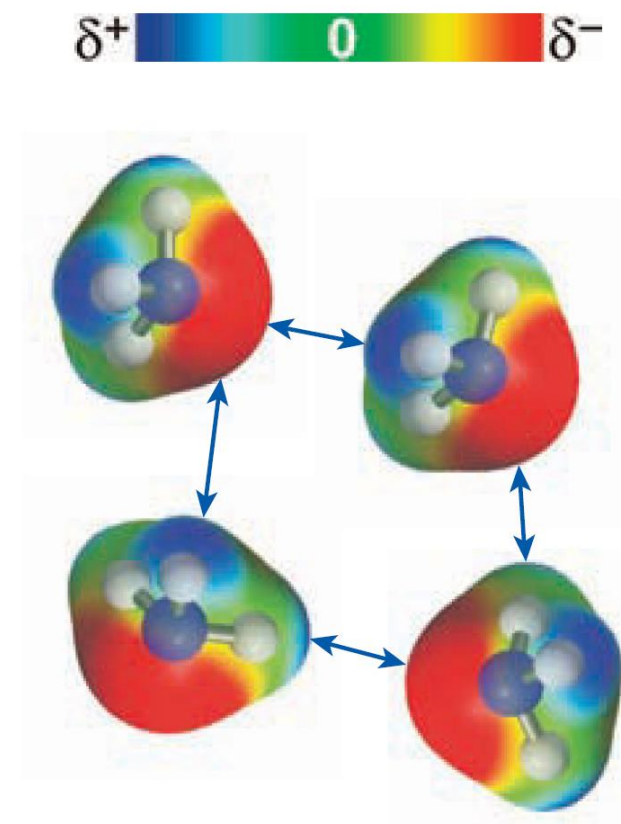
Kvapalné a pevné skupenstvo (vodíková väzba)



H₂O



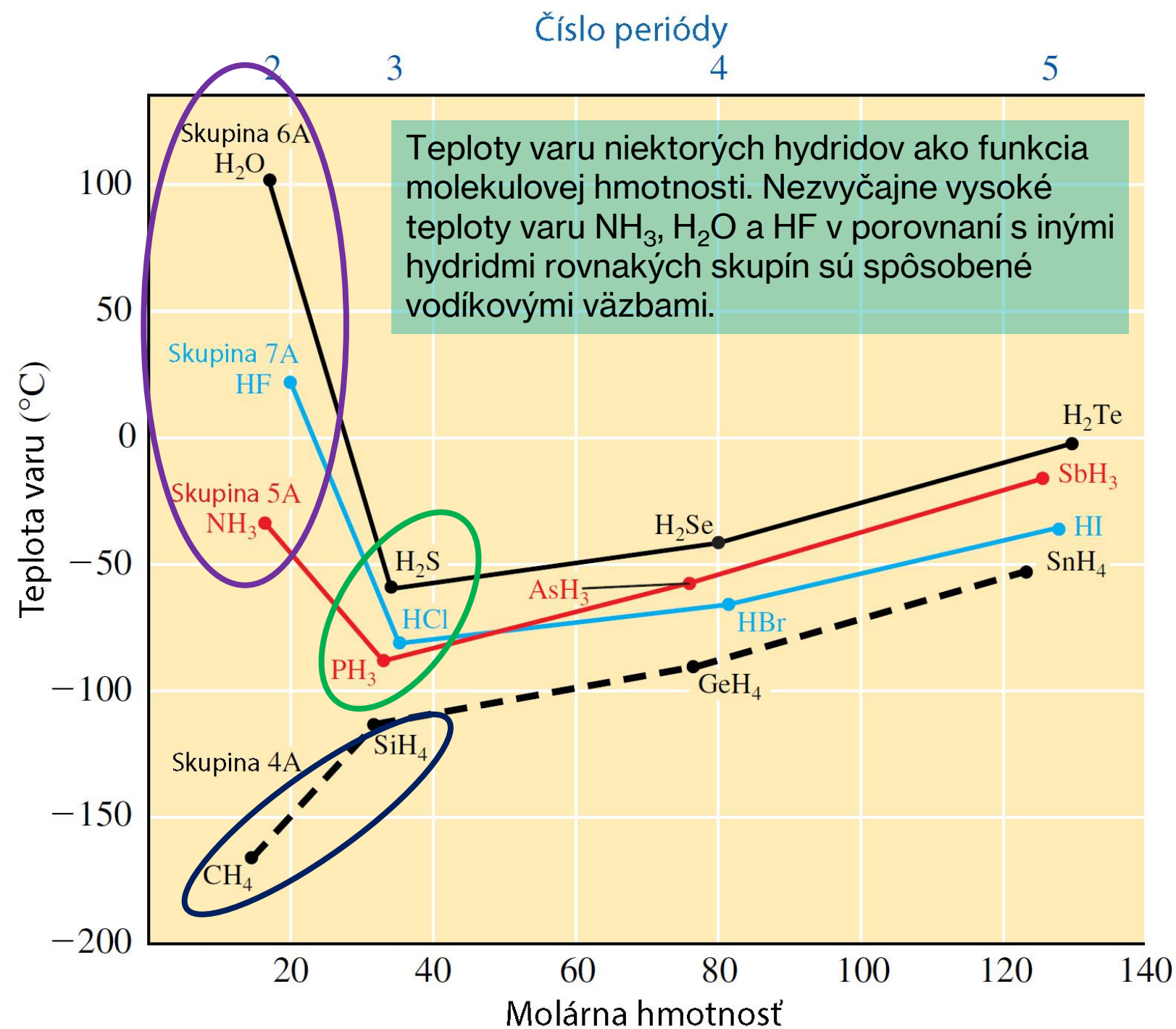
CH₃OH



NH₃

Kvapalné a pevné skupenstvo (disperzné sily)

- slabé príťažlivé sily, pôsobia iba na extrémne krátku vzdialenosť, keďže ich sila $\propto 1/d^7$
- pôsobia medzi všetkými molekulami kondenzovaných fáz, pričom s klesajúcou veľkosťou molekúl slabnú. V prípade molekúl, ktoré sú málo polárne al. nepolárne (napr. SO_3 , CO_2 , O_2 , N_2 , Br_2 , H_2) alebo prvkov prítomných v čistom stave (vzácne plyny) sú jedinými silami, ktoré pôsobia medzi ich štruktúrnymi jednotkami. Bez disperzných síl by dané látky nemohli kondenzovať → vytvárať kvapalné a pevné skup.
- vznikajú príťažlivosťou kladne nabitého jadra jedného atómu a elektrónového oblaku atómu v blízkych molekulách. Ide o indukciu dočasného dipólu: V prípade väčšieho – viac rozptýleného mračna elektrónov sú tieto e^- menej silne priťahované ich vlastnými jadrami. Preto sú ľahšie deformované alebo polarizované susednými jadrami.
- polarizácia narastá so zvyšujúcim sa počtom elektrónov, a teda aj s narastajúcou veľkosťou molekúl. V prípade väčších molekúl (viac elektrónov) možno preto očakávať silnejšie disperzné sily. U veľkých alebo výrazne polarizovateľných molekúl, môže byť celkový účinok disperzných síl väčší, ako efekt dipól-dipól interakcií.



polárne kovalentné zlúčeniny s
vodíkovou väzbou

polárne kovalentné zlúčeniny bez
vodíkových väzieb

nepolárne látky so symetrickou
štruktúrou

Pri absencii vodíkových väzieb narastá T varu štruktúrne príbuzných látok (CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4) (kvázi lineárne) so zvyšujúcim sa počtom elektrónov a veľkosťou molekúl vďaka väčšiemu pôsobeniu príťažlivých disperzných síl

Kvapalné skupenstvo: viskozita

- odpor kvapaliny voči pôsobeniu tangenciálnych (šmykových) síl, η (Pa s, alebo poise = 0,1 x Pa s)
- dynamická (častejšie použitie): faktor úmernosti medzi šmykovou rýchlosťou a šmykovým napätím, definovaný rovnicou

$$F = \eta A(dv/dx)$$

kde F je tangenciálna sila potrebná na pohyb rovinného povrchu s plochou A rýchlosťou v vzhľadom na rovnobežný povrch oddelený od prvého o vzdialenosť x .

- kinematická: $\nu = \eta / \rho$
- S nárastom veľkosti/povrchu molekúl obvykle pozorujeme vyššiu viskozitu v dôsledku zvýšených disperzných síl. Napríklad pentán s kratším reťazcom (voľne tečúca kvapalina pri izbovej teplote) je menej viskózný ako dodekán (olejovitá kvapalina pri izbovej teplote). Čím dlhšie sú molekuly, tým viac sa navzájom priťahujú a tým ťažšie tečú (platí to najmä pre organické látky)

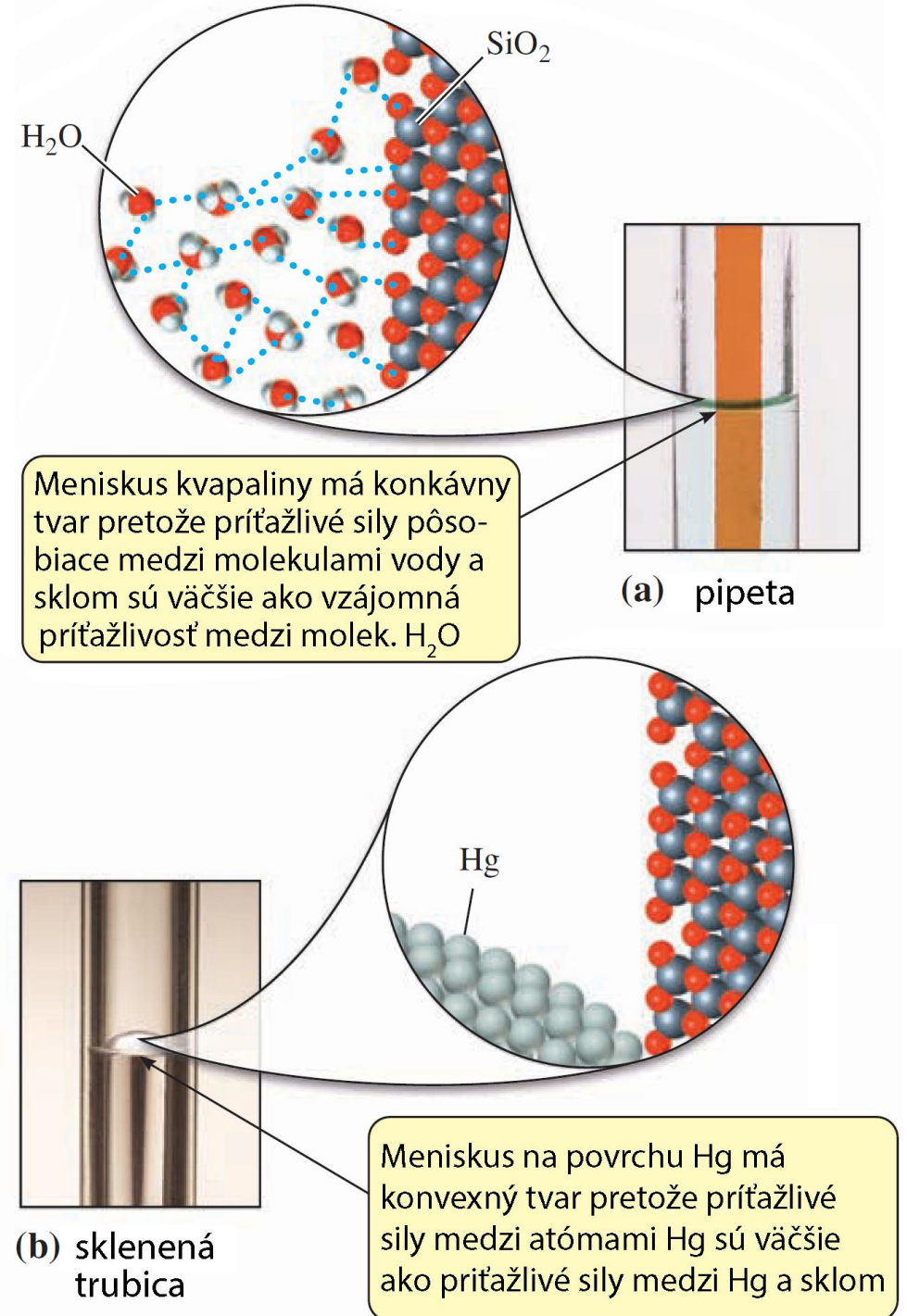
Kvapalné skupenstvo: povrchové napätie

- V prírode ako aj laboratórnych podmienkach sa stretávame s viacfázovými systémami, pre ktoré je charakteristická prítomnosť medzifázového rozhrania. Rozhranie vykazuje špecifické javy vyplývajúce z interakcie zúčastnených fáz. Dôležitosť týchto javov pri určovaní správania systému ako celku závisí od veľkosti medzifázovej plochy na jednotku objemu.
- Systémy, v ktorých je aspoň jedna z fáz rozdelená na množstvo drobných častíc, ktoré spolu predstavujú veľmi veľkú medzifázovú plochu na jednotku objemu, sa nazývajú disperzné systémy (gely, emulzie, aerosol).
- Povrchové napätie (γ , σ) pozorujeme typicky (hoci nie výlučne) na rozhraní kvapaliny a plynu. Kvapalina sa správa, akoby bola pokrytá elastickou membránou udržiavajúcou povrch v napätí, ktoré pôsobí v prospech zmenšovania povrchu. Samozrejme, membrána nie je skutočná $\rightarrow$ ide o užitočnú analógiu (prirovnanie).
- Ak nakreslíme čiaru s dĺžkou L na povrch kvapaliny, v oboch smeroch línie bude pôsobiť rovnaká sila F . Pomer F/L je povrchové napätie a jeho rozmery sú rozmery sily na jednotku dĺžky (N/m). Rovnako možno daný scenár opísať aj z hľadiska energie. Zväčšenie povrchu kvapaliny vyžaduje prácu, ktorá zostáva uložená ako potenciálna energia “vo zväčšenom povrchu”, podobne ako sa energia môže uložiť v natiahnutej pružine. Táto potenciálna energia môže vykonať prácu, ak sa zväčšený povrch opäť zmrští. Energia na jednotku plochy má rovnaké rozmery ako sila na jednotku dĺžky.

Kvapalné skupenstvo: kapilarita

- Príťažlivé sily pôsobiace medzi molekulami kvapalín sú kohézne sily. Príťažlivé sily medzi kvapalinou a povrchom inej látky sú adhézne sily. V prípade H_2O sú parciálne kladné náboje na atómoch H priťahované parciálnymi zápornými nábojmi na atómoch kyslíka. V dôsledku toho voda prilne ku sklu alebo sa hovorí, že voda sklo zmáča.
- Povrch vody a meniskus majú konkávny tvar. Na druhej strane, ortuť sklo nezmáča, pretože jej kohézne sily (v dôsledku disperzných síl) sú oveľa silnejšie ako jej príťažlivosť ku sklu. Jej meniskus je teda konvexný.
- výška kapilárneho vztlínania: ak predpokladáme, že v kapiláre bude H_2O a kontaktný uhol bude ≈ 0 , výška kapilárneho vztlínania bude nepriamo úmerná priemeru (polomeru) kapiláry, čo vyplýva zo vzťahu (keďže predpokladáme, že $\theta \approx 0 \rightarrow \cos \theta = 1$)

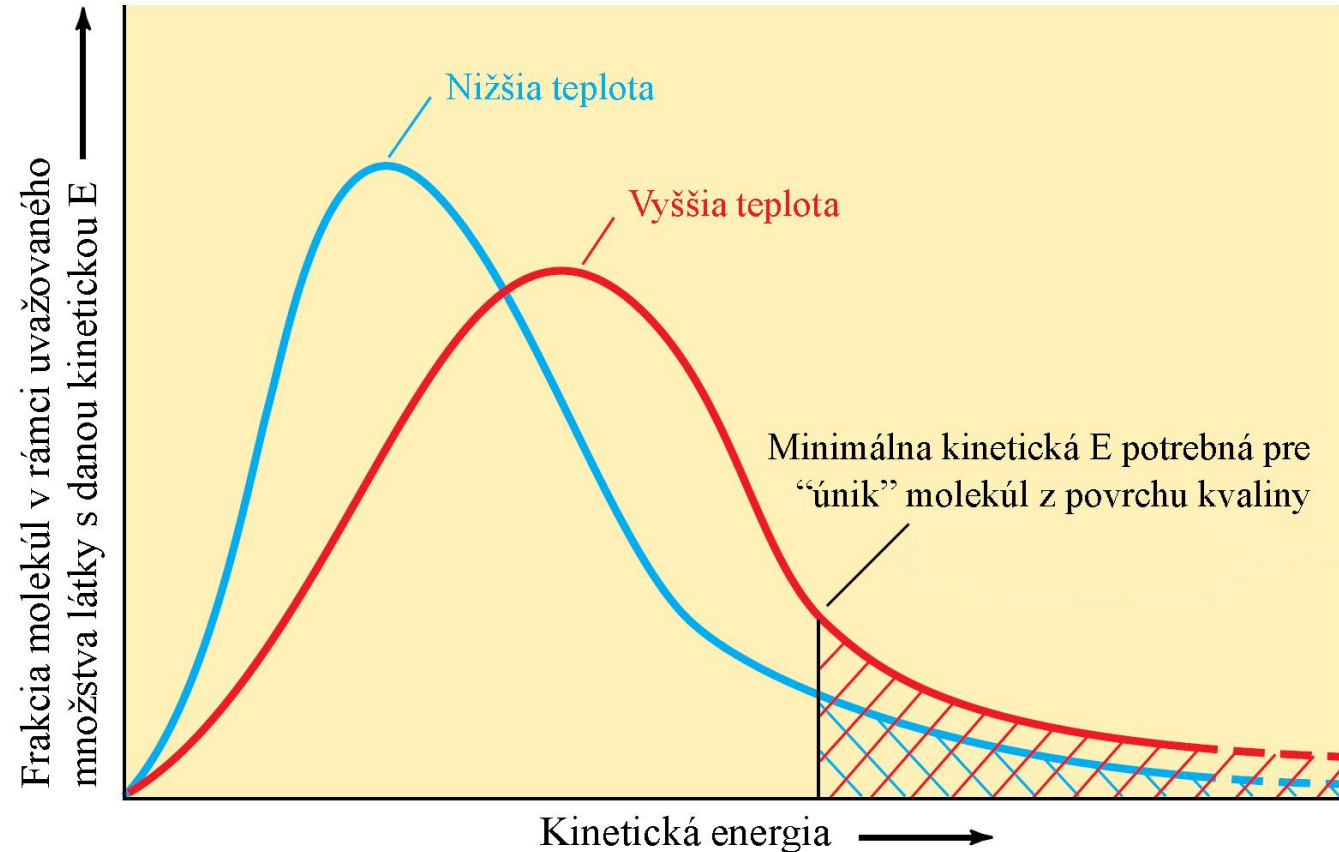
$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r\rho g} \rightarrow \frac{2\sigma}{r\rho g} = \frac{4\sigma}{d\rho g} \quad h(\text{m}) = \frac{14.84}{r(\mu\text{m})} \quad h(\text{m}) = \frac{29.68}{d(\mu\text{m})}$$



Kvapalné skupenstvo: výpar (evaporácia)

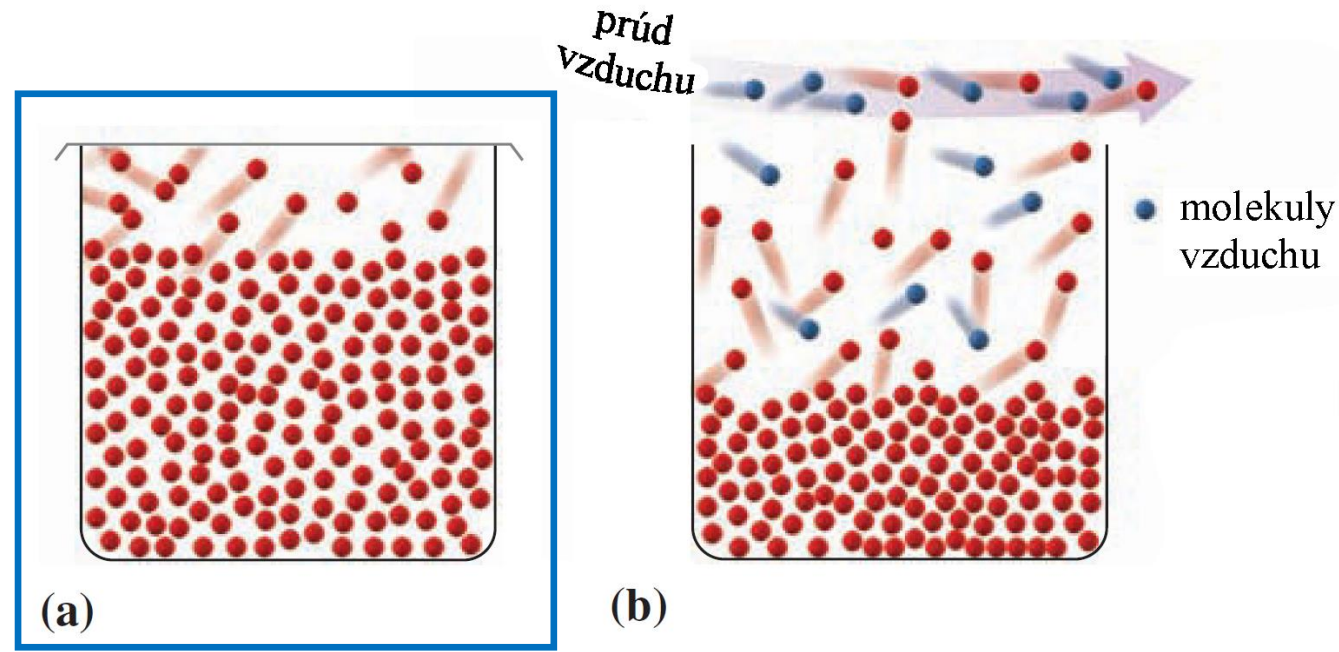
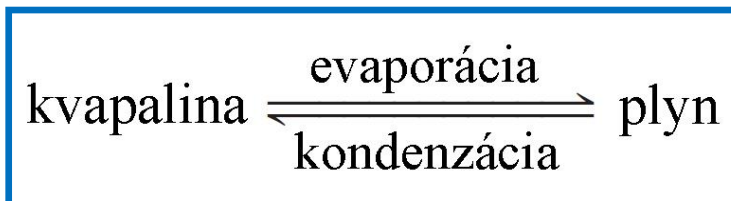
- endotermický proces, pri ktorom sa molekuly na povrchu kvapaliny oddeľujú a prechádzajú do plynnej fázy. Kinetické energie molekúl v kvapalinách závisia od teploty (rovnako ako v plynach). Distribúcia kinetických energií v rámci jednotlivých molekúl kvapaliny pri dvoch rôznych T je znázornená na obrázku. Aby molekuly prešli z kvapalného skupenstva do plyného, musia nadobudnúť určitú minimálnu kinetickú energiu. Zo znázornenia vidno, že pri vyššej teplote má väčšia časť molekúl aspoň túto minimálnu energiu. Rýchlosť odparovania narastá so zvyšujúcou sa T .

- kvapaliny (vrátane vody) sa vyparujú pri akejkoľvek T , ktorá $> 0\text{ K}$, pretože niektoré molekuly majú vždy dostatok energie na prechod do plynnej fázy, ale rýchlosť tohto procesu sa výrazne mení s teplotou.
- pre rýchlosť evaporácie vody je podstatná relatívna vlhkosť atmosféry; ak je nasýtenosť atmosféry vodou nízka, evaporácia prebieha rel. rýchlo aj pri nižšej T



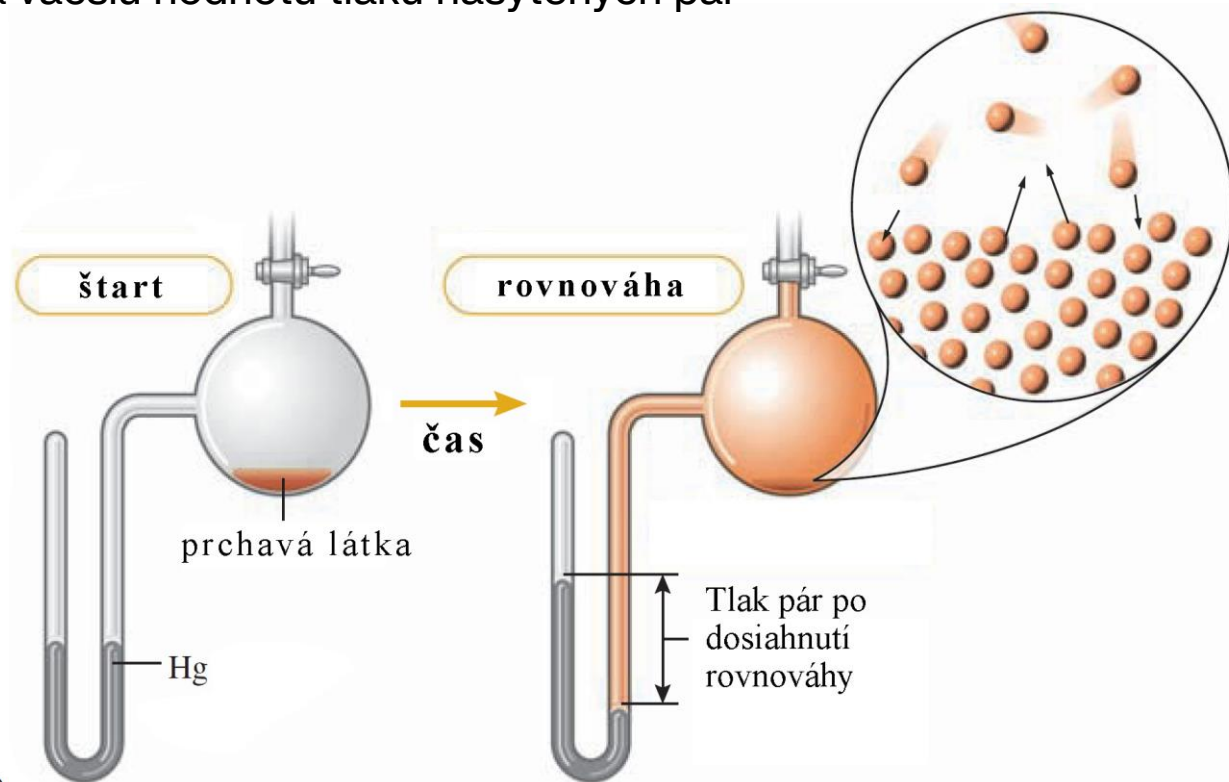
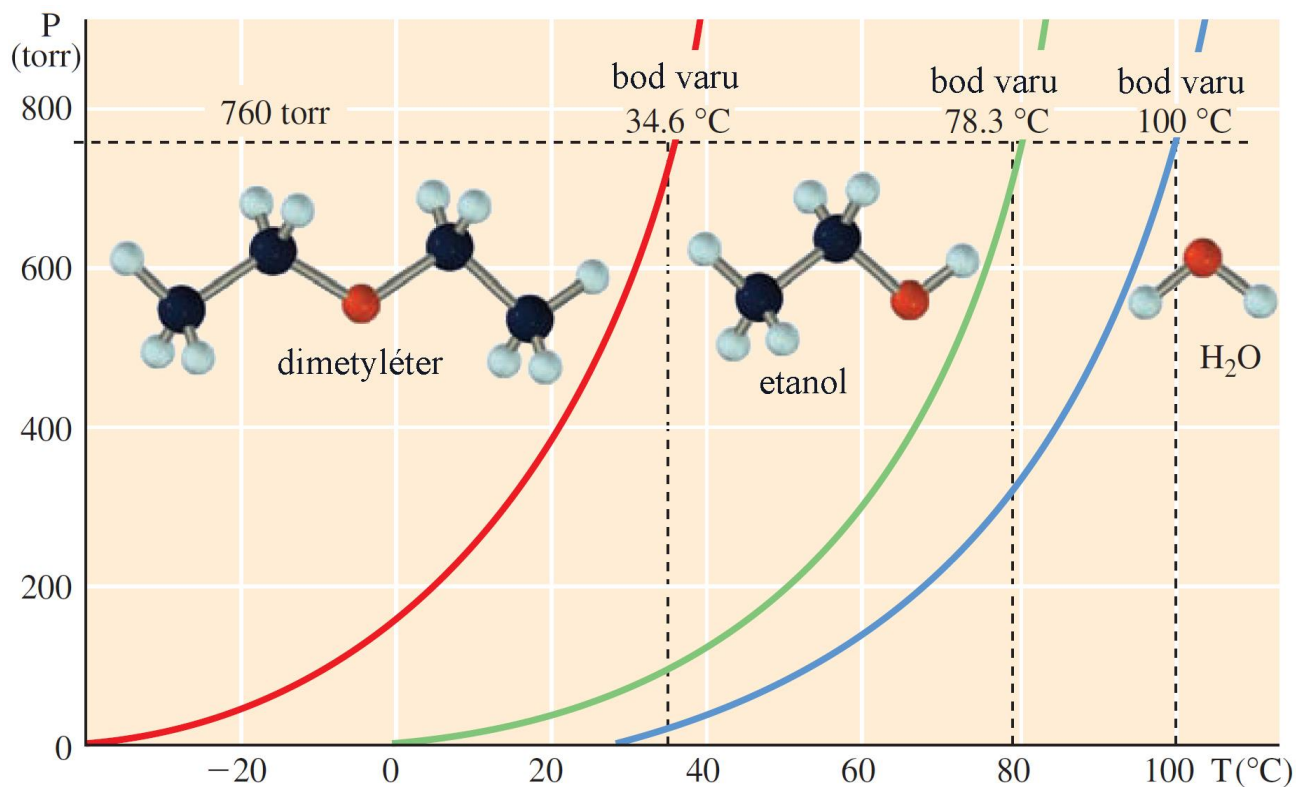
Kvapalné skupenstvo: výpar (evaporácia)

- jednoduchý experiment: v uzavretej nádobe s kvapalinou prebieha výpar aj kondenzácia súčasne; rýchlosť oboch (protichodných) procesov je rovnaká – ide o dynamickú rovnováhu (nie statický stav). Aj keď vyparovanie aj kondenzácia prebiehajú nepretržite, nedochádza k žiadnej čistej zmene.
- ak dôjde k otvorení nádoby, rovnováha bude narušená; molekuly budú unikať difúziou preč z povrchu kvapaliny, čo je podporované (slabým) prúdením vzduchu. Na tento zásah systém zareaguje tak, že sa zvýši intenzita evaporácie, aby sa vykompenzovala strata odparených molekúl
- opísaný scenár ilustruje LeChatelierov princíp ktorý hovorí, že ak dôjde k narušeniu systému v chemickej rovnováhe, systém zareaguje protireakciou, s cieľom obnoviť rovnováhu.



Kvapalné skupenstvo: tlak (nasýtených) pár

- pri “experimente” s kvapalinou uzavretou v nádobe platí, že v rovnovážnom stave budú molekuly v plynnom skup. vykazovať v rámci uvažovaného objemu nad kvapalinou určitý merateľný tlak
- veľkosť tohto tlaku je nepriamo úmerná veľkosti príťažlivých síl medzi molekulami v kvapaline; napr. kvap. H_2O → silná medzimolekulová príťažlivosť vďaka vodíkovým väzbám vs. dietyléter → slabá príťažlivosť medzi molekulami → dietyléter bude mať pri lab. T (20°C) oveľa väčšiu hodnotu tlaku nasýtených pár



Kvapalné skupenstvo: bod varu

- Bod varu kvapaliny je teplota, pri ktorej sa tlak jej pary rovná atmosférickému tlaku (760 torr, v prípade H_2O je to $100\text{ }^\circ\text{C}$). Keď zohrievaním kvapalina dosiahne bod varu, jej ďalší ohrev už nevedie k nárastu jej T , pretože dodávaná E sa využíva na prekonanie kohéznych síl v kvapaline za vzniku pary. Ak prejdú všetky prítomné molekuly do plynného skupenstva a systém bude uzavretý, pokračujúci ohrev bude viesť k ďalšiemu nárastu T . Pozorovanie konštantnej T platí výhradne počas fázovej premeny (keď sú v nádobe kvapalina a para súčasne).
- Keďže tlaky nasýtených pár a teploty varu jednotlivých kvapalín sú rôzne, v rámci zmesi kvapalín s dostatočne odlišnými bodmi varu je možné separovať jednotlivé zložky destiláciou.
- S narastajúcou nadmorskou výškou sa T varu znižuje (keďže klesá P). Keďže chemické reakcie spojené s varením jedla prebiehajú pri nižšej teplote pomalšie, príprava jedla vo vriacej vode vo vysokých nadmorských výškach trvá dlhšie ako v nižšie položených oblastiach. Naopak, tlakový hrniec varí jedlo rýchlo, keďže zvýšenie P pôsobí podobne ako vyššia T .

Kvapalné skupenstvo: tlak pár roztokov a Raoultov zákon

- V súvislosti s prechodom kvapalných zmesí do plynného skupenstva stojí za zmienku Raoultov zákon ktorý hovorí, že parciálny tlak pár rozpúšťadla nad ideálnym roztokom P_A je súčinom molárneho zlomku rozpúšťadla x_A v roztoku a tlaku pár čistého rozpúšťadla pri danej teplote P_A^* .

$$P_A = x_A P_A^*$$

- Striktne vzato zákon platí iba pre ideálne roztoky a ich prchavé zložky, ale aj pri neideálnych roztokoch sa dá aplikovať – najmä v značne zriedených, kde hodnota x rozpúšťadla $> 0,98$.
- Čo je za opísanou zákonitosťou?
- 1. Keď sú plynná fáza a kvapalná fáza v rovnováhe, chemický potenciál molekúl rozpúšťadla μ_A je v oboch fázach rovnaký.

$$\mu_A(g) = \mu_A(l)$$

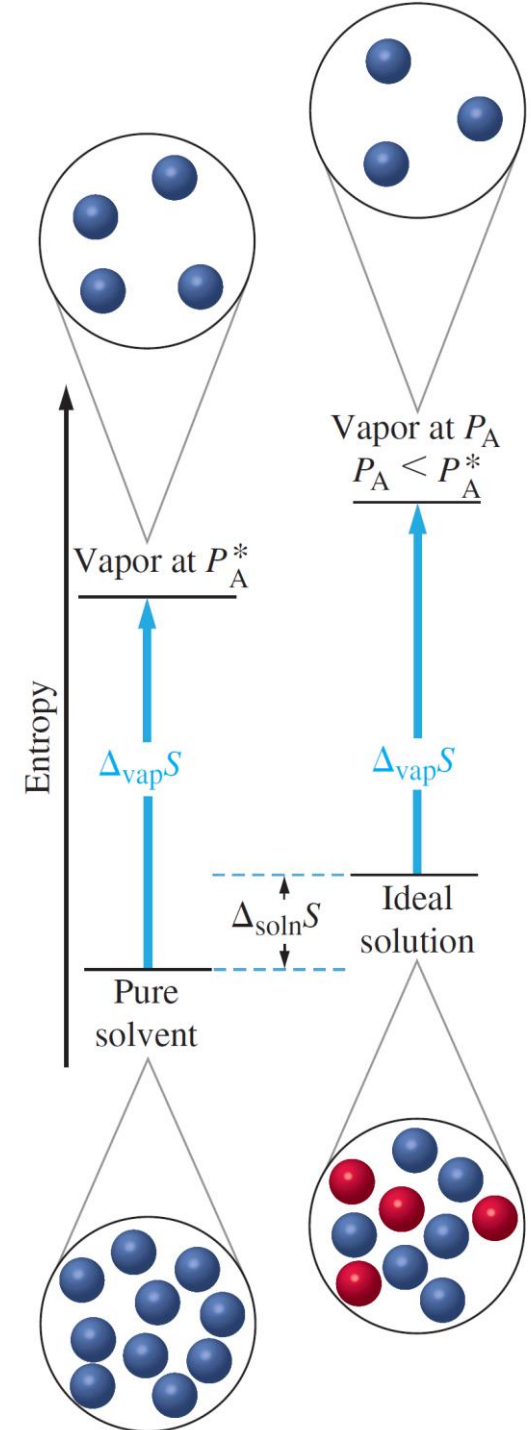
Ak rozpustíme v kvapaline určité množstvo látky rovnováha sa naruší. Chemický potenciál rozpúšťadla A možno vyjadriť:

$$\mu_A(l) = \mu_A^\circ(l) + RT \ln x_A$$

Vo výraze označuje μ_A° chemický potenciál čistej kvapaliny (rozpúšťadla). Následkom rozpustenia látky bude molárny zlomok rozpúšťadla $x_A < 1$. Keďže prirodzený logaritmus pre $x < 1$ je záporné číslo, chemický potenciál rozpúšťadla v kvapalnom roztoku bude menší ako chemický potenciál čistého kvapalného rozpúšťadla → výsledkom bude gradient pohybu molekúl smerom do kvapalnej fázy

Kvapalné skupenstvo: tlak pár roztokov a Raoultov zákon

- Čo je za opísanou zákonitosťou?
- 2. Ďalší faktor ktorý “hrá do karát” Raoultovmu zákonu súvisí z entropiou (miera neusporiadanosti, resp. miera možností usporiadania). Entropia (ideálneho) roztoku je vyššia ako entropia čistého rozpúšťadla. Zvýšenie neusporiadanosti pôsobí stimulujúco na priebeh chemických a fyzikálnych procesov. Mnohé spontánne procesy (ako napríklad rozpúšťanie soli vo vode) prebiehajú aj preto, že vedú k nárastu entropie. Keď sa do rozpúšťadla pridá neprchavá rozpustená látka, dochádza k zvýšeniu počtu mikrostavov kvôli množstvu spôsobov distribúcie molekúl rozpustenej látky medzi molekulami rozpúšťadla.



Kvapaliny: tlak pár roztokov a Raoultov zákon

- Tlak pár čistého benzénu a čistého toluénu pri 25 °C je 95,1 mmHg a 28,4 mmHg. Máme roztok, v ktorom molárny zlomok každej z dvoch zložiek = 0,5. Aké sú parciálne tlaky benzénu a toluénu nad týmto roztokom? Aký je celkový tlak pár?

$$P_{\text{benz}} = x_{\text{benz}} P_{\text{benz}}^* = 0.500 \times 95.1 \text{ mmHg} = 47.6 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{tol}} = x_{\text{tol}} P_{\text{tol}}^* = 0.500 \times 28.4 \text{ mmHg} = 14.2 \text{ mmHg}$$

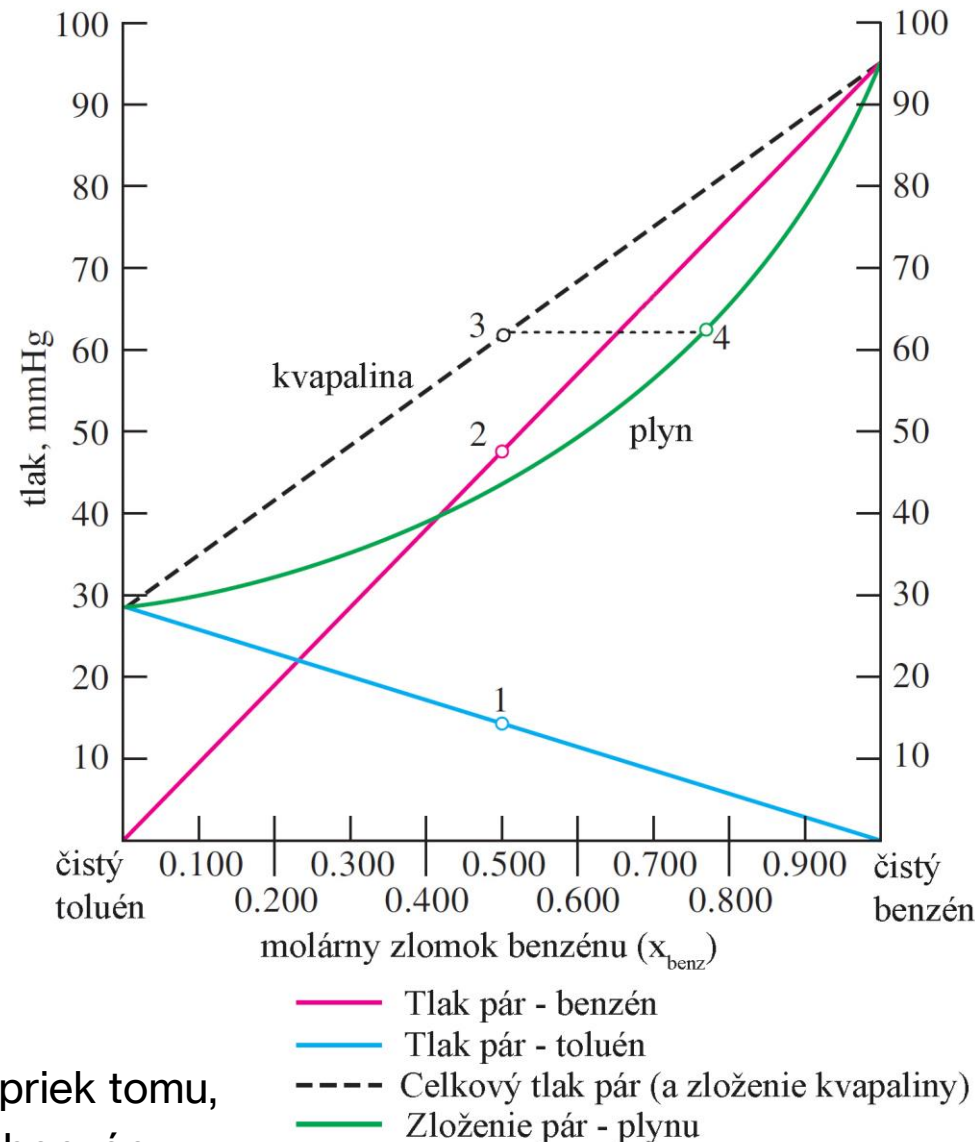
$$P_{\text{total}} = P_{\text{benz}} + P_{\text{tol}} = 47.6 \text{ mmHg} + 14.2 \text{ mmHg} = 61.8 \text{ mmHg}$$

- Aké je zloženie pary v rovnováhe s roztokom benzénu a toluénu?

$$x_{\text{benz}} = \frac{P_{\text{benz}}}{P_{\text{total}}} = \frac{47.6 \text{ mmHg}}{61.8 \text{ mmHg}} = 0.770$$

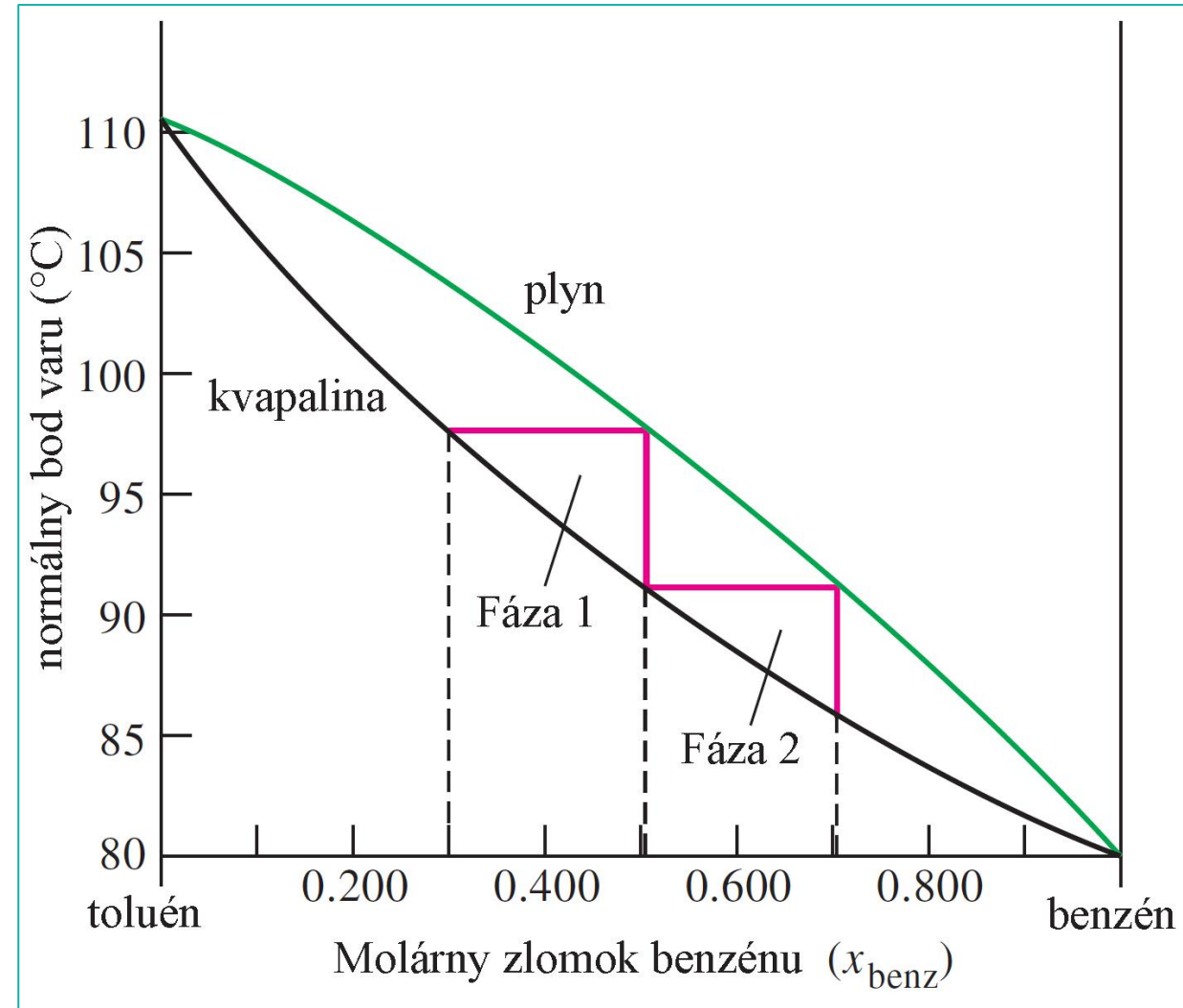
$$x_{\text{tol}} = \frac{P_{\text{tol}}}{P_{\text{total}}} = \frac{14.2 \text{ mmHg}}{61.8 \text{ mmHg}} = 0.230$$

- Para v rovnováhe s kvapalným roztokom bude bohatšia na benzén, napriek tomu, že roztok obsahuje rovnaký podiel oboch zložiek. Molárny zlomok pre benzén v plynnom skup. je 0,77 (bod 4). Rozdiel medzi zložením kvapaliny a pary v danom bode ilustruje prerušovaná spojovacia čiara. Zo znázornenia kriviek pre kvapalinu a paru vidíme, že pre ideálne roztoky dvoch zložiek je plynná fáza bohatšia na prchavejšiu zložku



Kvapaliny a roztoky: destilácia

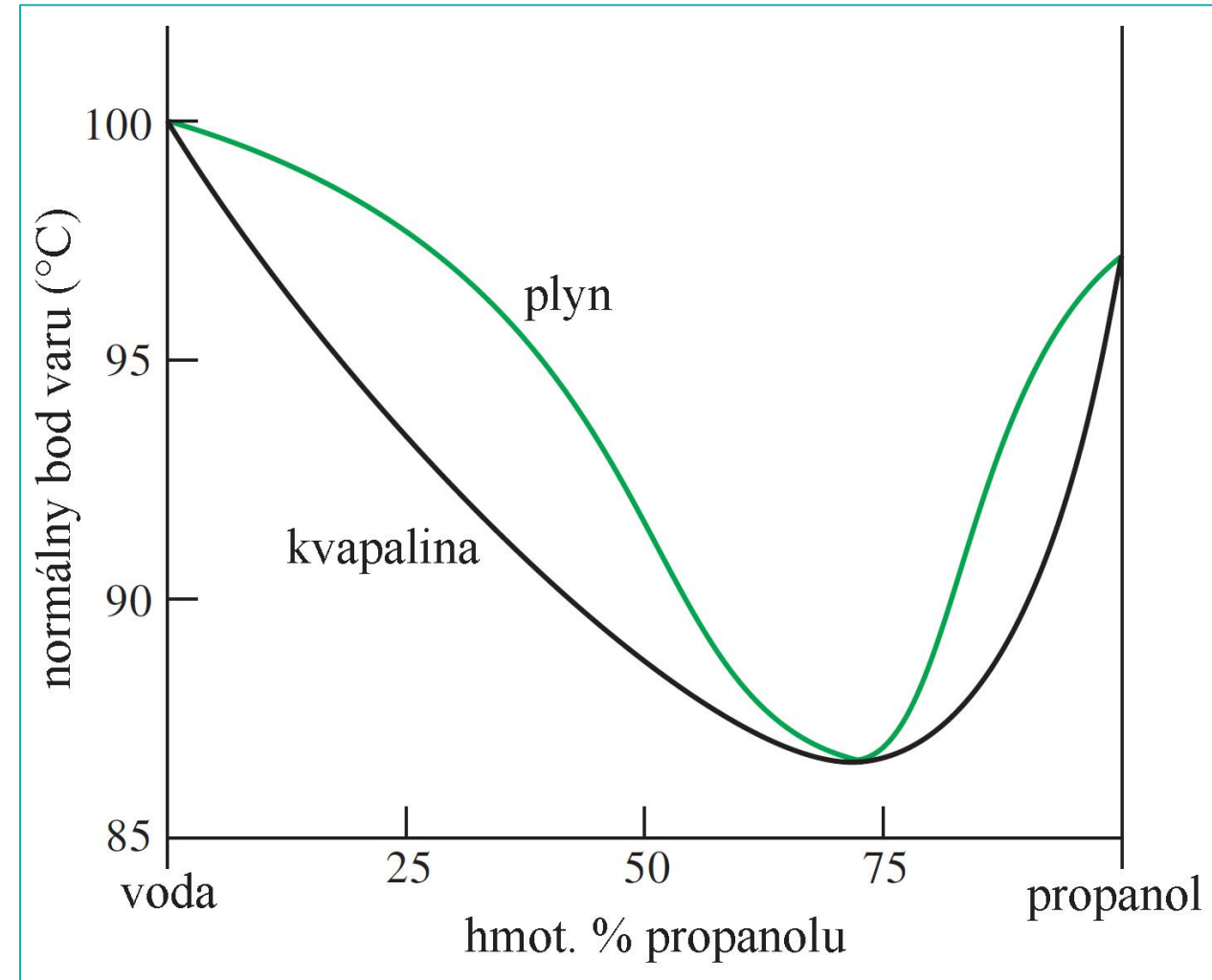
Koncept frakčnej destilácie zmesi benzénu a toluénu. Na vertikálnej osi je vynesená teplota varu zmesi toluén/benzén. Tá sa mení v závislosti od koncentrácie uvedených dvoch zložiek (od 110 °C pre čistý toluén po 80 °C pre čistý benzén). Na rozdiel od predchádzajúcej situácie sa krivka pary nachádza nad krivkou kvapaliny (nie pod ňou). Zo znázornenia vidno, že kvap. roztok s $x_A = 0,3$ benzénu sa varí pri teplote 98,6 °C → rovnováha s parou, kde $x_A = 0,51$ benzénu. Predstavme si, že časť tejto pary extrahujeme a ochladíme ju do bodu, kde kondenzuje. Výstupná kvapalina z fázy 1 bude mať $x_A = 0,51$ benzénu. Ak budeme proces opakovať, pri destilácii roztoku s $x_A = 0,51$ benzénu získame po kondenzácii (na konci 2. fázy) $x_A = 0,71$. Opakovaním cyklu sa para postupne obohacuje o benzén.



Neideálne roztoky

V niektorých prípadoch odchýlky od “ideálneho správania” roztokov presahujú rámec maximálnych (alebo minimálnych) hodnôt bodov varu jednotlivých látok. U takýchto zmesí sa krivky pre kvapalnú a plynú fázu “stretnú” v určitej koncentrácii, ktorú nazývame azeotropická zmes (azeotrop). Zmes takých látok pri danom pomere má rovnaké zloženie v kvapalnom aj plynnom skupenstve, čo v praxi znamená, že jednotlivé zložky nie je možné odseparovať destiláciou.

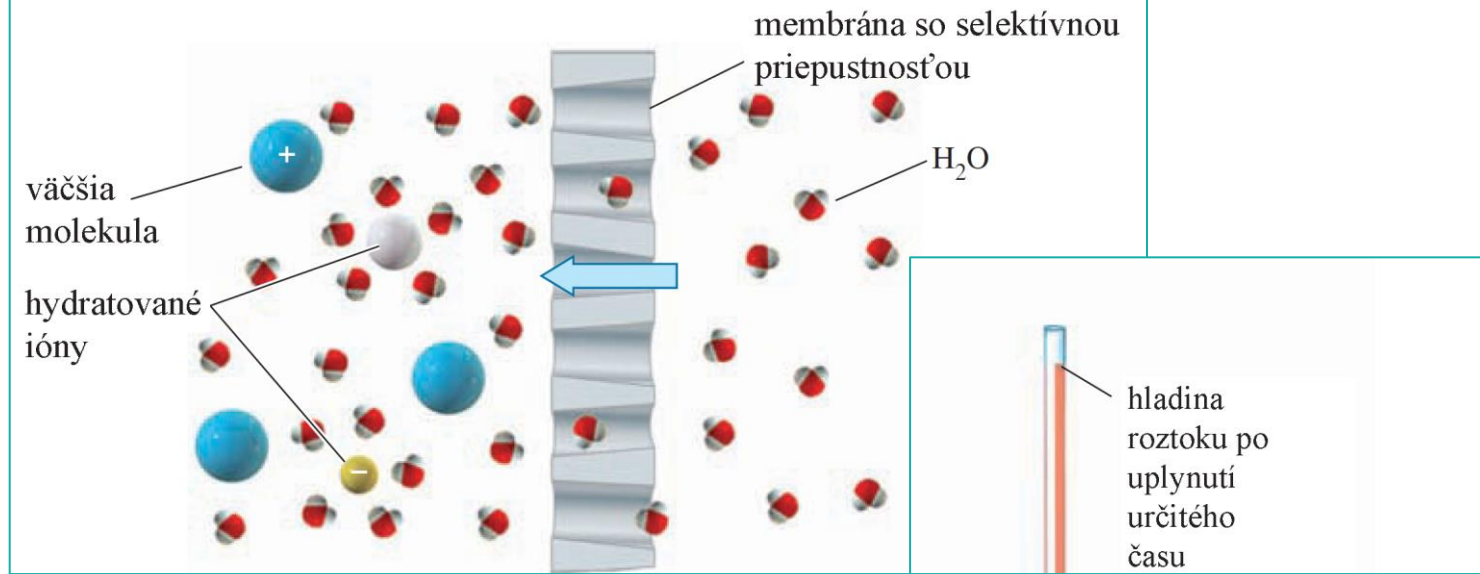
Príkladom azeotropickej zmesi je 71,69 % koncentrácia propanolu vo vode. Zo znázornenia vidno, že pri nižšom zastúpení propanolu vo vode možno prostredníctvom destilácie zvýšiť koncentráciu propanolu v kondenzáte, ale iba na úroveň 71,69 % → ďalšia destilácia už nezvýši podiel propanolu v kondenzáte.



Osmóza

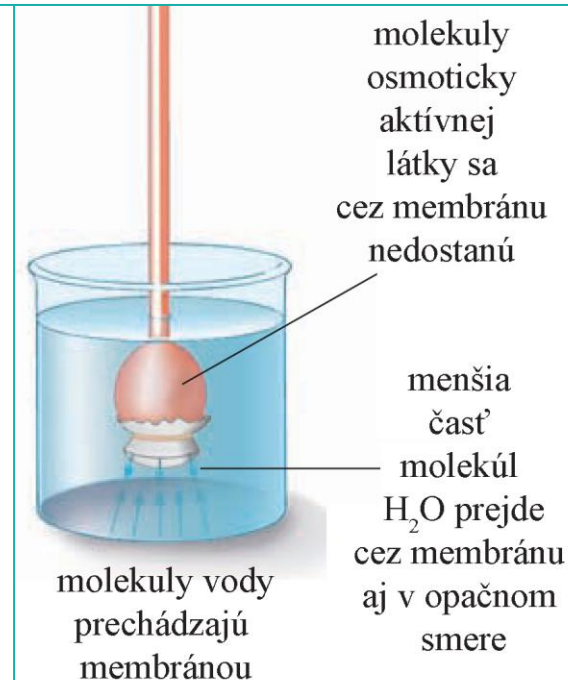
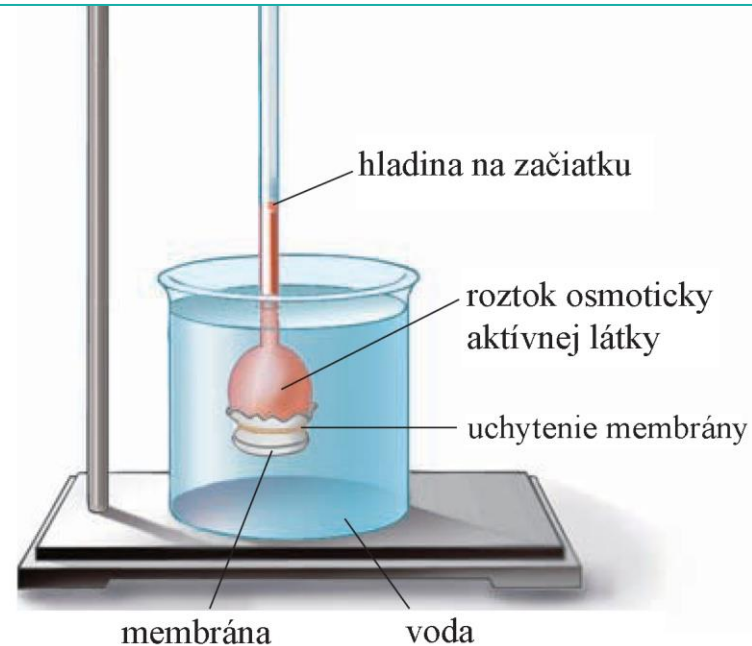
ide o jav (proces), ktorý nastane ak budú v nádobe rozpúšťadlo (napr. H_2O) a roztok (napr. $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$) od seba navzájom oddelené membránou so selektívnou priepustnosťou. Membrána voľne prepúšťa molekuly rozpúšťadla, avšak pre molekuly a ióny rozpustenej látky je takmer nepriepustná. V závislosti od koncentrácie roztoku, ako aj od rozpustnosti danej látky začnú cez membránu prúdiť molekuly rozpúšťadla smerom do roztoku, čo vyvolá nárast výšky hladiny roztoku v oddelenej časti na určitú úroveň. Hodnota hydrostatického tlaku vzniknutého stĺpca kvapaliny sa bude rovnať hodnote osmotického tlaku daného roztoku.

osmoticky aktívna látka = vysoko rozpustná látka vo vode

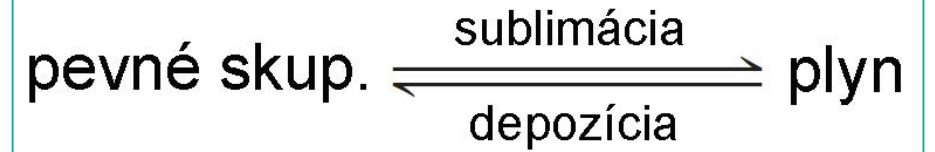


osmotický tlak roztoku $\Pi = CRT$ (Pa)

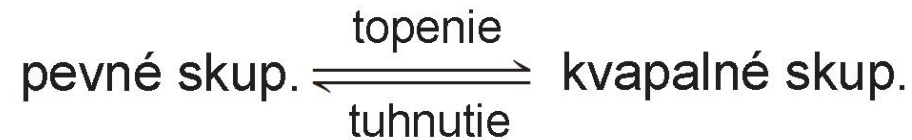
napr. v prípade 0.01 M roztoku NaCl pri 20°C pri kompletnej disociácii iónov Na^+ a Cl^- bude $\Pi = (2 \times 0.01 \text{ mol/l}) (0.08205 \text{ L atm./mol K}) (293 \text{ K}) = 0.48 \text{ atm} = 48.5 \text{ kPa}$



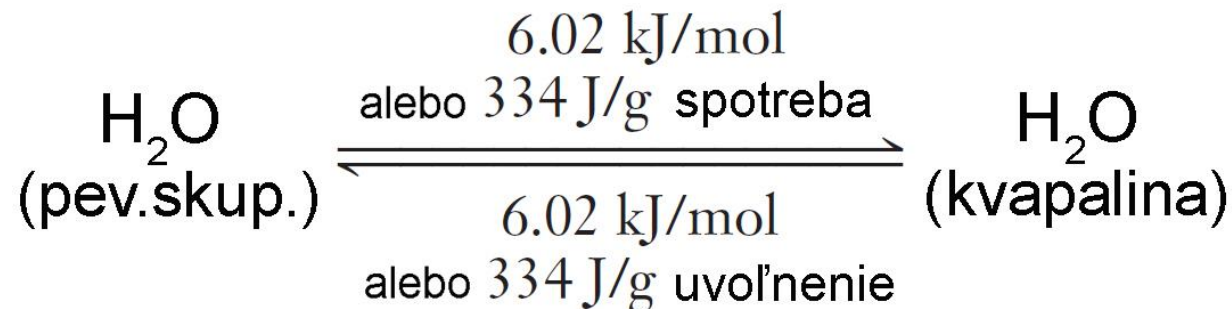
Pevné skupenstvo



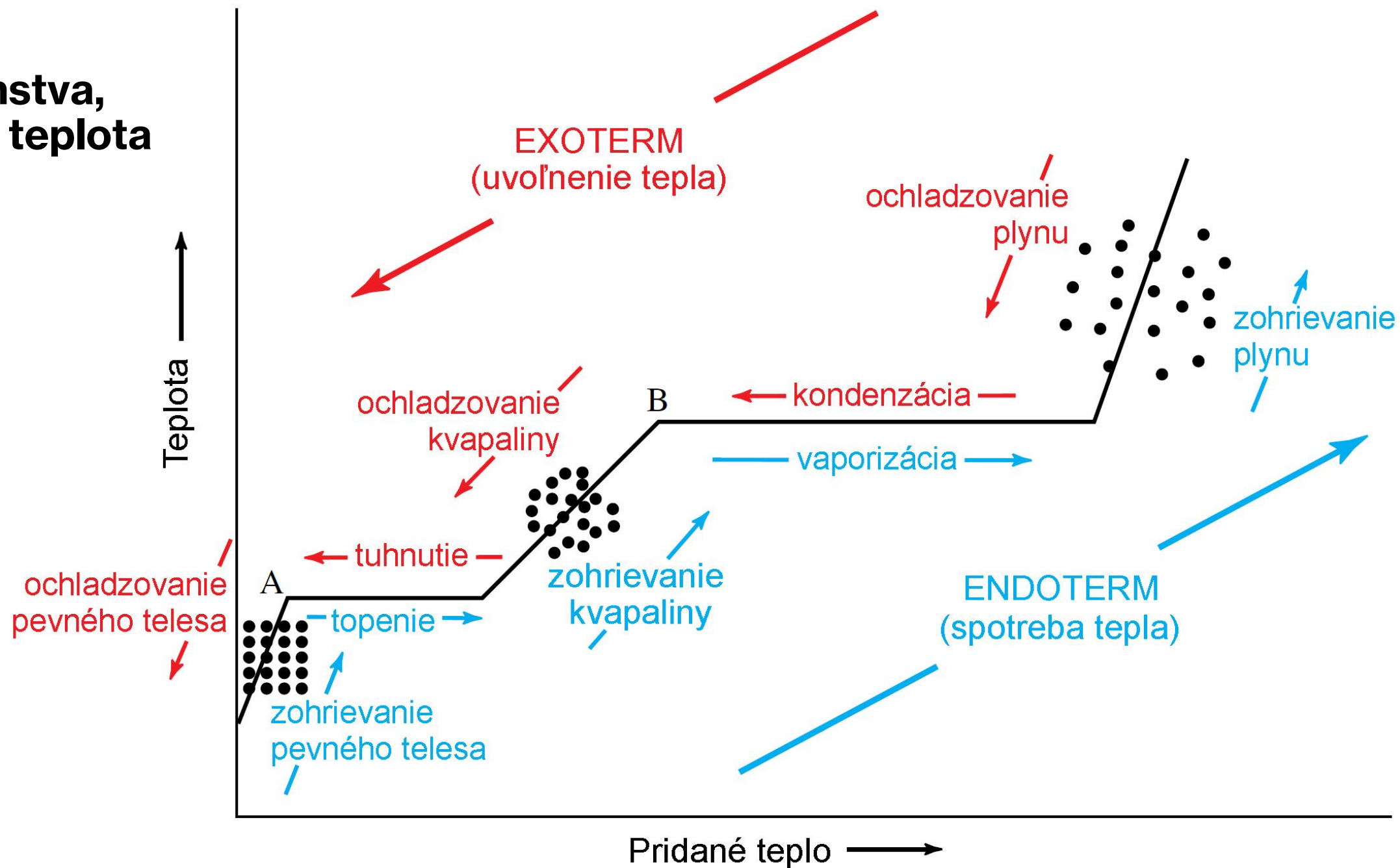
- Bod topenia (bod tuhnutia) látky je teplota, pri ktorej sú tuhá a kvapalná fáza v rovnováhe, čo znamená, že rýchlosť topenia tuhej látky je rovnaká ako rýchlosť tuhnutia jej kvapaliny pri pôsobení určitej hodnoty tlaku.



- Molárne (merné) skupenské teplo (entalpia) topenia je množstvo tepla potrebného na roztavenie jedného mólu tuhej látky v bode topenia. Teplo topenia možno vyjadriť v prepočte na gram.
- Teplo (entalpia) tuhnutia určitej kvapaliny sa rovná jej teplu topenia. Vyjadruje stratu tepla z daného množstva kvapaliny (1 mol alebo 1 g) na tuhnutie kvapaliny pri T tuhnutia. Napr. v prípade vody:



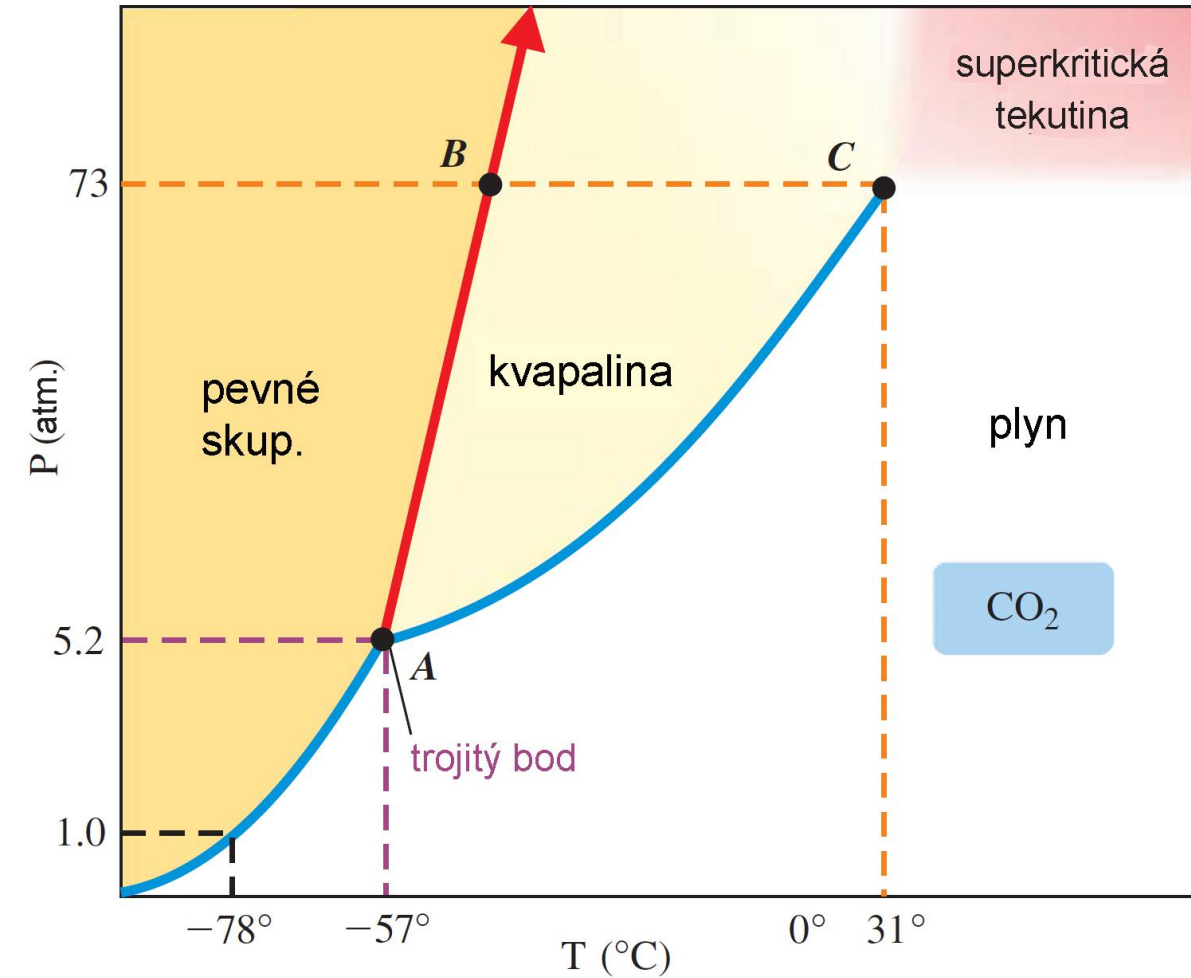
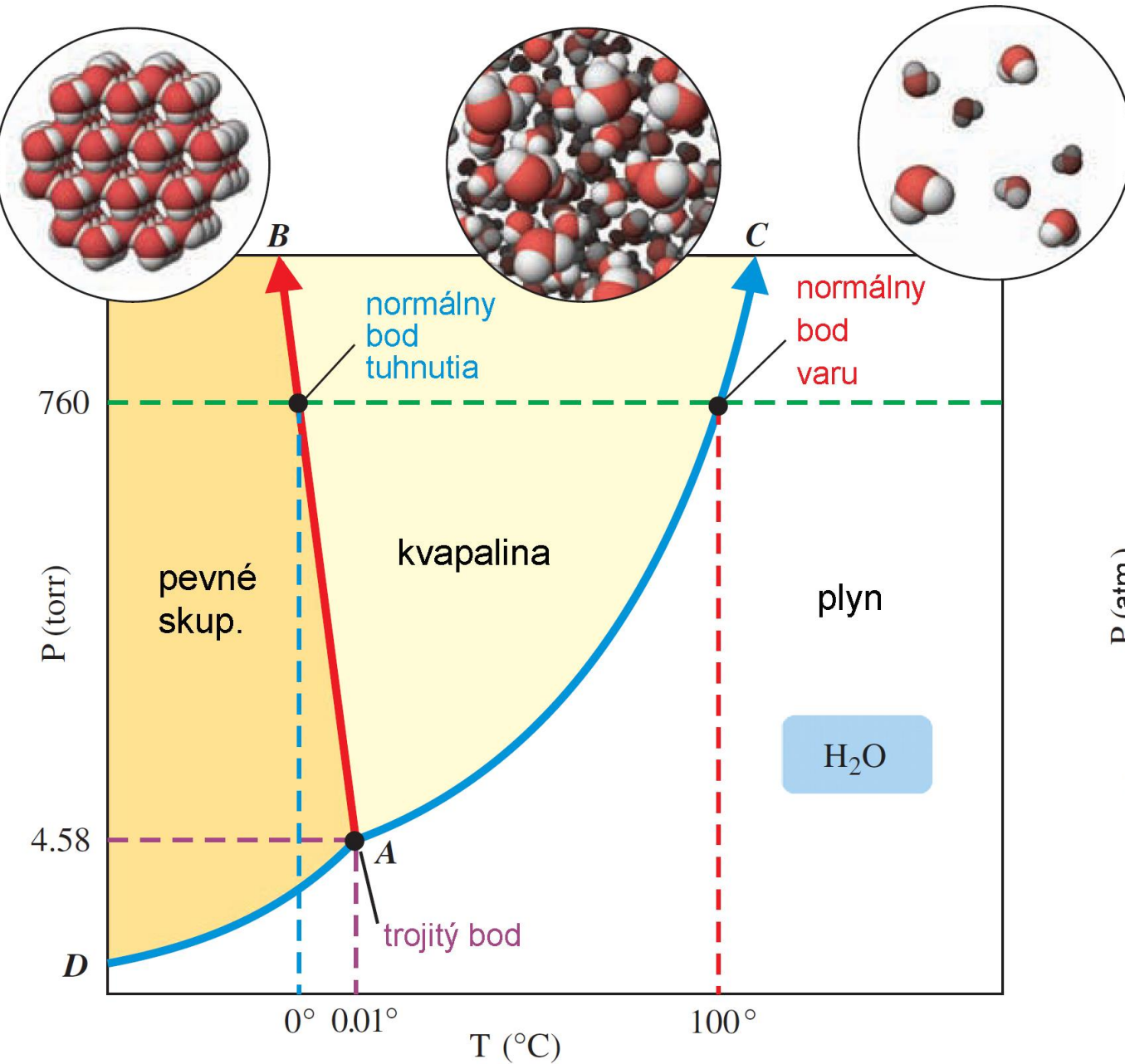
Zmeny skupenstva, teplo a teplota



Fázové diagramy (P vs. T)

- vzťahujú sa iba na uzavreté systémy, v ktorých nedochádza k výmene hmoty s okolím
- “hraničné” línie/krivky znázorňujú teplotno-tlakové podmienky pri ktorých sú uvažované fázy (skupenstvá) v rovnováhe (sú schopné koexistencie)
- bod v ktorom sa stretávajú tri línie vyjadruje P, T podmienky, pri ktorých budú všetky tri skupenstvá (pevné, kvapalné a plynné) “schopné koexistencie” (budú v rovnováhe)
- “kritický bod” – ide o kombináciu kritickej teploty a kritického tlaku
- kritická T je teplota, nad ktorou plyn nemožno skvapalniť; nad krit. T kvapalina a plyn neexistujú ako samostatné fázy (nie sú odlíšiteľné; na to aby to bol plyn je to príliš husté, na kvapalinu je to zas príliš pohyblivé); látka s teplotou nad kritickou T sa nazýva superkritická tekutina; kritický P je tlak potrebný na skvapalnenie plynu (pary) pri kritickej teplote

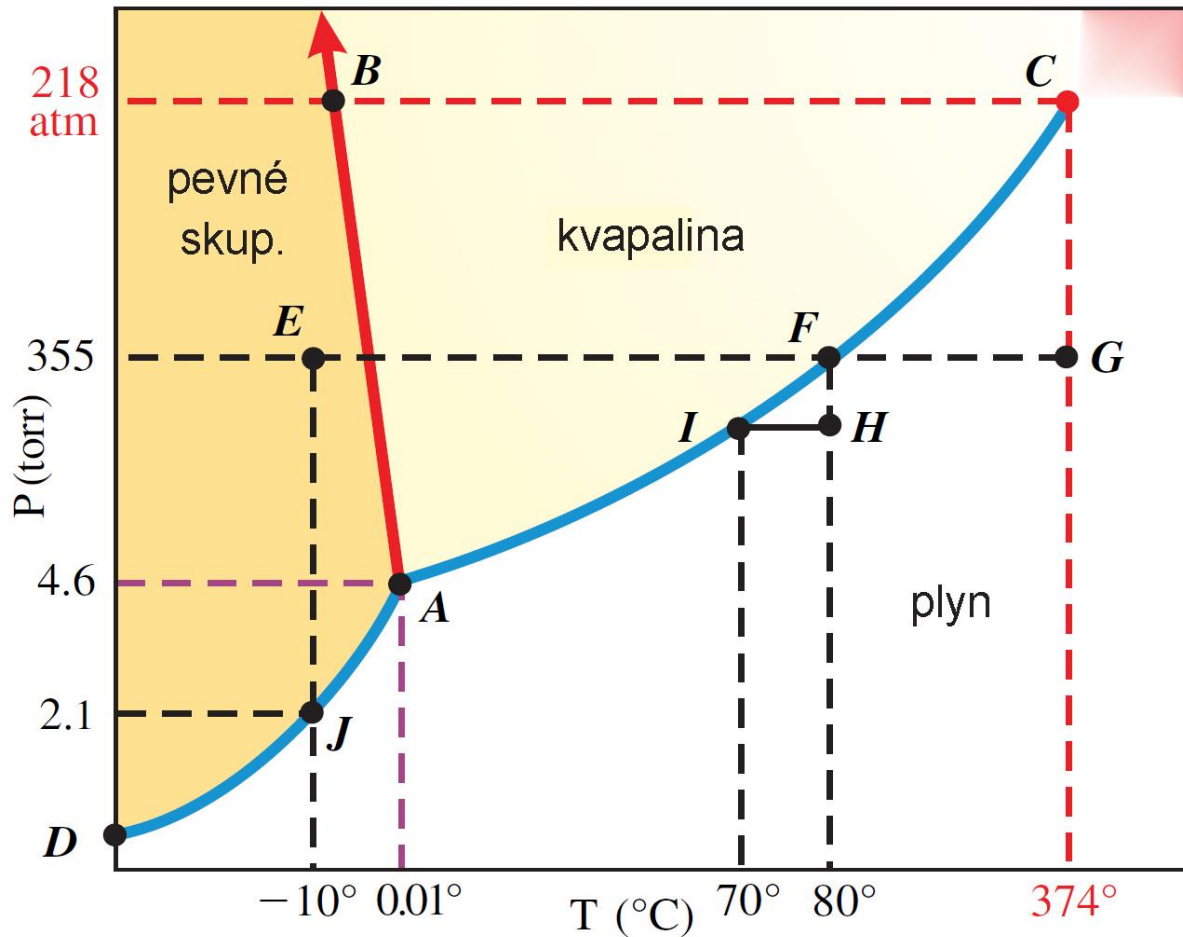
Fázové diagramy (H₂O a CO₂)



poznámka: mierka osí je (zámerne) skreslená

Fázový diagram H₂O – interpretácia

Napr. v bode E (355 torr a 10 °C) je všetka voda prítomná vo forme ľadu. Predpokladajme, že tlak udržiavame konštantný a postupne zvyšujeme T a nasledujeme cestu zľava doprava pozdĺž EG. Pri teplote, kde EG pretína AB líniu topenia, sa časť ľadu roztopí. Ak by sme sa tu zastavili, vytvorila by sa rovnováha medzi pevnou a kvapalnou vodou (obe fázy sú prítomné). Ak by sme pridali viac tepla, všetok ľad by sa roztopil bez zmeny teploty.



Keď sa pevná látka úplne roztopí, dodatočné teplo spôsobí zvýšenie teploty. Následne v bode F (355 torr a 80 °C) časť kvapaliny začne vriieť, pričom kvapalná a plynná H_2O sú v rovnováhe. Pridaním ďalšieho tepla pri konštantnom tlaku sa odparí zvyšok vody bez zmeny teploty. Pridaním ešte väčšieho množstva tepla sa para ohreje z F na G. K úplnému odpareniu by došlo aj vtedy, ak by sa v bode F teplota udržiavala konštantná a tlak by sa znížil napríklad na 234 torr (bod H). Ak by sme chceli udržať tlak na 234 torr a kondenzovať časť pary, treba ochladiť paru na 70 °C (bod I na krivke tlaku pary, pri 70 °C je $P = 234$ torr). Predpokladajme, že sa v bode E (355 torr a 10 °C) vrátime späť do tuhého stavu. Ak udržíme teplotu na 10 °C a znížime tlak, budeme sa pohybovať vertikálne nadol pozdĺž EJ. Pri tlaku 2,1 torr dosiahneme sublimačnú krivku, v tomto bode tuhá látka prechádza do plynnej fázy (sublimuje).

aplikácia opísaných zákonitostí → lyofilizácia (napr. potravín)

poznámka: mierka osí je (zámerne) skreslená

Pevné skupenstvo: amorfné a kryštalické látky

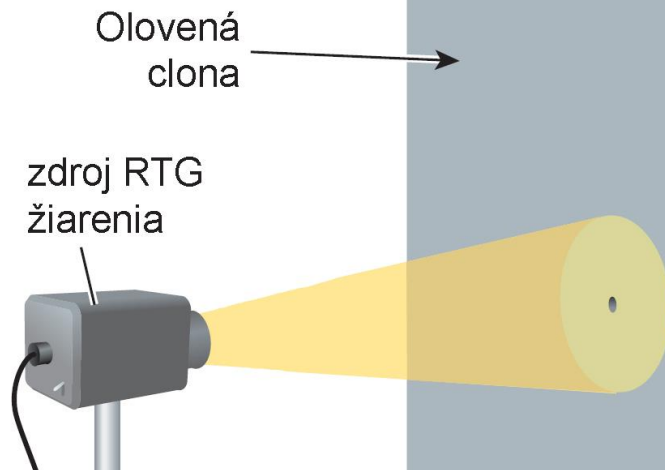
- vo všeobecnosti platí, že pre pevné skupenstvo je charakteristické kompaktné, relatívne pravidelné usporiadanie častíc (atómov, iónov), ktoré vibrujú okolo pevných polôh vo svojich štruktúrach
- štruktúra prevažnej väčšiny anorganických látok prítomných v zemskej kôre, alebo syntetizovaných človekom má kryštalický charakter (v prirodzene sa vyskytujúcich látkach pevného skupenstva v zemskej kôre má dominantná časť kryštalickú štruktúru; v prípade syntetických anorganických látok je zastúpenie amorfných vyššie, avšak presné % nepoznáme)
- medzi amorfné patria: sklá (prirodzene sa vyskytujúce aj syntetické), niektoré formy síry, opál, vybrané oxyhydroxidy Fe, Al a Mn; alofán, imogolit → sú prítomné v pôdach a sedimentoch vulkanického pôvodu
- zatiaľ čo u plynov a kvapalín sú ich vlastnosti vo významnej miere ovplyvňované vodíkovými väzbami, dipólovými interakciami, alebo disperznými silami, v prípade pevného skupenstva hrajú významnejšiu úlohu kovalentné, iónové a kovové väzby.

Pevné skupenstvo: RTG analýza

- v r. 1912 Max von Laue ukázal, že akýkoľvek kryštál môže slúžiť ako trojrozmerná difrakčná mriežka pre dopadajúce elektromagnetické žiarenie s vlnovými dĺžkami približujúcimi sa medzijadrovým vzdialenostiam atómov v kryštáli.
- o rok neskôr William Henry Bragg a jeho syn William Lawrence Bragg matematicky zadefinovali podmienky konštruktívnej interferencie RTG lúčov, na základe vlnovej dĺžky (λ) röntgenového žiarenia prichádzajúceho do kontaktu so vzorkou, vzdialenosťou medzi rovinami atómov (d) a uhlom odrazu (θ)
- RTG lúč dopadá na rovnobežné vrstvy atómov v kryštáli pod uhlom θ . Lúče, ktoré dopadajú na atómy v prvej vrstve, sa odrážajú pod rovnakým uhlom θ . Lúče, ktoré prechádzajú prvou vrstvou, sa môžu odrážať od druhej vrstvy, tretej vrstvy atď. Lúč sa odrazí iba keď sú dopadajúce lúče vo fáze.
- Vo fáze znamená (konštruktívna interakcia), že rozdiel v dĺžke dráhy musí byť rovný celočíselnému násobku vlnovej dĺžky λ dopadajúceho RTG lúča. Táto podmienka je súčasťou vzťahu, ktorý poznáme ako Braggova rovnica.

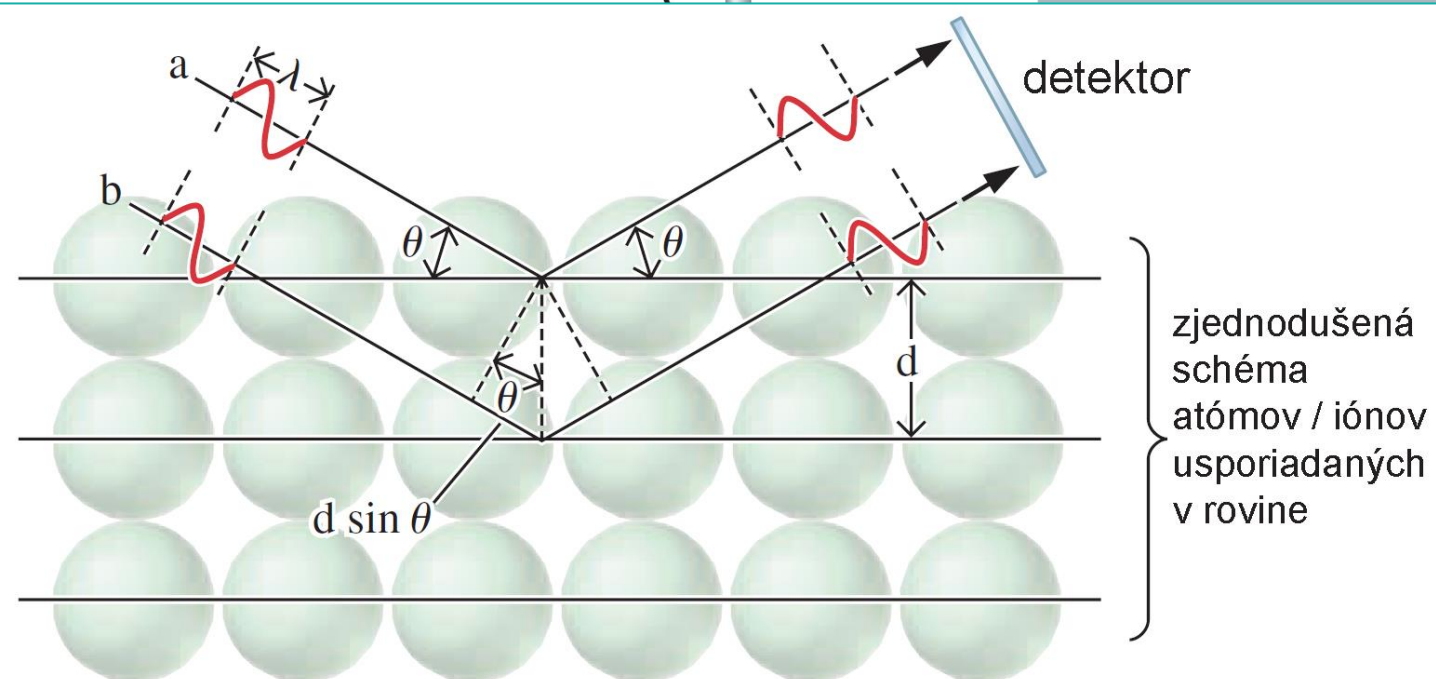
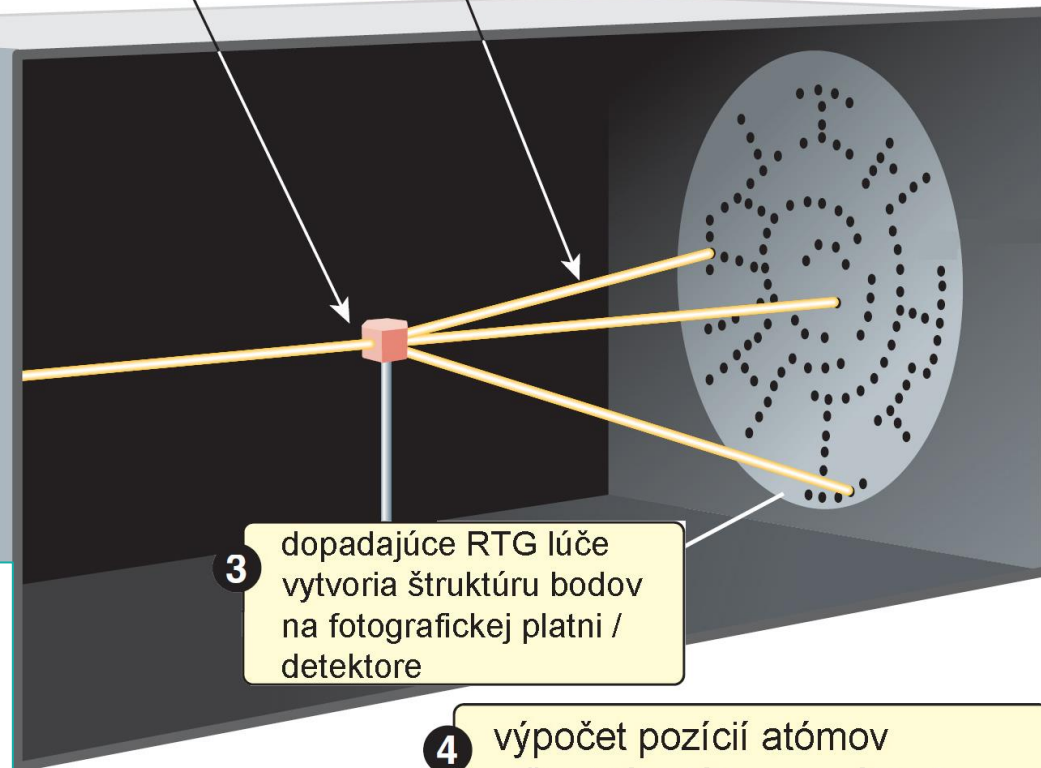
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{alebo} \quad \sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Zjednodušená schéma
difrakčného
experimentu z r. 1912
(Max von Laue):

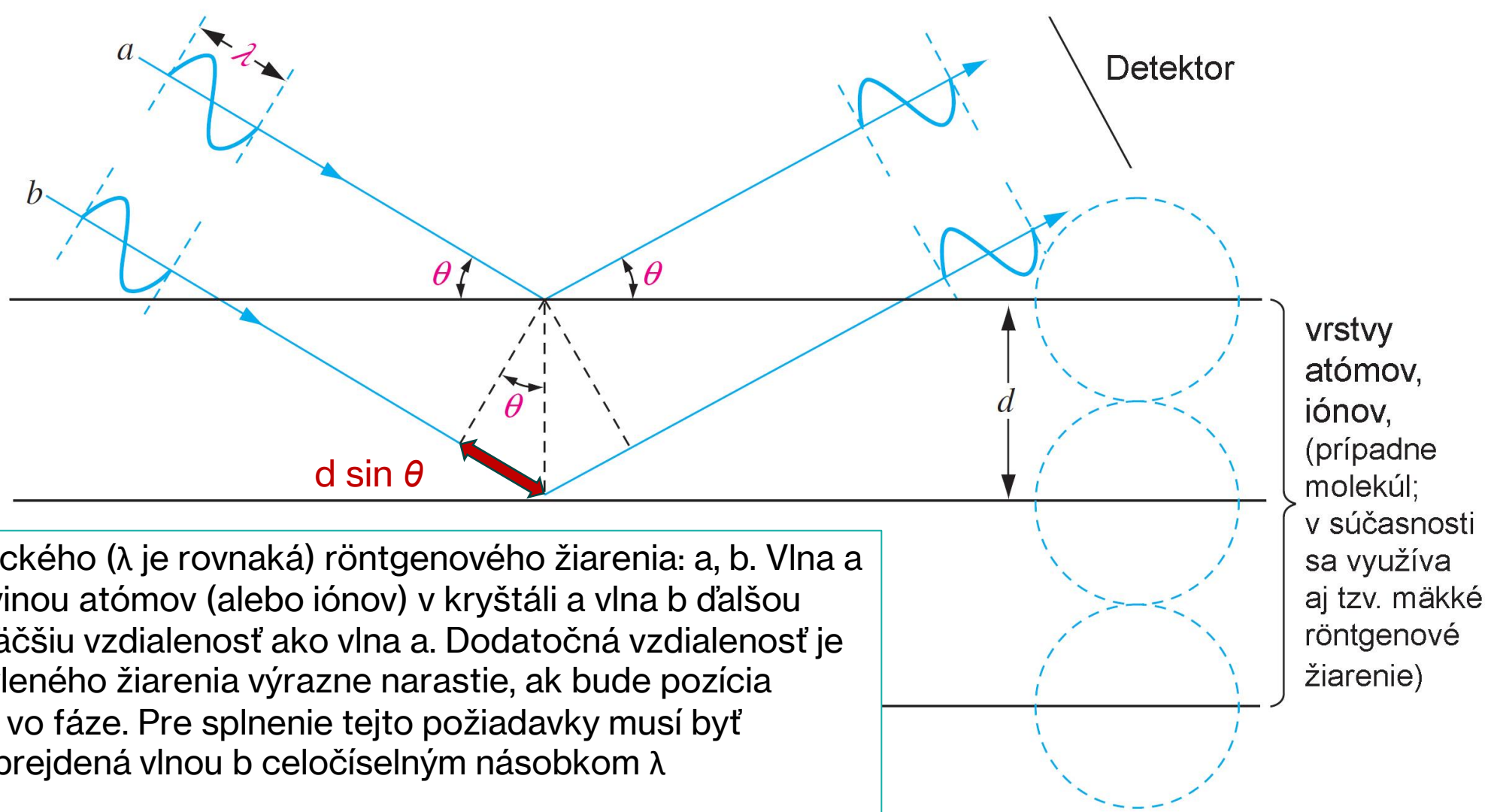


1 RTG lúč namierený na vzorku pevného skupenstva

2 V dôsledku interakcie RTG lúčov s pevnou látkou dôjde k rozptýleniu fotónov, pričom uhly rozptylu závisia od polohy atómov v mriežke



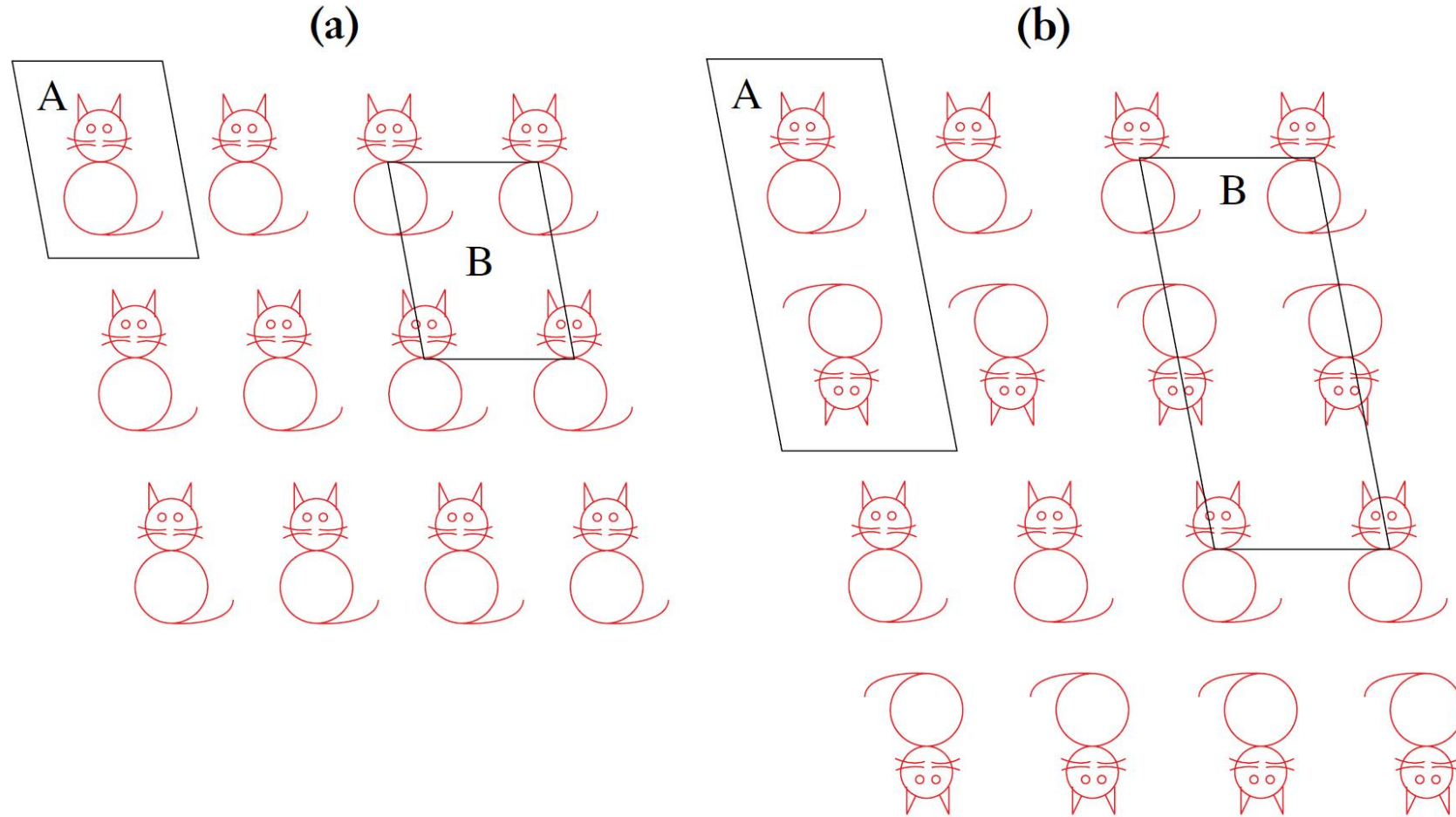
Braggova rovnica: $n\lambda = 2d \sin \theta$



- Dva lúče monochromatického (λ je rovnaká) röntgenového žiarenia: a , b . Vlna a je rozptýlená jednou rovinou atómov (alebo iónov) v kryštáli a vlna b ďalšou rovinou. Vlna b prejde väčšiu vzdialenosť ako vlna a . Dodatočná vzdialenosť je $2d \sin \theta$. Intenzita rozptýleného žiarenia výrazne narastie, ak bude pozícia maxím a miním vln a a b vo fáze. Pre splnenie tejto požiadavky musí byť dodatočná vzdialenosť prejdená vlnou b celočíselným násobkom λ röntgenového žiarenia.
- Poznajúc uhol θ , pod ktorým detegujeme maximálnu intenzitu rozptýleného röntgenového žiarenia a jeho vlnovú dĺžku λ môžeme vypočítať vzdialenosť (d) medzi rovinami atómov. Pri metódach ktoré sa používajú v súčasnosti vzorka pri meraní rotoje. Tým pádom pri rôznej orientácii kryštálu môžeme určiť atómové vzdialenosti a hustoty elektrónov v rôznych smeroch, čiže získať vyčerpávajúcu informáciu o kryštálovej štruktúre.

Pevné skupenstvo: kryštálová mriežka a základná bunka

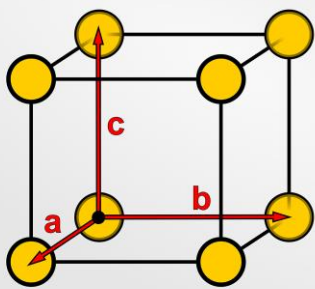
- Motív základnej bunky na príklade 2D “tapety”.
- V prípade (a) základná bunka obsahuje iba jednu mačku. V druhom (b) každá bunka obsahuje dve mačky, ktoré sú navzájom spojené rotáciou o 180 stupňov.
- Akýkoľvek kryštál je analogickým vzorom, v ktorom obsah trojrozmiernej jednotkovej bunky pozostáva z atómov, molekúl alebo iónov. Vzor sa rozprestiera v troch rozmeroch až k hraniciam kryštálu a zvyčajne zahŕňa mnoho tisíc buniek.



Pevné skupenstvo: kryštálová mriežka a základná bunka

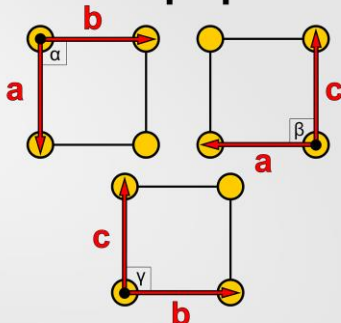
- Štruktúra kryštálov je trojrozmerná. Priestorový rámec vymedzujúci štruktúru nazývame mriežka, ktorá pozostáva z priesečníkov troch rovnobežných rovín. Mriežkové roviny sa pretínajú a vytvárajú trojrozmerné útvary – rovnobežnosteny.
- Rovnobežnosten vymedzuje priestor pre definovanie základnej bunky, štruktúrnej jednotky, ktorá sa v priestore periodicky opakuje. Trojrozmernou replikáciou základnej bunky vlastne vytvoríme celú mriežku.
- Základná bunka je definovaná dĺžkami jej hrán a , b , c (ktoré súvisia so vzdialenosťou medzi vrstvami, d) a uhlami ktoré hrany zvierajú (α , β , γ). Základné bunky sú “naskladané” v priestore, čím vytvárajú mriežku, pričom trojrozmerné usporiadanie zodpovedá tvaru kryštálu. Dá sa dokázať, že každá základná bunka zapadá do jednej zo siedmich kryštálových sústav.
- Každá kryštálová sústava je definovaná dĺžkami, uhlami základných buniek a ich symetriou. Kryštály majú rovnakú symetriu ako ich základné bunky, pretože všetky kryštály sú opakujúcimi sa násobkami základných buniek.

Kubická

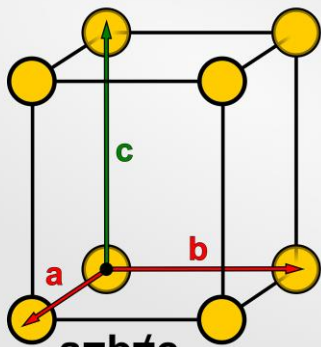


$$a=b=c$$

$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

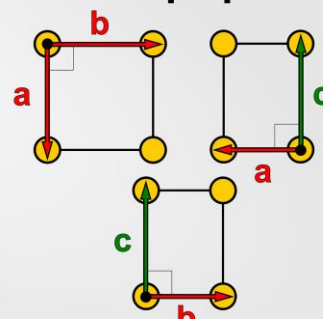


Tetragonálna

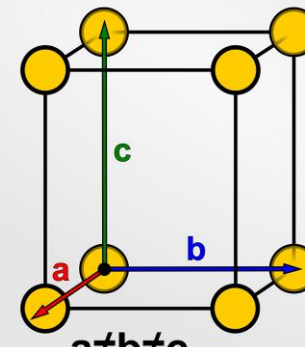


$$a=b \neq c$$

$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

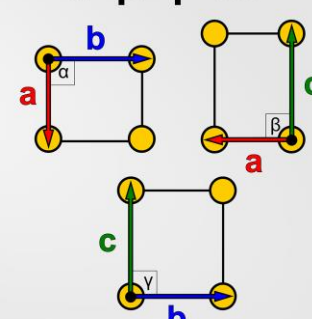


Ortorombická

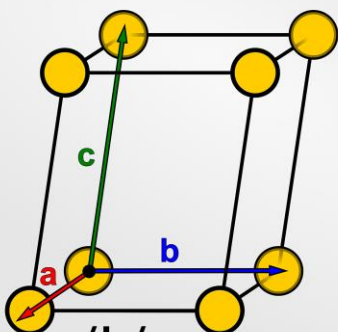


$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

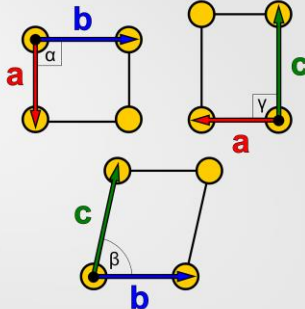


Monoklinická

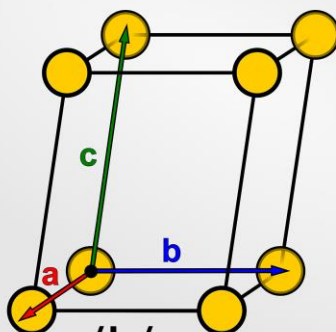


$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$$

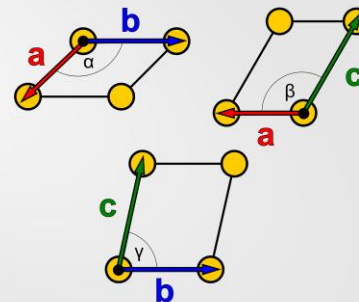


Triklinická

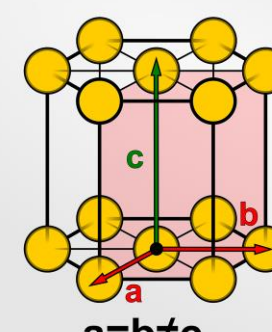


$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma$$

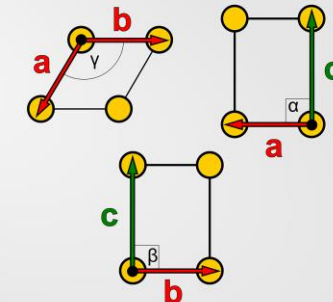


Hexagonálna

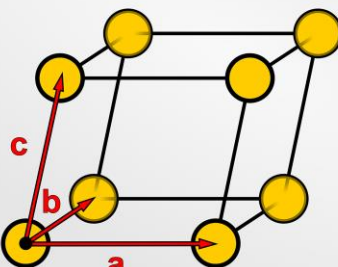


$$a=b \neq c$$

$$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$$

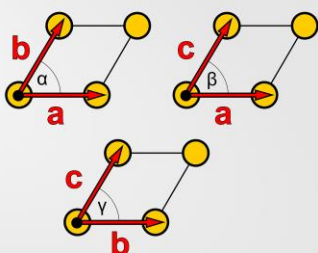


Romboedrická



$$a=b=c$$

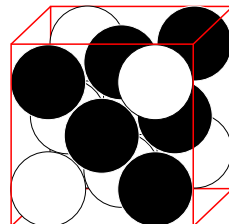
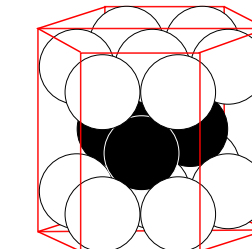
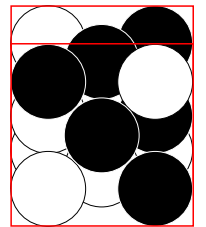
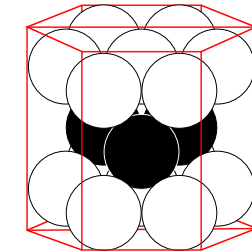
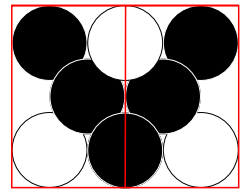
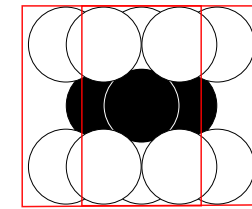
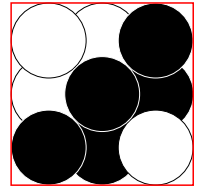
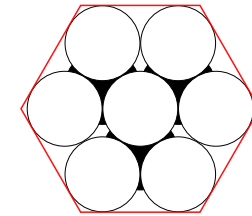
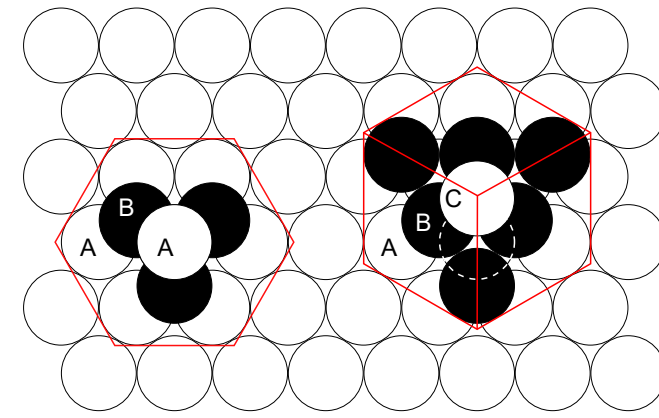
$$\alpha=\beta=\gamma < 120^\circ$$



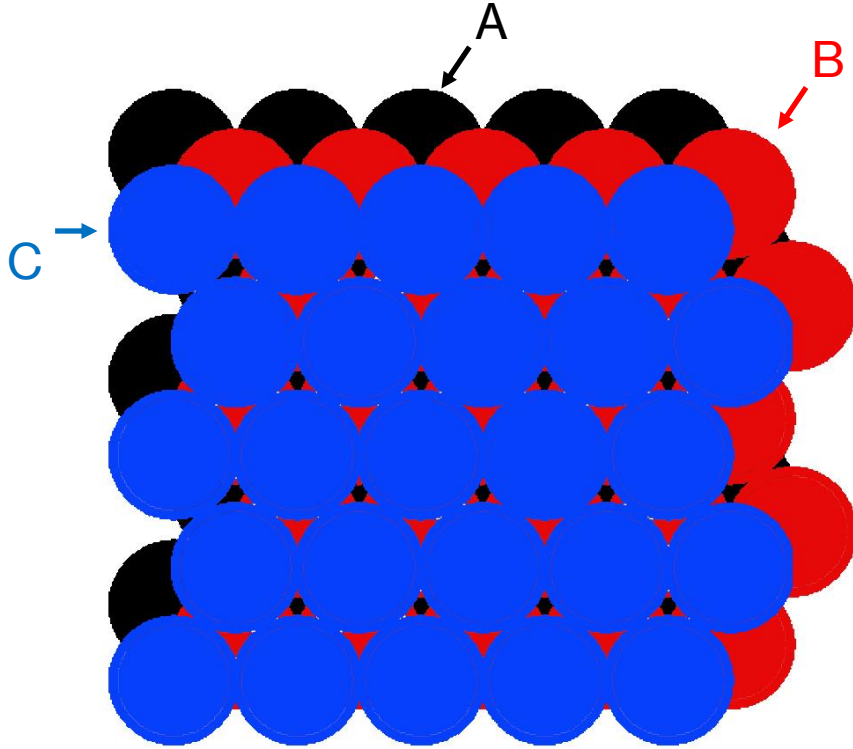
- 7 základných kryštalových sústav (poznámka: žlté body často zodpovedajú pozícií atómov / iónov v kryštáli, ale nie je to podmienka)
- v rámci k. sústav môžeme vymedziť rôzne typy mriežok → 14 Bravaisových mriežok
- v rámci B. mriežok je možné ďalej rozlišovať podľa symetrie

Pevné skupenstvo: tesnosť usporiadania atómov

- Štruktúru kryštálu môžeme zjednodušene prirovnať k usporiadaniu sférických objektov. Nech ich usporiadame akokoľvek, vždy ostane nevyplnený priestor. V určitých prípadoch (iónová alebo kovová väzba) je usporiadanie atómov veľmi tesné a objem dutín je minimálny.
- Predstavme si vrstvu rovnakých gúľ, v ktorej je každá v kontakte so šiestimi ďalšími usporiadanými v šesťuholníčkovej sieti. Medzi guľami sú otvory pripomínajúce trojuholník (trigonálne). V snahe napasovať druhú (rovnakú) hexagonálnu vrstvu na prvú čo najtesnejšie, budeme mať tendenciu umiestniť gule v ďalšej vrstve priamo nad trigonálny otvor. Vznikne situácia, že medzi prvou a druhou vrstvou budú dva typy dutín / otvorov. Tetraedrické dutiny prítomné priamo nad guľami prvej vrstvy a oktaedrické, ktorých pozícia zvisle korešponduje s otvormi v nižšie položenej vrstve.
- Existujú dva spôsoby ako vytvoriť tretiu vrstvu. V jednom z nich, nazývanom hexagonálne najtesnejšie usporiadanie, sú všetky tetraedrické otvory prekryté. Tretia vrstva je "pri pohľade zhora" identická s prvou. Iný systém usporiadania nazývame kubické najtesnejšie usporiadanie, kde sú všetky oktaedrické otvory prekryté. Gule v tretej vrstve sú mimo línie gúľ prvej (spodnej) vrstvy. Až po pridaní štvrtej vrstvy sa štruktúra začne opakovať.



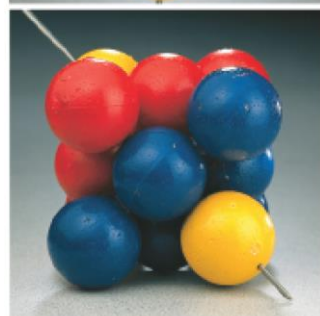
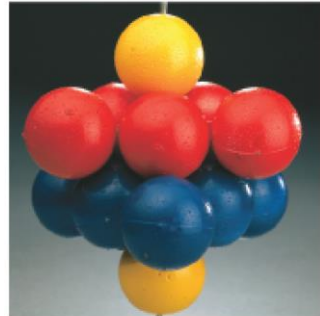
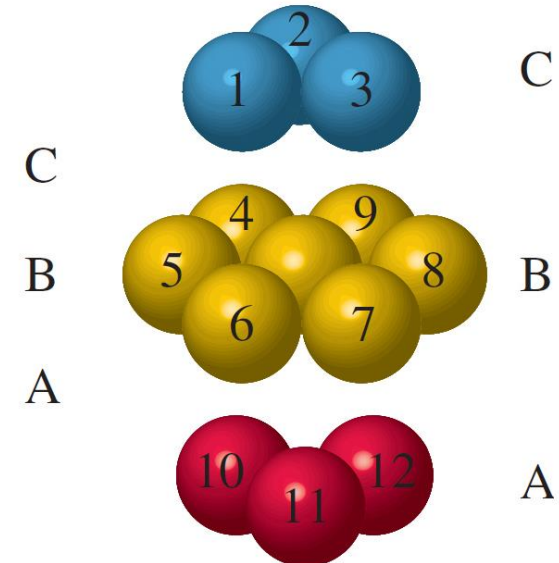
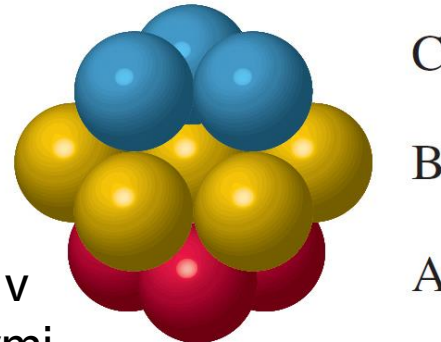
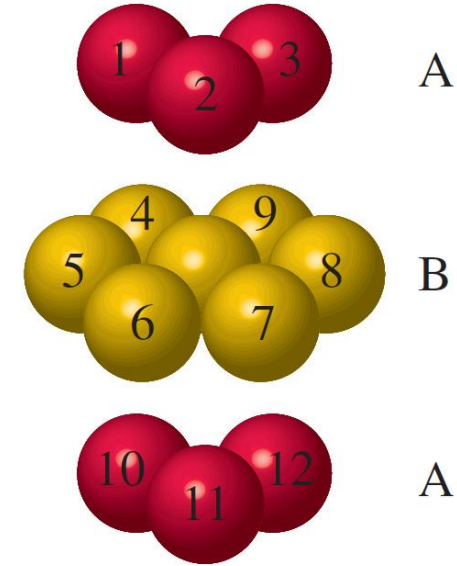
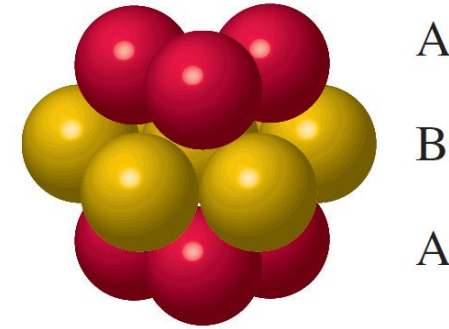
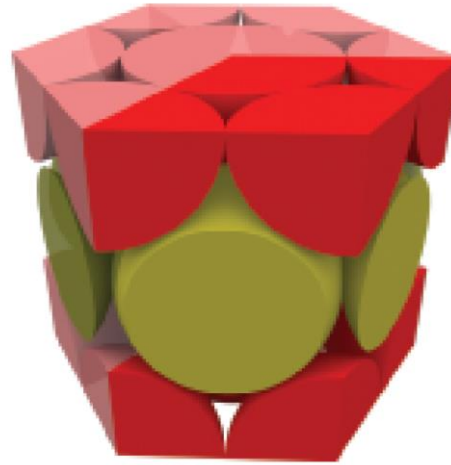
Pevné skupenstvo: tesnosť usporiadania atómov



2 spôsoby najtesnejšieho usporiadania:

- hexagonálne: ABAB...
- kubické: ABCABC...

oba spôsoby vedú k 74,05 % vyplneniu objemu, v oboch je každá z gúľ obklopená 12-timi susednými (koordináčné číslo = 12)

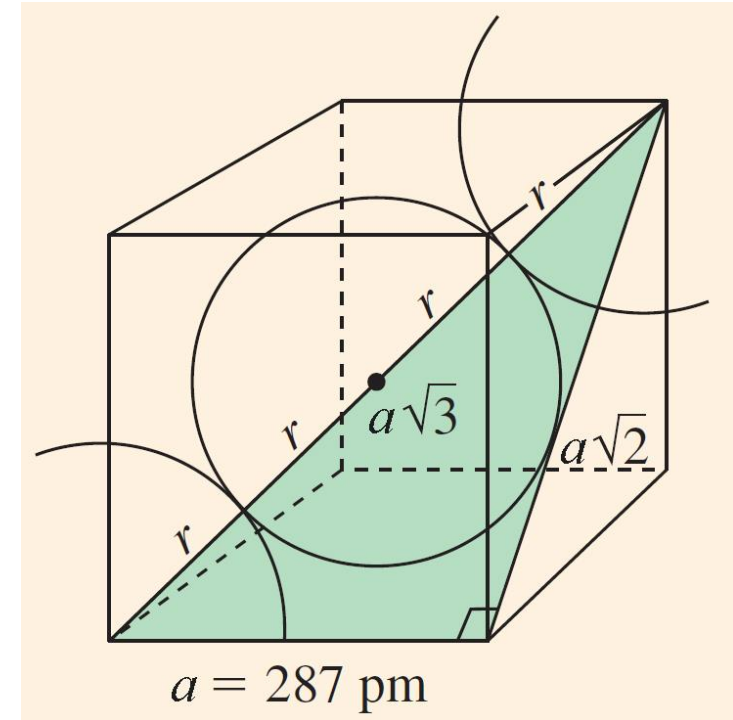


Pevné skupenstvo: RTG analýza (príklad)

- Za normálnych podmienok Fe kryštalizuje v priestorovo centrovanej kubickej mriežke. RTG difrakciou sa zistilo, že dĺžka hrany kubickej bunky je 287 pm. Aký je polomer atómu Fe?
- Na základnú bunku pripadá 9 atómov. V každom z ôsmich rohov je atóm plus jeden sa nachádza v strede. Tri nachádzajúce sa pozdĺž uhlopriečky prechádzajúcej kockou sú vo vzájomnom kontakte. Dĺžka uhlopriečky kocky je vlastne štvornásobkom polomeru atómu.
- polomer atómu Fe vypočítame pomocou Pytagorovej vety a geometrických vzťahov v kocke.

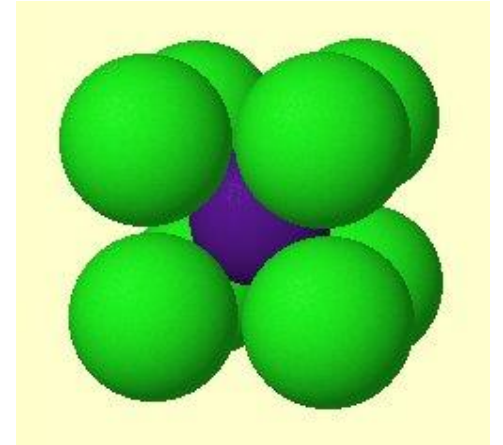
$$4r = \sqrt{3}a \Rightarrow r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$$

$$r = \frac{\sqrt{3} \times 287 \text{ pm}}{4} = \frac{1.732 \times 287 \text{ pm}}{4} = 124 \text{ pm}$$



Pevné skupenstvo: RTG analýza (príklad)

- podobným a súčasne čiastočne odlišným problémom by bolo zistenie polomeru Cs v CsCl, ktorého štruktúra tiež zodpovedá priestorovo centrovanej kubickej jednotke (Cs sa nachádza v strede, Cl v rohoch). Podstatným rozdielom je, že de o heteroatómovú zlúčeninu → ión Cl^- je o niečo väčší.
- pomocou RTG analýzy zistíme, že dĺžka hrany základnej bunky (a) je v prípade CsCl 412 pm
- pre dĺžku diagonály naprieč kockou platí:



$$\sqrt{3}a = 2(r_{\text{Cs}^+} + r_{\text{Cl}^-}) \quad \text{alebo} \quad r_{\text{Cs}^+} + r_{\text{Cl}^-} = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$

- polomer pre Cl^- dohľadáme v tabuľkách → 181 pm
- výpočet:

$$r_{\text{Cs}^+} = \frac{\sqrt{3}}{2}a - r_{\text{Cl}^-} = \frac{1.732}{2} \cdot 412 - 181 = 0.866 \cdot 412 - 181 \approx 356.6 - 181 \approx 175.6 \text{ pm}$$