

Prírodovedecká fakulta

Úlohy a príklady Chemickej olympiády zo všeobecnej chémie II.

doc. RNDr. Juraj Bujdák, DrSc.



Univerzita Komenského v Bratislave

2016

Táto publikácia je pokračovaním predošlej časti *Úlohy a príklady Chemickej olympiády zo všeobecnej chémie*. Prvá publikácia bola súborom úloh, ktoré reprezentovali rôzne oblasti všeobecnej chémie. Dôraz bol zameraný na základné princípy a zákony všeobecnej chémie aplikovateľné vo všetkých odboroch chémie; v anorganickej, organickej, analytickej aj jadrovej chémii. Na rozdiel od predošlej časti nové úlohy sú zamerané na aplikáciu princípov všeobecnej chémie pri riešení konkrétnych problémov skupín anorganických látok. Úlohy reprezentujú prepojenie základných princípov chémie a ich aplikáciu v anorganickej chémii. Úlohy sú členené podľa skupín prvkov a zahŕňajú I. až VII. hlavnú podskupinu s úlohami zameranými na problémy týkajúce sa chémie najmä nasledujúcich prvkov a ich zlúčenín: Alkalické kovy, kovy alkalických zemín, hliník, uhlík, kremík, dusík, fosfor, kyslík, síra, fluór a chlór. Publikácia vznikla ako výsledok niekoľkoročnej práce pri zostavovaní úloh Chemickej olympiády zo všeobecnej a anorganickej chémie (kategória B). Prácu pri zostavovaní úloh Chemickej olympiády a prípravu tejto publikácie podporili nasledovné inštitúcie a pracoviská:

IUVENTA - Slovenský inštitút mládeže

Katedra anorganickej chémie a Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave

Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava

Adresa autora:

doc. RNDr. Juraj Bujdák, DrSc.
Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie
Prírodovedecká fakulta
Univerzita Komenského v Bratislave
842 15 Bratislava

E-mail: bujdak@fns.uniba.sk

© Juraj Bujdák, 2016

ISBN 978-80-223-4095-3

Obsah

Úvod	2
Zoznam úloh	3
Riešenia úloh	50
Výber z literatúry	91

Úvod

Publikácia *Úlohy a príklady Chemickej olympiády zo všeobecnej chémie II.* vychádza vo forme učebných textov. Bola zostavená z teoretických úloh zameraných najmä pre študentov stredných škôl so zvýšeným záujmom o chémiu, či už chemických, alebo iných odborných, alebo všeobecne zameraných stredných škôl. Vzhľadom na náročnosť niektorých teoretických úloh uvedených v tejto publikácii by mohla zbierka úloh nájsť uplatnenie pri príprave študentov stredných škôl na Chemickú olympiádu. Zároveň by mohla byť inšpiráciou pre učiteľov vyučujúcich chémiu na stredných školách. Niektoré úlohy by sa dali uplatniť aj pri výuke študentov balalárskeho či magisterského štúdia na univerzitách so zameraním na chémiu a ďalších odborov so zameraním na prírodné vedy.

Táto publikácia je prehľadom úloh zo všeobecnej chémie Chemickej olympiády (Úlohy všeobecnej a anorganickej chémie, kategórie B), s autorstvom doc. RNDr. Juraja Bujdáka, DrSc., ktoré vznikali od roku 1994 až do súčasnosti. Hlavná časť publikácie je rozdelená do dvoch celkov. Prvý celok uvádza jednotlivé úlohy v členení jednotlivých tém. Druhá časť prezentuje stručné autorské riešenia úloh. Ako už je uvedené v predslove, jednotlivé úlohy sú rozdelené do niekoľkých tematických celkov podľa príslušnosti k danému prvku resp. typu zlúčenín. Týmto dané úlohy demonštrujú uplatnenie základných vedomostí zo všeobecnej chémie v problematike zameranej na časť anorganickej chémie. Časť úloh je postavená na overovaní základných vedomostí z problematiky okruhov anorganickej chémie. Na druhej strane, ani náročnejšie úlohy nevyžadujú rozsiahle faktografické vedomosti a na ich vyriešenie nie je potrebné sa učiť naspamäť rozsiahle texty odporúčanej alebo nadstavbovej literatúry. Príslušnosť k danému prvku odzrkadľujú tematické okruhy podľa tradičného členenia anorganickej chémie, podobne ako sa člení anorganická chémia keď sa vyučuje na stredných školách.

Pri zostavovaní úloh Chemickej olympiády som sa snažil vyhnúť, pokiaľ to bolo možné, často sa opakovaným a známym úlohám reprezentujúcich danú oblasť, ktoré sa bežne vyskytujú v učebniciach alebo v existujúcej slovenskej literatúre zbierok úloh. Naopak, pri zostavovaní úloh som neraz čerpal z moderných zahraničných zdrojov, prípadne aj časopiseckých publikácií. Snažil som sa pomocou pútavých a pokiaľ možno

nových úloh nájsť cestu ako preveriť nielen základné vedomosti študentov stredných škôl zo všeobecnej chémie, ale aj tvorivú schopnosť pracovať a rozvíjať tieto vedomosti v rozmanitých a prakticky orientovaných problémoch chémie. Dôraz bol na praktickú stránku využitia základných vedomostí všeobecnej chémie pri riešení jednoduchých, niektorých na prvý pohľad zložitejších, ale aj praktických a moderných problémov všeobecnej a anorganickej chémie. Zadania obsahujú aj veľmi jednoduché úlohy, ktoré by mal vyriešiť takmer každý účastník Chemickej olympiády, prípadne aj ktorýkoľvek študent strednej školy, ktorý sa zaujíma o chémiu. Na druhej strane, náročnejšie úlohy si vyžadovali širšie vedomosti a skúsenosti, a boli zadane najmä v krajských a oblastných kolách Chemickej olympiády. Tieto náročnejšie úlohy úspešne absolvovali len tí najlepší súťažiaci, ktorí sa dostali do krajského kola po úspešnom absolvovaní študijného a školského kola. Snažil som sa vyhýbať takým úlohám, ktoré by vyžadovali nepodstatné a ťažko zapamätateľné fakty a vedomosti. Naopak mojou snahou bolo zostaviť úlohu tak, aby bol dostatok informácií pre riešenie priamo v texte zadania a aby na úspešné a úplné vyriešenie problému stačili len základné vedomosti a pochopenie základných zákonitostí chémie zo strednej školy. Ak bola úloha príliš náročná, snažil som sa už v texte zadania ponúknuť čiastočný návod, doplnkové informácie, nasmerovať riešiteľa úlohy, alebo poskytnúť potrebné teoretické zázemie pre riešenie úlohy. Na druhej strane, mnoho úloh si vyžadovalo určitú schopnosť tvorivého využitia, invencie a kombinácie základných vedomostí z rôznych oblastí všeobecnej chémie alebo iných prírodných vied.

Úlohami som sa snažil doplniť to, čo na niektorých stredných školách veľmi chýba: Menej faktov a viac tvorivej práce. V samotnej praxi a v dnešnej dobe prístupu k neobmedzenému množstvu informácií sa vytvára tlak na študentov naučiť sa kriticky a selektívne vyhodnotiť tieto zdroje a získať z nich dôležité a pravdivé informácie. Schopnosť vybrať a zužitkovať len správne zdroje informácií, a rozpoznať kľúčové informácie pri riešení konkrétnych problémov umožňuje pokrok či už vo vedomostnej, priemyselnej alebo vedeckej praxi nielen v oblasti chémie, ale aj v oblastiach iných vedných disciplín.

Chcel by som poďakovať prof. RNDr. Miroslavovi Prokšovi, CSc. z Katedry didaktiky, Prírodovedeckej fakulty za dlhoročnú spoluprácu na zostavovaní úloh Chemickej olympiády, za pomoc hlavne pri mojich začiatkoch pri zostavovaní úloh

Chemickej olympiády. Prof. RNDr. Petrovi Schwendtovi, DrSc by som chcel vyjadriť poďakovanie za dlhoročnú prácu pri kritickom recenzovaní úloh. Pani učiteľke Šinkovej ďakujem za trpezlivú a pozornú prácu pri recenzovaní úloh a pri podnetoch a usmernení týkajúcich sa náročnosti úloh pre jednotlivé kategórie. Ďakujem aj svojej rodine za trpezlivosť a pochopenie pre moju prácu, mojim kolegom a podpore pracovísk Slovenskej akadémie vied a Univerzity Komenského v Bratislave pri zostavovaní úloh.

Autor

Zoznam úloh.

1. Prvky I. hlavnej podskupiny, alkalické kovy a ich zlúčeniny.

Úloha 1.1

Na jar v roku 1970 kozmická loď Apollo 13 letela na mesiac. Avšak svoj cieľ nikdy nedosiahla vzhľadom na vážne technické poruchy v prvých dňoch letu. Jediným cieľom bol návrat živých a zdravých kozmonautov späť na Zem. V dôsledku určitej poruchy rástol v atmosfére vo vnútri kozmickej lode obsah oxidu uhličitého, čo mohlo ohroziť životy členov posádky. Tu pomohla zlúčenina lítia A (veľmi silná zásada), ktorej vodný roztok má schopnosť značne pohlcovať oxid uhličitý zo vzduchu. Podobne ako zlúčenina A reagujú aj obdobné zlúčeniny sodíka B a draslíka C. Napriek tomu, že zlúčenina A je podstatne drahšia ako zlúčeniny B a C, uprednostňuje sa jej využitie v kozmonautike pravdepodobne vzhľadom na jej nižšiu molovú hmotnosť.

a. Napíšte chemický vzorec zlúčeniny A.

b. Napíšte rovnice chemických reakcií zlúčenín A, B a C s oxidom uhličitým.

c. Pomocou podielu molových hmotností vypočítajte, koľkonásobne väčšiu hmotnosť zlúčenín B a C (oproti hmotnosti zlúčeniny A) by bolo treba zobrať na kozmickú loď, na reakciu s rovnakým množstvom oxidu uhličitého.

$$M(\text{LiOH}) = 23,95 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{NaOH}) = 39,997 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{KOH}) = 56,106 \text{ g mol}^{-1}$$

Úloha 1.2

a. Pri horení draslíka v atmosfére kyslíka vzniká zlúčenina A. Táto zlúčenina pohlcuje vodné pary a oxid uhličitý zo vzduchu, pričom sa uvoľňuje kyslík. Vďaka tejto vlastnosti sa

zlúčenina A využíva v špeciálnych druhoch respirátorov. Napíšte chemické rovnice horenia draslíka v atmosfére kyslíka a reakcie zlúčeniny A s oxidom uhličitým.

b. Vypočítajte z chemickej rovnice, koľko litrov oxidu uhličitého zreaguje s 50 g zlúčeniny A a koľko litrov kyslíka sa uvoľní. Predpokladajte, že plynné látky sa správajú ako ideálne plyny a jeden mol plynných látok zaberá za daných podmienok objem 22,4 litrov.

$$M(\text{K}) = 39,10 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{C}) = 12,01 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{O}) = 16,00 \text{ g mol}^{-1}$$

Úloha 1.3

a. Uhličitan sodný patrí k najdôležitejším, priemyselne využívaným zlúčeninám sodíka, najmä v priemysle výroby skla. Mnoho rokov sa vyrába tzv. Solvayovým spôsobom. Základom výroby je reakcia nasýteného roztoku chloridu sodného a amoniaku s oxidom uhličitým. Pri tejto reakcii vzniká hydrogénuhličitan sodný, ktorý sa z roztoku vylúči vo forme zrazeniny. Zahrievaním hydrogénuhličitanu sodného vzniká uhličitan sodný. Napíšte rovnice chemických reakcií výroby uhličitanu sodného Solvayovým spôsobom.

b. Rast ceny amoniaku ako aj znečisťovanie prostredia pri výrobe uhličitanu sodného nútili chemikov hľadať nové zdroje a výrobné postupy. Alternatívnou surovinou sa stal minerál s chemickým zložením $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, z ktorého sa uhličitan sodný pripravuje zahrievaním. Produkt sa rozpustí vo vode a nečistoty sa oddelia filtráciou. Konečným produkt - dekahydrát uhličitanu sodného sa získa kryštalizáciou z prefiltrovaného roztoku. Napíšte chemické rovnice druhej výroby uhličitanu sodného a vypočítajte, koľko konečného produktu (dekahydrát uhličitanu sodného) možno získať z 1 tony horniny, ktorá obsahuje minerál s uvedeným zložením a 50 % nečistôt.

$$M_r(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 105,99$$

$$M_r(\text{NaHCO}_3) = 84,01$$

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18,02$$

Úloha 1.4

a. Energia kryštáľovej mriežky síranu lítneho je 2110 kJ mol^{-1} . Hydratačná energia lítnych katiónov je -506 kJ mol^{-1} a síranových aniónov $-1128 \text{ kJ mol}^{-1}$. Vypočítajte rozpúšťacíu entalpiu respektíve rozpúšťacie teplo síranu lítneho.

Poznámka: Teplo chemického deja namerané pri konštantnom tlaku vyjadruje tzv. entalpia.

Znamienko entalpie vyjadruje získanie alebo uvoľnenie energie sústavou: Záporné znamienko označuje stratu energie sústavou – teplo sa uvoľňuje, kladné naopak značí dodanie energie sústave.

b. Ako by ste na základe rozpúšťacej entalpie síranu lítneho predpovedali závislosť rozpustnosti s meniacou sa teplotou, podľa Le Chatelierovho princípu akcie a reakcie?

(Poznámka: Podľa Le Chatelierovho princípu možno vysvetliť všeobecne vplyv teploty na rovnováhu chemických reakcií. Ak je reakcia endotermická (teplo sa pohlcuje a reakčná sústava sa ochladzuje) zvýšenie rozsahu reakcie si vyžaduje zvýšenie teploty. Naopak, ak je reakcia exotermická (teplo sa uvoľňuje a reakčná sústava sa zohrieva), zvýšenie rozsahu reakcie si vyžaduje zníženie teploty.)

c. Pri rozpúšťaní chloridu sodného vo vode sa teplota roztoku prakticky nemení. Naproti tomu rozpúšťanie chloridu lítneho je sprevádzané značným uvoľnením tepla. Naopak, pri rozpúšťaní chloridu draselného sa teplota roztoku znižuje. Vysvetlite, prečo a akým spôsobom zámena katiónu vplýva na hydratačné entalpie solí. Vysvetlite, akým spôsobom mriežkové energie (715 , 787 a 853 kJ mol^{-1} pre LiCl , NaCl a KCl) a hydratačné entalpie solí vplývajú na celkové rozpúšťacie entalpie.

(Pomôcka: Záporná hodnota hydratačných entalpií iónov rastie s hustotou náboja.)

Polomer katiónu: $r(\text{Li}^+) = 0,068 \text{ nm}$

$r(\text{Na}^+) = 0,097 \text{ nm}$

$r(\text{K}^+) = 0,133 \text{ nm}$

d. Katióny Li^+ , Mg^{2+} a Al^{3+} majú podobné iónové polomery (od $0,051$ do $0,068 \text{ nm}$). Napriek tomu sa hodnoty hydratačných entalpií týchto katiónov niekoľkonásobne líšia (-4640 , -1910 , -506 kJ mol^{-1}). Priradte hodnoty hydratačných energií ku katiónom a vysvetlite.

e. Porovnajzte rozpúšťacie entalpie chloridu vápenatého s dihydrátom a hexahydrátom tejto soli. Vysvetlite.

2. Prvky II. hlavnej podskupiny. Kovy alkalických zemín a ich zlúčeniny.

Úloha 2.1

Horčík sa priemyselne vyrába dvomi spôsobmi - elektrolyticky a termicky. Ako východisková surovina sa používa magnezit. Ten sa praží pri teplote 850 °C (reakcia 1) a vzniká látka A. Pomocou redukčnej chlorácie látky A (reakcia 2) pri teplotách 800-900 °C vzniká chlorid horečnatý, ktorý sa používa pri elektrolytickej výrobe horčíka.

Pri termickom spôsobe sa látka A redukuje uhlíkom (reakcia 3). Ďalšou možnosťou je redukcia kremíkom (reakcia 4), pričom sa vychádza z vypáleného dolomitu. Napíšte chemické rovnice reakcií 1-4 a chemickú rovnicu reakcie vypálenia dolomitu.

Poznámka: Zloženie dolomitu možno vyjadriť chemickým vzorcom: $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

Úloha 2.2

Kov z 2. hlavnej podskupiny (A) horí prudko na vzduchu, čo je sprevádzané zábleskom s vysokou intenzitou svetla. Preto sa pásiky tohto kovu v minulosti využívali ako zdroj osvetlenia pri fotografovaní. Horenie na vzduchu je najmä reakcia zlučovania kovu s kyslíkom, pričom vzniká zlúčenina B. Táto zlúčenina reaguje veľmi pomaly s vodou na zlúčeninu C. Vzhľadom na malú rozpustnosť vo vode je zlúčenina C len slabou zásadou.

a. Napíšte rovnicu chemickej reakcie horenia kovu A v atmosfére kyslíka.

b. Napíšte rovnicu chemickej reakcie zlúčeniny B s vodou.

Kov A reaguje s kyselinou dusičnou, pričom vzniká roztok zlúčeniny D. Tepelným rozkladom zlúčeniny D vzniká zlúčenina B. V roztoku kyseliny sírovej sa kov A rozpúšťa na roztok tzv. "horkej soli".

c. Napíšte rovnicu chemickej reakcie kovu A s roztokom zriedenej kyseliny dusičnej.

d. Napíšte rovnice chemických reakcií dvoch spôsobov prípravy chloridu kovu A, prípadne jeho kryštalohydrátov.

e. Napíšte rovnicu chemickej reakcie roztoku látky D s roztokom uhličitanu sodného.

Úloha 2.3

Niektoré prvky z 2. hlavnej podskupiny sú nevyhnutné pre živé organizmy. Nazývajú sa tiež biogénne. Iné však tvoria prudko jedovaté zlúčeniny.

a. Napíšte, ktoré prvky 2. hlavnej podskupiny (okrem rádia) patria do skupiny biogénnych prvkov a ktoré naopak tvoria jedovaté zlúčeniny.

b. Porovnajte toxicitu chloridu barnatého a síranu barnatého a vysvetlite.

Kovy 2. hlavnej podskupiny sa vyrábajú rôznymi spôsobmi, väčšinou redukciou z oxidov alebo halogenidov.

c. Napíšte rovnicu chemickej reakcie výroby berýlia z fluoridu redukciou horčíkom.

d. Napíšte rovnicu chemickej reakcie aluminotermickej výroby bária z oxidu.

Vlastnosti prvkov 2. hlavnej podskupiny a ich zlúčenín sa často pravidelne menia v rade od berýlia po bárium.

e. Napíšte, ako sa mení rozpustnosť a zásaditosť hydroxidov kovov alkalických zemín.

f. Napíšte, ako sa mení termická stabilita uhličitanov kovov 2. hlavnej podskupiny. Vysvetlite prečo.

Úloha 2.4

Vápnik je biogénny prvok, veľmi dôležitý pre živé organizmy. V tele človeka tvorí jeho zlúčenina hydroxyapatit (fosforečnan) dôležitú zložku kostí a zubov. Pôsobením kyselín sa pomaly rozpúšťa. V prípade zubov môže pôsobením organických kyselín dôjsť k odvápneniu. Odvápnené zuby sú zraniteľnejšie a preto sa tomuto predchádza tzv. fluorizáciou. Vznikajúci fluoroapatit je odolnejší voči kyselinám.

Okrem úlohy vápnika pri tvorbe kostí, vápenaté kationy sú nevyhnutné pre činnosť niektorých dôležitých metabolických procesov ako napríklad činnosť srdca, kontrakciu svalov, nervovú činnosť a ďalšie. Ak koncentrácia vápnika v krvi klesne pod určitú hodnotu, môže dôjsť k narušeniu týchto procesov. Príkladom môže byť otrava kyselinou šťaveľovou (HOOC-COOH), ktorá reaguje s vápenatými kationmi a vzniká veľmi stabilná soľ. Kyselina šťaveľová sa nachádza v niektorých rastlinách, i keď nie v takom množstve, aby došlo k otrave. Avšak reakčný produkt sa usádza v kostiach a v obličkách a týmto spôsobom môže spôsobiť vážne poškodenie zdravia.

a. Napíšte chemický vzorec hydroxyapatitu a jeho reakciu s fluoridovými aniónmi, pričom vzniká fluoroapatit.

b. Napíšte rovnicu chemickej reakcie vápenatých kationov s kyselinou šťaveľovou.

Niektoré zlúčeniny horčíka a vápnika majú slabé zásadité vlastnosti. Napríklad uhličitaný sú vo vode nerozpustné, ale reagujú aj so slabými kyselinami a neutralizujú ich. To sa využíva pri úprave pH pôd. Podobne hydroxid horečnatý je vo vode nerozpustná látka so slabými zásaditými vlastnosťami. Používa sa ako prostriedok pri znižovaní obsahu žalúdočnej kyseliny.

c. Napíšte rovnicu chemickej reakcie hydroxidu horečnatého s kyselinou chlór vodíkovou.

Hore opísané vlastnosti uhličitanu vápenatého sú príčinou nízkej odolnosti mramorových a vápencových historických stavieb voči kyslým dažďom. Priemyselné plynné exhaláty sú hlavnou príčinou tvorby kyslých dažďov, ktoré rozkladajú uhličitan vápenatý.

d. Napíšte chemickú rovnicu reakcie uhličitanu vápenatého s roztokom silnej minerálnej kyseliny. Rovnicu napíšte v iónovom tvare.

e. Napíšte oxidy ktorých dvoch nekovových prvkov sú príčinou kyslých dažďov a príklady kyselín, ktoré z nich vznikajú.

Vysoký obsah rozpustných solí vápnika a horčíka vo vode spôsobuje tzv. tvrdosť vody. Kationy týchto prvkov reagujú s hlavnými zložkami mydiel a detergentov (soľami vyšších mastných kyselín) a tým znižujú ich účinok. V minulosti sa pridávali do pracích prostriedkov fosforečnany, ktoré s vápenatými kationmi reagujú. Fosforečnany na druhej strane sú vážnou hrozbou pre životné prostredie a preto sa dnes do pracích prostriedkov nepridávajú. Vysoká

tvrdosť vody je často hrozbou pre niektoré prevádzky chemickej výroby. Usadzovanie vodného kameňa môže spôsobiť vážne škody.

f. Napíšte chemické vzorce vo vode rozpustných zlúčenín horčíka a vápnika, ktoré spôsobujú prechodnú tvrdosť vody.

g. Pre priemysel je najväčší problémom prechodná tvrdosť vody, spôsobená zlúčeninou vápnika. Paradoxne, na zníženie obsahu rozpustených vápenatých kationov sa v priemysle často používa relatívne lacný hydroxid vápenatý. Napíšte rovnicu chemickej reakcie znižovania prechodnej tvrdosti vody (spôsobenej zlúčeninou vápnika) pomocou hydroxidu vápenatého.

h. Vyjadrite pomocou rovnice chemickej reakcie jav usadzovania vodného kameňa.

3. Prvky III. hlavnej podskupiny, hliník a zlúčeniny hliníka.

Úloha 3.1

Využitie hliníka v priemysle je rozmanité. Využíva sa najmä ako konštrukčný materiál a v obalovej technike.

a. Napíšte z akého nerastu alebo horniny sa v súčasnosti hliník vyrába. Uved'te ďalšie štyri nerasty, prípadne skupiny nerastov, v ktorých sa hliník nachádza.

b. Napíšte tri názvy zliatin, ktoré obsahujú hliník.

c. Východisková ruda na výrobu hliníka obsahuje tiež malé množstvo oxidu kremičitého a železitého, prípadne iných neželaných nečistôt. Pomocou chemických rovníc popíšte postup odstránenia uvedených prímiesí (princíp separácie) a získanie čistého oxidu hlinitého.

d. Hliník sa z oxidu hlinitého pripravuje elektrolýzou taveniny. Popíšte chemické deje prebiehajúce na katóde a anóde.

e. Na čo sa používa kryolit?

f. Pomocou chemických rovníc popíšte priemyselnú výrobu kryolitu, ak východiskovou surovinou je minerál fluorit.

g. Nachádza sa kryolit v prírode ?

Úloha 3.2

Hlinitá soľ kryštalizuje z vodných roztokov ako kryštalohydrát s osemnástimi molekulami vody v podobe bielych ihličkovitých kryštálikov (zlúčenina A). Na prípravu čistej látky kryštalizáciou z roztoku je potrebné pridať do roztoku trochu kyseliny. Zlúčenina A sa rozkladá pri teplote 340 °C na bezvodú soľ, ktorá je nestabilná a ďalej sa rozkladá. Ďalším žíhaním pri 1000 °C vzniká biela látka B, ktorá je vo vode nerozpustná. Zlúčenina A sa používa na čistenie a čírenie vody. Jej čistiaci účinok spočíva v tom, že zráža vo vode prítomné koloidné nečistoty. Okrem toho čiastočne znižuje tvrdosť vody chemickou reakciou s rozpustenými hydrogénuhličitanmi. Zo zmesných roztokov zlúčeniny A a niektorých solí (v pomere látkových množstiev 1:1) kryštalizujú tzv. kamence.

a. Napíšte chemické vzorce zlúčenín A a B.

b. Napíšte rovnicu chemickej reakcie rozkladu zlúčeniny A, ak vzniká bezvodá soľ.

c. Zlúčenina A môže vykryštalizovať znečistená, ak sa k jej roztoku nepridá malé množstvo roztoku kyseliny. Príčinou je hydrolýza katiónu $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Pridaním kyseliny sa rovnováha posunie v neprospech hydrolýzy. Napíšte rovnicu chemickej reakcie prvého stupňa hydrolýzy katiónu $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Uveďte typ, alebo príklad soli, ktorou by mohla byť látka A znečistená, ak sa pred kryštalizáciou do roztoku kyselina nepridá.

d. Napíšte rovnicu chemickej reakcie roztoku zlúčeniny A s hydrogénuhličitanovým aniónom, pričom vzniká hydroxid hlinitý vo forme zrazeniny.

e. Napíšte chemické vzorce dvoch solí, tzv. kamencov, ktoré je možné pripraviť z roztoku zlúčeniny A.

Úloha 3.3

Hliník dnes patrí k najbežnejším, ale zároveň aj k najmladším technickým kovom. Začiatkom 19. storočia jeho existenciu predpovedali niektorí významní chemici. Prvé spôsoby príprav kovového hliníka v prvej polovici 19. storočia boli založené na redukcii bezvodého chloridu hlinitého alkalickým kovom. V tých časoch bol hliník drahší ako zlato a platina. Údajne

aj Napoleon III. servíroval Kráľovi zo Siamu na hliníkových tanieroch. Iba menej významní hostia sa museli uspokojiť so zlatým stolovaním. Tí, čo v tých časoch investovali peniaze do predmetov vyrobených z hliníka, zle spravili. Aj napriek energeticky náročnej výrobe, je dnes hliník pomerne bežný technický kov uplatnený vo viacerých oblastiach priemyslu.

a. Napíšte chemickú rovnicu prípravy hliníka z bezvodého chloridu hlinitého redukciovou draslíkom.

Základom dnešnej výroby je elektrolytická redukcia oxidu hlinitého. Zásadný význam pre výrobu hliníka mal vynález zloženia elektrolytickej zmesi. Elektrolytická zmes obsahuje okrem hlavnej zložky oxidu hlinitého aj ďalšiu chemickú látku, tzv. kryolit.

b. Napíšte chemický vzorec kryolitu a jeho funkciu v elektrolytickej zmesi.

c. Hliník sa spočiatku považoval za kov, ktorého zlúčeniny sú neškodné pre živé organizmy. Dnes už existujú štúdie, ktoré potvrdzujú opak. Medzinárodná organizácia WHO hovorí o hornej hranici 0,2 mg Al v 1 litri vody. Tento limit je prekročený iba zriedka. Hliník je v týchto prípadoch uvoľnený z rozložených pôd a minerálov vo forme hlinitých solí, najčastejšie účinkom kyselín z ekologických skládok alebo účinkom kyslých dažďov. Napíšte rovnice chemických reakcií uvoľnenia hlinitých solí z oxidu a hydroxidu hlinitého účinkom kyslých dažďov. Rovnice vyjadrite v iónovom tvare.

Úloha 3.4

Využitie hliníka ako technického kovu sa neustále rozširuje. Čoraz častejšie nahradzuje oceľ. Príkladom môže byť automobilový priemysel. Napriek vyššej cene sa z hliníka začínajú vyrábať nielen časti karosérie, ale zo špeciálnych zliatín hliníka aj časti motorov. Hliník je chemicky odolný vďaka tomu, že sa pokrýva vrstvičkou oxidu, ktorá chráni povrch kovu pred ďalšou oxidáciou.

a. Napíšte, ktorá technická vlastnosť uprednostňuje hliník a prípadne i jeho zliatiny pred ostatnými technickými kovmi ako sú napríklad železo, meď, nikel, chróm.

b. Akým chemickým alebo elektrochemickým spôsobom sa dá ešte zvýšiť odolnosť hliníka voči jeho korózii?

Hliníkové batérie sa často používajú ako náhradné výkonné zdroje jednosmerného prúdu. Jednu elektródu tvorí kovový hliník, ponorený do roztoku elektrolytu hydroxidu alkalického kovu a inertnej soli (najčastejšie chloridu sodného), ktorá zabezpečuje vyššiu vodivosť. Hliník reaguje s hydroxidovými aniónmi, pričom vzniká hydroxid hlinitý, ktorý sa postupne rozpúšťa v roztoku elektrolytu. Druhá porézna elektróda umožňuje kontakt medzi vzdušným kyslíkom a roztokom elektrolytu. Kyslík zo vzduchu reaguje v póroch tejto elektródy s molekulami vody a redukuje sa na hydroxidové anióny. Operačné napätie celého článku je 1,2 V, čo je vynikajúci technický parameter. Nevýhodou je pomerne zlá životnosť a vedľajšie reakcie hliníka s elektrolytom. Batéria sa dá len čiastočne obnoviť výmenou, prípadne doplnením hliníkovej elektródy a elektrolytu.

c. Popíšte pomocou rovníc oxidačných a redukčných reakcií chemické deje na anóde a katóde.

Úloha 3.5

Hliník predstavuje zvláštne postavenie z hľadiska výskytu, histórie výroby a využitia tohto prvku. Je prvkom s tretím najvyšším výskytom v zemskej kôre (po kyslíku a kremíku, až 8,3 hmotnostných %). Napriek tomu, príprava a výroba čistého hliníka sa podarila realizovať až začiatkom 19. storočia.

a. Vysvetlite, prečo bola výroba hliníka v minulosti problematická a prečo bol hliník veľmi drahý kov. Vychádzajte z vlastností zlúčenín (surovín) hliníka, zo štandardného elektródového potenciálu a zo spôsobov prípravy a výroby hliníka.

Dôležitým krokom prvých úspešných postupov prípravy hliníka bola redukcia hliníka zo zlúčenín, v ktorých sa bežne vyskytuje v prírode, prípadne z iných medziproduktov. Nie je možná metóda redukcie oxidu hlinitého uhlíkom, ktorá sa bežne používa v metalurgii mnohých ďalších kovov. Prvú úspešnú prípravu kovového hliníka zrealizoval v roku 1825 švédsky vedec Hans Christian Ørsted. Základom reakcie bola redukcia chloridu hlinitého pomocou alkalického kovu. Použil alkalický kov buď priamo (kovový sodík), alebo v prípade reaktívnejšieho draslíka použil zliatinu s ortuťou tzv. amalgám. O niekoľko rokov neskôr nemecký chemik Friedrich Wöhler pripravil hliník reakciou pár chloridu hlinitého pomocou draslíka v uzavretej nádobe.

b. Napíšte rovnicu chemickej reakcie chloridu hlinitého s kovovým sodíkom.

Prvá priemysel'ná výroba kovového hliníka začala v druhej polovici 19. storočia vo Francúzsku. Z bauxitu sa získaval čistý oxid hlinitý obdobným spôsobom ako sa získava v dnešnej modernej výrobe. Postup spracovania oxidu hlinitého sa však významne odlišoval: Konverziou oxidu hlinitého pomocou uhlíka a chlóru vznikal pomerne čistý chlorid hlinitý. Chlorid hlinitý bol základnou východiskovou zlúčeninou pre výrobu kovového hliníka. Ako redukovaadlo sa používal kovový sodík. Sodík bol kľúčovou surovinou pre výrobu hliníka a cena výroby sodíka určovala aj cenu hliníka.

c. Napíšte chemickú reakciu konverzie oxidu hlinitého na chlorid pomocou uhlíka a chlóru.

d. V čom spočívalo nebezpečenstvo takého spôsobu výroby chloridu hlinitého v priemysle?

e. Zistite, kto a akým spôsobom prvýkrát pripravil kovový sodík.

Úloha 3.6

Chlorid hlinitý je nepolárna pomerne prchavá chemická látka, v plynnom stave tvorená molekulami. Molekula chloridu hlinitého reaguje ako Lewisova kyselina, čo sa často využíva v organickej syntéze. Chlorid hlinitý pomerne rýchlo reaguje so vzdušnou vlhkosťou. Bezvodú zlúčeninu nie je možné pripraviť z vodného roztoku. Vodný roztok chloridu hlinitého reaguje mierne kyslo. Podstatou kyslosti je hydrolýza hlinitých iónov vo vode.

a. Nakreslite molekulu chloridu hlinitého a stručne popíšte jej tvar.

b. V akej forme je hliník vo vodnom roztoku chloridu hlinitého?

c. Vysvetlite, prečo nie je možné pripraviť bezvodý chlorid hlinitý z vodného roztoku chloridu hlinitého. Posúďte polarizačný účinok hlinitých katiónov.

d. Aký typ zlúčeniny vzniká kryštalizáciou vodného roztoku chloridu hlinitého?

e. Čo vzniká ďalším tepelným rozkladom získaných kryštálov tejto zlúčeniny?

Úloha 3.7

a. Pomocou elektrónovej konfigurácie vysvetlite vlastnosti chloridu hlinitého ako Lewisovej kyseliny.

b. Pomocou vlastnosti chloridu hlinitého ako Lewisovej kyseliny vysvetlite existenciu diméru Al_2Cl_6 v tavenine. Uvedte štruktúrny vzorec diméru.

c. Napíšte rovnicu chemickej reakcie chloridu hlinitého s amoniakom, v ktorých molekuly reaktantov vystupujú ako Lewisova kyselina a zásada. Použite štruktúrne vzorce.

d. Aký typ hybridizácie Al sa uplatňuje v chloride hlinitom a v produkte vznikajúceho reakciou chloridu hlinitého a amoniaku?

e. Pokúste sa porovnať silu Lewisovej kyseliny: $\text{AlCl}_3(\text{s})$ oproti $\text{AlCl}_3(\text{g})$.

4. Prvky IV. hlavnej podskupiny, uhlík, kremík a ich zlúčeniny.

Úloha 4.1

a. V závislosti od množstva kyslíka, horením uhlíka na vzduchu vznikajú dva oxidy A a B. Oxid uhlíka A je prudko jedovatá plynná látka, ktorá horí v atmosfére kyslíka, pričom vzniká oxid B. Oxid uhlíka A je súčasťou tzv. vodného plynu, ktorý vzniká reakciou rozžeraveného uhlíka (vo forme fisílného paliva uhlia alebo koksu) s vodnou parou. Napíšte chemické rovnice reakcií vzniku chemických zlúčenín A a B horením uhlíka, reakcie zlúčeniny A s kyslíkom a syntézy vodného plynu.

b. Červené krvinky zabezpečujú transport molekulového kyslíka v krvi. Kyslík, ktorý sa v pľúcnych vlásokniciach naviaže na bielkovinu hemoglobín, sa krvou dostáva do tkanív. Ako vedľajší produkt metabolizmu vzniká oxid uhličitý. Červené krvinky majú enzým, ktorý premieňa rozpustený oxid uhličitý na kyselinu uhličitú. Kyselina uhličitá disociuje do prvého stupňa, pričom vzniká kation H_3O^+ a hydrogénuhličitanový anión, ktoré sa uvoľnia z červených krviniek do krvnej plazmy. Kation H_3O^+ reaguje s hemoglobínom tak, že sa naviaže H^+ a uvoľní sa molekula vody. Vzniká konjugovaná kyselina hemoglobínu, čo slúži ako chemický signál pre uvoľnenie molekúl kyslíka. Napíšte chemické rovnice vzniku kyseliny uhličitej a jej disociácie v bunkách červených krviniek.

c. Transportom krvi sa červené krvinky a krvná plazma dostanú do ciev v pľúcach, bohatých na kyslík. Tu prebiehajú opačné chemické procesy: Keď hemoglobín naviaže molekuly kyslíka, uvoľní sa kation H^+ , ktorý reaguje s hydrogénuhličitanovým aniónom. Vzniká kyselina uhličitá, ktorá sa rozkladá. Oxid uhličitý sa uvoľní dýchaním. Napíšte chemické rovnice vyššie popísaných reakcií vzniku a rozkladu kyseliny uhličitej.

d. Vzhľadom na pH krvi, kyselina uhličitá disociuje v krvi len do 1. stupňa, nikdy nie do 2. stupňa. Vznikajúci hydrogénuhličitanový anión netvorí zrazeninu so žiadnymi kationmi, ktoré sú v krvnej plazme alebo bunkách. Toto má veľký význam pre transport oxidu uhličitého k pľúcam. V prípade disociácie do 2. stupňa by mohlo dôjsť k vyzrážaniu vznikajúceho aniónu napríklad reakciou s kationmi vápnika. Napíšte chemické rovnice disociácie kyseliny uhličitej do 2. stupňa a reakcie vznikajúceho aniónu s kationmi vápnika.

Úloha 4.2

a. Napíšte aké σ a π väzby a aké typy hybridizácie tvoria orbitály atómov uhlíka v diamante a grafitu.

b. Stručne charakterizujte základné rozdiely štruktúr diamantu a grafitu.

c. Na základe vyššie uvedených rozdielov vysvetlite odlišné mechanické vlastnosti (tvrdosť) a elektickú vodivosť.

d. Nájdite v literatúre a porovnajte dĺžky C-C väzieb diamantu a grafitu. Vysvetlite.

e. Vzdialenosť medzi vrstvami grafitu je približne dvakrát taká veľká ako dĺžka väzby C-C, medzi susednými atómami uhlíka vo vrstve. Na základe tejto informácie porovnajte hustotu grafitu s hustotou diamantu. Na základe rozdielu hustôt skúste odhadnúť, za akých podmienok je možné vyrobiť diamant z grafitu.

Úloha 4.3

Oxid uhoľnatý je veľmi jedovatý plyn bez farby a zápachu. Reaguje s prechodnými kovmi, prípadne ich zlúčeninami, pričom vznikajú koordinačné zlúčeniny, tzv. karbonyly. V

molekulách, prípadne iónoch karbonylov je molekula oxidu uhoľnatého ligandom, koordinačne naviazaným na centrálny atóm kovu.

a. Napíšte, prečo je oxidu uhoľnatý jedovatá látka.

b. Vlastnosť oxidu uhoľnatého tvoriť koordinačné zlúčeniny s prechodnými kovmi sa využíva v metalurgii na čistenie kovov. Tzv. Mondov proces je založený na reakcii oxidu uhoľnatého s niklom pri teplote okolo 70°C v hmotnostnom pomere približne 2:1, ktorý približne zodpovedá hmotnosti CO a Ni vo vznikajúcom karbonyle. Vzniká prchavá zlúčenina niklu, ktorá sa dá od pôvodných a nezreagovaných nečistôt niklu oddeliť destiláciou. Čistý nikel možno získať rozkladom tejto látky pri 200 °C.

Vypočítajte pomer látkových množstiev reagujúcich látok. Napíšte chemickú rovnicu reakcie oxidu uhoľnatého s kovovým niklom.

$$M_r(\text{CO})=28,01 \quad M_r(\text{Ni})=58,69$$

c. Uhlík tvorí s niektorými kovmi binárne zlúčeniny iónového typu, prípadne zlúčeniny s väzbami s vysokým podielom iónovosti. Príkladom môžu byť zlúčeniny kovov 2. hlavnej podskupiny so zložením CaC_2 a Be_2C . Vzhľadom na ionový charakter, tieto zlúčeniny reagujú s vodou. Napíšte chemické rovnice reakcií CaC_2 a Be_2C s vodou.

Úloha 4.4

Langmuir-Blodgettovej filmy sú typom molekulových filmov, ktoré sa pripravujú špeciálnym postupom. Ich hrúbka je okolo jedného nanometra i menej, keďže pozostávajú z diskretných molekulových vrstiev. Pripravujú sa nanášaním monomolekulových vrstiev, ktoré vznikajú na fázovom rozhraní roztoku a vzduchu, na povrch pevného substrátu. Prípravu objavili Irving Langmuir a Katherine Blodgett už na začiatku 20 storočia. V súčasnosti Langmuir-Blodgettovej filmy sú opäť veľkým „hitom“ ako súčasť alebo prekurzory širokej škály nanomateriálov a molekulových filmov s perspektívnymi aplikáciami a s výnimočnými fyzikálnochemickými vlastnosťami.

Vedcom sa podarilo pripraviť monomolekulový film zložený z molekúl fullerénu. Fullerén je zvláštna forma uhlíka. Za objav fullerénu bola v roku 1996 Krotovi, Curlovi a Smalleymu

udelená Nobelova cena. Najbežnejší a najjednoduchší fullerén je zložený z molekúl C_{60} , ktorých tvar má podobu futbalovej lopty. Polomer molekuly je okolo 0,7 nm.

a. Vypočítajte relatívnu molekulovú hmotnosť fullerénu C_{60} , ak relatívna atómová hmotnosť uhlíka je 12,01.

b. Vypočítajte, koľko molekúl C_{60} a koľko atómov uhlíka tvorí monomolekulovú vrstvu fullerénu s plochou 1 cm^2 . Pomocou elektrónovej mikroskopie filmu fullerénu sa zistilo, že jedna molekula C_{60} zaberá plochu v priemere 2 nm^2 .

c. Vypočítajte hustotu filmu fullerénu v g cm^{-3} a porovnajte ju s hustotou uhlíka vo forme diamantu ($3,51 \text{ g cm}^{-3}$) a grafitu ($2,27 \text{ g cm}^{-3}$).

Úloha 4.5

Rozdelenie zlúčenín uhlíka na anorganické a organické je principiálne formálna záležitosť a má svoje historické korene. Keď chémia zlúčenín uhlíka bola vo svojich začiatkoch, švédsky chemik Jöns Jakob Berzelius prišiel s teóriou, že niektoré zlúčeniny uhlíka nie je možné pripraviť v laboratóriu z anorganických látok. Berzelius predpokladal, že táto skupina zlúčenín môže vznikáť iba ako produkt živých organizmov. Tieto zlúčeniny nazval organickými. Berzelius tvrdil, že na vzniku organických látok sa podieľa akási živá sila.

V roku 1828 nemecký chemik Friedrich Wöhler definitívne vyvrátil túto teóriu experimentom, i keď vlastne trochu náhodným. Pokračoval v štúdiu syntézy rôznych kyanatanov a pokúšal sa pripraviť kyanatan amónny (NH_4OCN). Zmiešal kyanatan strieborný s chloridom amónnym a z reakčnej zmesi nakoniec získal bielu kryštalickú látku. Dokázal, že táto látka je močovina NH_2CONH_2 (čo je vlastne diamid kyseliny uhličitej). Skúsil tiež ďalšie reakcie, napríklad reakciu hydroxidu amónneho a kyanatanu olovnateho. Dospel vždy k rovnakému výsledku. Močovina bola látka, ktorá bola dovtedy považovaná za organickú, čiže za látku ktorá by mala podľa Berzelia vznikáť len pomocou živých organizmov. Hrdý na svoj objav Wöhler okamžite napísal Berzeliovi krátku správu, ktorú možno preložiť nasledovne:

„Musím Vám oznámiť, že dokážem pripraviť močovinu a nepotrebujem na to obličky ani zo psa ani z človeka. Kyanatan amónny je močovina.“

Po Wöhlerovom objave nasledovali ďalšie a ďalšie experimenty, pomocou ktorých sa podarilo pripraviť dovedy označované organické zlúčeniny z látok typicky anorganických. Napriek tomu, teória tzv. „živej sily“, tak ako ju koncipoval Berzelius, pretrvala, respektíve mala svojích zástancov, ešte mnoho desaťročí po publikovaní Wöhlerových prác.

a. Napíšte rovnicu chemických reakcií kyanatanu strieborného s chloridom amónnym, a hydroxidu amónneho a kyanatanu olovnatého, pričom vzniká ako medziprodukt kyanatan amónny.

b. Nakreslite štruktúrne vzorce iónov kyanatanu amónneho a molekuly močoviny.

c. Wöhler v tých časoch nepoznal presný mechanizmus vyššie popísaných reakcií, ktorými vznikala močovina. Zistilo sa oveľa neskôr, že reakcia prebieha v dvoch stupňoch. Prvým stupňom je protolytická reakcia, v ktorej vystupuje amónny kation ako kyselina a kyanatanový anión ako zásada. V tomto stupni reakcie vznikajú ako medziprodukty molekula H-N=C=O (kyselina kyanatá) a molekula amoniaku. Napíšte rovnicu prvého stupňa rozkladu kyanatanu amónneho.

d. Doplníte voľné elektrónové páry a nakreslite úplný štruktúrny vzorec molekuly kyseliny kyanatej.

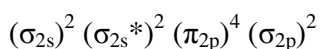
e. Popíšte typy väzieb, hybridizácie na atóme uhlíka a tvar molekuly kyseliny kyanatej popisom približných väzbových uhlov.

Úloha 4.6

Molekulové orbitály aniónu CN^- vznikajú kombináciou atómových orbitálov uhlíka a dusíka.

a. Napíšte, elektrónovú konfiguráciu valenčných orbitálov atómov uhlíka a dusíka.

b. Valenčné molekulové orbitály kyanidového aniónu budú obsadené elektrónmi nasledovne:



Porovnajete počet elektrónov vo valenčných molekulových orbitáloch CN^- so sumou valenčných elektrónov uhlíka a dusíka. Vysvetlite rozdiel.

c. Pomocou teórie molekulových orbitálov zistíte väzbový poriadok v anióne CN^- .

d. Nakreslite štruktúrny vzorec aniónu a napíšte počet σ a π väzieb medzi atómami uhlíka a dusíka.

e. Čo si predstavujete pod výrokom, že elektrónová konfigurácia aniónu CN^- zodpovedá elektrónovej konfigurácii molekuly dusíka?

f. Môže ión CN^- vystupovať ako ligand v koordinačných zlúčeninách spôsobom, že vytvára koordinačnú väzbu len cez atóm dusíka, alebo len cez atóm uhlíka, alebo cez oba atómy, alebo CN^- nevystupuje ako ligand v koordinačných zlúčeninách vôbec? Vysvetlite. Pri hľadaní odpovede na otázku, vychádzajte z prítomnosti voľných elektrónových párov v ióne CN^- .

g. Neutrálna molekula CN má o jeden elektrón menej ako anión CN^- . Napíšte obsadenie jednotlivých valenčných molekulových orbitálov pre molekulu CN a vypočítajte väzbový poriadok.

Úloha 4.7

Silány sú binárne zlúčeniny kremíka a vodíka. Štruktúra molekúl silánov je podobná štruktúre nasýtených uhľovodíkov. Najjednoduchší silán SiH_4 možno prirovnať metánu, Si_2H_6 etánu a podobne.

a. Nakreslite štruktúrny vzorec silánu Si_4H_{10} .

Silány sú údajne stabilné pri kontakte s extrémne čistou vodou. Avšak už veľmi malé množstvá iónov prítomných aj v destilovanej vode (rozpustených napríklad zo skla nádoby) katalyzujú hydrolytický rozklad silánov. Pri rozklade vzniká plyn (najľahší prvok, ktorý tvorí so vzduchom výbušnú zmes).

b. Napíšte chemickú rovnicu hydrolytického rozkladu silánu SiH_4 .

Silán SiH_4 reaguje s chloridom strieborným (v suchom prostredí) pri teplote 260°C pričom dochádza k substitúcii jedného atómu vodíka atómom chlóru. Vedľajšími produktmi sú striebro a plynná látka, ktorá vo vode reaguje ako veľmi silná kyselina.

c. Napíšte chemickú rovnicu reakcie SiH_4 s chloridom strieborným.

d. Nakreslite štruktúrny vzorec reakčného produktu tejto reakcie.

Reakcia silánu s chloridom strieborným neprebieha so 100 % výťažkom. Reakčný produkt od silánu je možné oddeliť frakčnou destiláciou.

e. Pre ktorú zlúčeninu predpokladáte vyššiu teplotu varu? Zdôvodnite.

Úloha 4.8

Kremík je veľmi významný prvok. Jeho zlúčeniny sú dôležité z hľadiska výskytu v zemskej kôre vo forme hornín a minerálov, ako aj z hľadiska technologického. Technologický význam kremíka ako prvku v nezlúčenej forme spočíva v jeho využití na výrobu polovodičov. Kremík sa vyrába z oxidu kremičitého redukciou uhlíkom pri 2000 °C.

a. Napíšte chemickú rovnicu výroby kremíka.

Za určitých podmienok a pri iných pomeroch reaktantov môže namiesto kremíka vzniknúť chemická látka A, ktorá sa vyznačuje svojou tvrdosťou. Používa sa hlavne ako brúsny materiál.

b. Napíšte chemickú rovnicu reakcie vzniku látky A a uveďte triviálny alebo systematický názov tejto látky.

Výroba polovodičov vyžaduje veľkú čistotu kremíka. Kremík sa čistí rôznymi spôsobmi. Princíp čistenia spočíva v príprave prchavej zlúčeniny kremíka, ktorú možno od nečistôt oddeliť destiláciou. Chemicky čistý kremík sa späť získava rozkladom tejto prchavej látky. Príkladom môže byť reakcia kremíka s chlorovodíkom pri 350 °C. Vzniká chemicky prchavá zlúčenina SiHCl_3 a vodík. Vyčistený kremík sa získava pri 1000 °C, keď reakcia prebieha opačným smerom.

c. Napíšte rovnicu chemickej reakcie kremíka s chlorovodíkom.

Úloha 4.9

Binárne zlúčeniny kremíka a chlóru reprezentuje zlúčenina SiCl_4 , ktorá má veľký technologický význam. Používa sa najmä pre výrobu čistého kremíka, vhodného na výrobu

polovodičov, špeciálnej keramiky na báze oxidu kremičitého a pre výrobu derivátov, ktoré sú východiskové látky pre výrobu silikónových polymérov.

a. Nakreslite štruktúrny vzorec molekuly SiCl_4 a uveďte, aký má tvar táto molekula.

Žíhaním chloridu kremičitého s kremíkom vzniká binárna zlúčenina kremíka s chlórrom A, ktorej molekulová hmotnosť je 268,88 pričom pomer látkových množstiev kremíka a chlóru je 1:3.

b. Výpočtom zistite molekulový vzorec zlúčeniny A.

c. Nakreslite štruktúrny vzorec zlúčeniny A.

d. Napíšte chemickú rovnicu reakcie žíhania chloridu kremičitého s kremíkom a vzniku zlúčeniny A.

e. Chlorid kremičitý je na rozdiel od chloridu uhličitého reaktívna látka, ktorá sa rozkladá vo vode (podlieha hydrolýze). Vysvetlite prečo.

$$A_r(\text{Si}) = 28,09$$

$$A_r(\text{Cl}) = 35,45$$

Úloha 4.10

Kremík, germánium a cín tvoria s halogénmi zlúčeniny so zložením MX_4 .

($M = \text{Si, Ge, Sn}$; $X = \text{F, Cl, Br, I}$)

a. Prečo olovo netvorí stabilné zlúčeniny typu PbX_4 so všetkými halogénmi?

Teploty sublimácie fluoridov prvkov IV. hlavnej podskupiny sú uvedené v tabuľke:

Zlúčenina	teplota sublimácie (°C)
CF_4	-128
SiF_4	-96
GeF_4	-36,5
SnF_4	705

b. Ktoré z uvedených zlúčenín sú tvorené molekulami MX_4 a ktorý z fluoridov má polymérnu (nekonečnú) štruktúru? Vysvetlite na základe porovnania teplôt sublimácie.

c. Kremík tvorí viacero zmiešaných halogenidov. Napíšte vzorce možných zmiešaných halogenidov kremičitých, ktoré obsahujú chlór a bróm zároveň, a možno ich zloženie všeobecne vyjadriť vzorcom SiBr_nCl_m . Nakreslite molekulové vzorce týchto halogenidov.

d. Hmotnostná spektroskopia je metóda, ktorou možno dokázať prítomnosť látok na základe ich molekulovej hmotnosti. V akom rade rastú hmotnosti molekúl halogenidov z Úlohy 4.10 c?

e. Rozdeľte molekuly možných halogenidov so zložením SiBr_nCl_m (halogenidy z Úlohy 4.10 c) a SiBr_4 na polárne a nepolárne. Vysvetlite.

f. Ako by ste pomocou chemickej analýzy kremíka (hmotnostných percent) odlíšili zlúčeniny SiOCl_2 a Si_2OCl_6 ak viete, že relatívne atómové hmotnosti prvkov sú:

$$A_r(\text{Si}) = 28,09 \qquad A_r(\text{O}) = 16,00 \qquad A_r(\text{Cl}) = 35,45$$

Úloha 4.11

PbCl_4 vzniká účinkom koncentrovanej kyseliny sírovej na zlúčeninu $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$. PbCl_4 je stabilný pri nižších teplotách, ale zahriatím sa rozkladá na chlorid olovnatý a chlór.

a. Pomenujte zlúčeninu s chemickým vzorcom $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$.

b. Napíšte rovnicu chemickej reakcie prípravy PbCl_4 z $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$.

c. Napíšte rovnicu rozkladu chloridu olovičitého na chlorid olovnatý a chlór.

d. So studeným koncentrovaným roztokom kyseliny chlór vodíkovej reaguje chlorid olovičitý za vzniku kryštálov kyseliny $\text{H}_2[\text{PbCl}_6]$. Napíšte rovnicu chemickej reakcie vzniku $\text{H}_2[\text{PbCl}_6]$.

e. Nakreslite štruktúru iónu $[\text{PbCl}_6]^{2-}$ a pomenujte tvar iónu.

f. Koľko gramov oxidu olovičitého možno pripraviť hydrolyzou 20,00 g chloridu olovičitého?

$$M_r(\text{PbCl}_4) = 349,0$$

$$M_r(\text{PbO}_2) = 239,2$$

Úloha 4.12

Reakciou kyslíka s chloridom kremičitým pri teplotách 700-900 °C vzniká látka, ktorej zloženie vyjadruje vzorec Si_2OCl_6 . Pri vyšších teplotách vznikajú zlúčeniny, ktorých zloženie možno vyjadriť stechiometrickým vzorcom SiOCl_2 . Samotná molekula SiOCl_2 , ak aj vzniká, je veľmi reaktívna. Pravdepodobne sa podieľa ako medziprodukt na rýchлом vzniku polymérov so zložením vyjadreným vzorcom $(\text{SiOCl}_2)_n$. V niektorých prípadoch môžu vznikať cyklické molekuly, ako je napríklad $(\text{SiOCl}_2)_4$.

a. Nakreslite štruktúrne molekulové vzorce zlúčenín A-C, ktorých zloženie molekúl možno vyjadriť nasledovne:

A - SiOCl_2

B - Si_2OCl_6

C - $(\text{SiOCl}_2)_4$

b. Reakciou Si_2OCl_6 s vodou vzniká biela tuhá zrazenina. Pomocou pH indikátora možno zistiť, že roztok nad zrazeninou má kyslé vlastnosti. Napíšte rovnicu reakcie Si_2OCl_6 s vodou.

c. Čo spôsobuje kyslú reakciu roztoku nad zrazeninou?

Úloha 4.13

Z 10,00 g oxidu kremičitého sa pripravila zmes halogenidov, ktorých molekuly obsahovali zároveň aj chlór aj bróm a ich zloženie možno vyjadriť všeobecným vzorcom SiBr_nCl_m . V zmesi bolo rovnaké látkové množstvo z každého z halogenidov SiBr_nCl_m .

a. Vypočítajte látkové množstvá halogenidov.

b. Zistite hmotnosť zmesi halogenidov.

$A_r(\text{Si})=28,09$

$A_r(\text{O})=16,00$

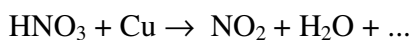
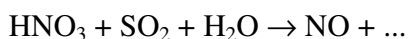
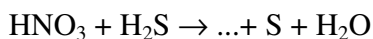
$A_r(\text{Br})=79,90$

$A_r(\text{Cl})=35,45$

4. Prvky V. hlavnej podskupiny, dusík, fosfor a ich zlúčeniny.

Úloha 5.1

Kyselina dusičná je často používaná ako oxidačné činidlo. Doplňte chýbajúce chemické vzorce zlúčenín a stechiometrické koeficienty v rovniciach chemických reakcií.



Aká kyselina dusičná sa použije v poslednej reakcii, koncentrovaná alebo zriedená?

Úloha 5.2

Oxid dusnatý sa priemyselne vyrába spaľovaním amoniaku. Iný spôsob prípravy spočíva v syntéze z prvkov.

a. Napíšte rovnicu prípravy oxidu dusnatého z prvkov. Ako sa posunie rovnováha pri zmenách teploty a tlaku, ak príprava oxidu dusnatého z prvkov je endotermický dej? Prečo sa tento spôsob výroby priemyselne nepoužíva?

b. Napíšte chemickú rovnicu laboratórnej prípravy oxidu dusnatého z kyseliny dusičnej a medi. Doplňte stechiometrické koeficienty reakcie. Aká kyselina sa použije na túto prípravu (koncentrovaná alebo zriedená)?

c. Napíšte rovnicu prípravy amidu draselného z amoniaku. Ako sa z amidu draselného pripraví amid strieborný? Napíšte chemickú rovnicu.

d. Amid sodný sa používa na výrobu kyanidu sodného, keď medziprodukt je kyanamid sodný (Na_2CN_2). Napíšte rovnice prípravy kyanidu sodného.

Úloha 5.3

a. Napíšte chemickú rovnicu priemyselnej výroby amoniaku. Na ktorú stranu sa posunie rovnováha ak:

- sa tlak zvýši
- teplota sa zníži
- teplota sa zvýši

Reakčné teplo je < 0

b. Východiskové koncentrácie v plynnej reakčnej sústave boli:

$$c(\text{N}_2) = 2 \text{ mol.dm}^{-3} \qquad c(\text{H}_2) = 8 \text{ mol.dm}^{-3}$$

Pri dosiahnutí rovnováhy zreagovalo 10 % dusíka. Aké sú rovnovážne koncentrácie a aký je celkový tlak plynnej zmesi v rovnovážnom stave pri teplote 500 °C, ak má plynná zmes vlastnosti ideálneho plynu ?

c. Napíšte chemické rovnice prípravy amoniaku z nitridu hlinitého, kyanamidu vápenatého, amónnych solí a amidov.

d. Napíšte chemické vzorce ďalších dvoch binárnych zlúčenín dusíka s vodíkom (okrem amoniaku).

Úloha 5.4

Dusík je biogénny prvok, ktorý je nevyhnutný pre syntézu aminokyselín, ktoré sú stavebným kameňom bielkovín. Ako už prezrádza názov „aminokyseliny“ dusík sa v molekulách aminokyselín nachádza vo forme amino-skupín. Na syntézu aminokyselín v rastlinách je potrebný dostatok dusíka, najlepšie vo forme organickej (močovina), či amoniaku alebo amónnych solí. Tento dostatok sa často zabezpečuje hnojením. Mnoho prírodných minerálov dusíka a syntetických dusíkatých hnojív je však vo forme dusičnanov. Amoniak môže vznikáť redukciovou reakciou dusičnanov. Je to komplexná reakcia riadená enzýmami. Možno ju rozdeliť na dva stupne. V prvom stupni sa dusičnanový anión redukuje na dusitanový anión. V druhom stupni dochádza k priamej redukcii dusitanových aniónov na amónnu soľ.

a. Napíšte reakcie dvoch stupňov redukcie dusičnanu na amónnu soľ v iónovom tvare, tak ako je popísané vyššie.

b. Napíšte ako sa postupne mení oxidačné číslo dusíka v týchto reakciách.

Poznámka: Obidve reakcie sú redukcie, čiže sú to reakcie čiastkové. Do chemických rovníc uveďte aj vstupujúce elektróny. V oboch stupňoch redukcie vstupujú do reakcií ióny H^+ a vznikajú molekuly vody.

Už dávnejšie sa zistilo, že prítomnosť niektorých rastlín zabezpečuje vysokú úrodnosť pôdy aj bez pravidelného hnojenia. Takým príkladom môžu byť niektoré strukoviny, ktorých koreňový systém žije v symbióze s veľmi zvláštnym druhom baktérií. Tieto baktérie majú schopnosť redukovať vzdušný dusík na amónne soli. Tento proces sa nazýva fixácia dusíka. Keďže dusík tvorí 78 objemových % vzduchu, je vzduch vďaka týmto baktériám potenciálne neobmedzeným zdrojom rastlinami upotrebiteľného dusíka. Predpokladá sa, že pomocou génového inžinierstva sa raz podarí vypestovať ďalšie kultúrne plodiny, ktoré budú schopné získavať dusík zo vzduchu.

c. Napíšte chemickú rovnicu redukcie molekulového dusíka na amónnu soľ v iónovom tvare. Podobne ako vo vyššie uvedených reakciách v reakcii premeny molekulového dusíka vystupuje kation H^+ ako reaktant.

d. Napíšte ako sa mení oxidačné číslo dusíka v reakcii redukcie molekulového dusíka na amónnu soľ.

Úloha 5.5

a. Dusík je biogénny prvok. Veľká časť dusíka sa nachádza v atmosfére vo forme plynu N_2 . Dusík v takejto forme nie je priamo prístupný väčšine živých organizmov a to vzhľadom na inertný charakter (nízku reaktivitu dusíka). Vysvetlite nízku reaktivitu plynného dusíka.

b. Pre rast rastlín je dusík veľmi dôležitý a z vyššie popísaných dôvodov musí byť vo forme zlúčenín, najčastejšie amónnych solí a dusičnanov. Časť amoniaku vzniká v technologických procesoch (priemyselná výroba amoniaku z dusíka) a časť v atmosfére. Hlavným spôsobom vzniku amoniaku a amónnych zlúčenín z dusíku v pôdach je process tzv. fixácie dusíka, ktorý prebieha riadený enzýmami niektorých druhov baktérií. V prvom stupni dochádza k redukcii molekuly dusíka N_2 na zlúčeninu s molekulovým vzorcom N_2H_2 . Táto je však veľmi nestála a hneď sa redukuje v ďalšom kroku na N_2H_4 . Nakoniec vzniká NH_3 . Popíšte

ako sa menia oxidačné čísla atómov dusíka v medziproduktoch pri jednotlivých stupňoch redukcie, ktoré sú súčasťou enzymatickej fixácie dusíka.

c. Pomenujte zlúčeninu N_2H_4 . Nájdite v literatúre tvar molekuly tejto zlúčeniny. Môžu byť všetky atómy dusíka a vodíka v molekule tejto zlúčeniny v jednej rovine? Vysvetlite.

d. Okrem fixácie dusíka mikroorganizmy riadia aj ďalšie procesy prebiehajúce v prírode. Jedným z nich je nitrifikácia, kedy dochádza k premene amoniaku na dusitany až dusičnany. Napíšte, ako sa mení oxidačné číslo atómov dusíka pri oxidácii amoniaku na dusitany a dusičnany.

e. Nitrifikácia má vplyv na životné prostredie. Amónne kationy sa pomerne silne viažu v pôdach na minerálne zložky, ktoré sú záporne nabité a majú kationovýmenné vlastnosti: najmä na hlinitokremičitany (zeolity a ílové minerály) a humínové kyseliny. Naproti tomu, dusičnany sú ľahšie uvoľnené pri rozsiahlych o dlhotrvajúcich vodných zrážkach a prechádzajú do spodných vôd, ktoré kontaminujú. Aké chemické väzby resp. sily sú princípom viazania amónnych solí v pôdach? Napíšte, prečo sú dusičnany menej zadržované v pôdach.

Úloha 5.6

Oxid dusný sa nachádza v atmosfére len v extrémne malých, stopových množstvách. Táto inertná látka vzniká ako vedľajší produkt pri procese nitrifikácie. Spaľovaním fosílnych palív sa do vzduchu uvoľňujú jedovaté oxidy dusíka. Oxid dusnatý, ktorý vzniká v najväčších množstvách, postupne reaguje so vzdušným kyslíkom na oxid dusičitý. Oxid dusičitý a oxid dusnatý sú jedovaté plyny. Po istom čase oxid dusičitý reaguje v atmosfére na kyselinu dusičnú, ktorá sa v podobe kyslých dažďov dostáva do pôd.

a. Napíšte chemické vzorce oxidov dusného, dusnatého a dusičitého.

b. Napíšte chemické rovnice oxidácie oxidu dusnatého na oxid dusičitý a reakcie vzniku kyseliny dusičnej z oxidu dusičitého v atmosfére.

c. Katalyzátory vo výfukoch automobilov znižujú koncentrácie oxidu uhoľnatého, ale aj oxidov dusíka vo výfukových plynách, ktoré vznikajú spaľovaním benzínu. Výsledkom riadenej reakcie je, že exhaláty obsahujú viac neškodných plynov ako sú plynný dusík a oxid uhličitý.

Jedným príkladom je reakcia oxidu uhoľnatého s oxidom dusnatým. Napíšte chemickú rovnicu tejto reakcie.

Úloha 5.7

a. Dusíkaté hnojivá obsahujú najmä dusičnany a amónne soli. Amónne soli možno pripraviť priamo neutralizáciou amoniaku s roztokom soľotvornej kyseliny. Napríklad reakciou amoniaku s kyselinou trihydrogénfosforečnou vzniká dihydrogénfosforečnan amónny. Napíšte rovnicu chemickej reakcie výroby dihydrogénfosforečnanu amónneho neutralizáciou. Aký ďalší prvok dôležitý pre rast rastlín obsahuje táto látka?

b. Síran amónny sa často pripravuje dvojstupňovou reakciou. V prvom stupni amoniak reaguje s vodou a oxidom uhličitým, pričom vzniká uhličitan amónny. V druhom reaguje uhličitan s nasýteným roztokom síranu vápenatého, pričom vzniká síran amónny a vyzráža sa uhličitan vápenatý. Napíšte rovnice dvojstupňovej prípravy síranu amónneho.

c. Výber a využitie látok ako hnojív v poľnohospodárskej praxi ovplyvňuje viac faktorov, ako sú napríklad cena, obsah požadovaného prvku, vlastnosti látky a jej upotrebitelnosť rastlinami. Dusičnan amónny je zrejme najdôležitejším dusíkatým hnojivom, napriek tomu, že obsahuje menej dusíka ako amoniak. Ktoré vlastnosti znemožňujú rozsiahlejšie využitie amoniaku ako hnojiva napriek tomu, že obsahuje až 82,4 hmotnostných % dusíka?

d. Prečo sa dusičnan amónny ako hnojivo používa vo forme zmesi s uhličitanom vápenatým?

Úloha 5.8

a. Najjednoduchšie kyslíkaté kyseliny fosforu sú kyselina fosforová, fosforitá a fosforečná. Molekuly týchto kyselín sú tvorené tetraédrami s jednou P=O väzbou. Ostávajúce tri väzby sú P-OH alebo P-H. Nakreslite štruktúrne vzorce týchto kyselín. Napíšte, ktorá z nich netvorí disodnú soľ a prečo.

b. Napíšte chemické reakcie hydrolýzy aniónov sodnej soli kyseliny fosforečnej (NaH_2PO_4) a kyseliny fosforej (NaH_2PO_2). Na základe týchto reakcií porovnajte pH roztokov, ak koncentrácie oboch zlúčenín sú rovnaké.

c. Molekuly kyseliny fosforečnej môžu kondenzovať, pričom vzniká molekula kyseliny difosforečnej. Napíšte chemickú rovnicu tejto reakcie a nakreslite štruktúrny chemický vzorec molekuly kyseliny difosforečnej.

d. Oxidáciou kyseliny difosforečnej vzniká kyselina peroxodifosforečná. Teoreticky by mohli existovať dva izoméry kyseliny peroxodifosforečnej. Nakreslite štruktúrne vzorce týchto izomérov.

Úloha 5.9

a. Kontrolovanou oxidáciou fosforu pri $50\text{ }^\circ\text{C}$ vzniká oxid fosforitý. Pri horení v atmosfére kyslíka vzniká oxid fosforečný. Nakreslite štruktúrne chemické vzorce molekúl oxidov fosforitého a fosforečného a vysvetlite rozdiel. Aká je väzbovosť a hybridizácia na atóme fosforu v molekulách týchto oxidov?

b. Pri zahrievaní oxidu fosforitého vo vákuu dochádza k disproportionácii. Vzniká červený fosfor a v závislosti od reakčných podmienok rôzne formy oxidov fosforu s premenlivým zložením. Vedci zistili, že molekuly týchto oxidov majú podobnú štruktúru ako molekuly oxidu fosforitého a fosforečného. V reakčnej zmesi boli pomocou spektier identifikované molekuly P_4O_7 . Pomocou štruktúrneho vzorca oxidu fosforitého (P_4O_6) nakreslite štruktúrny vzorec molekuly P_4O_7 .

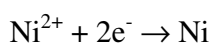
Pomôcka: Časť atómov fosforu v molekule P_4O_7 vytvára rovnaké typy väzieb ako v molekule oxidu fosforitého. Jeden atóm fosforu vytvára rovnaké typy väzieb ako v molekule oxidu fosforečného.

c. Reakciou oxidu fosforitého s vodou vzniká chemická zlúčenina A. Odmeraním pH roztoku zlúčeniny A a titráciou s vodným roztokom hydroxidu sodného sa zistilo, že zlúčenina A je dvojsýtna kyselina. Napíšte rovnice chemickej reakcie oxidu fosforitého s vodou a acido-bázickej reakcie zlúčeniny A s roztokom hydroxidu sodného.

Úloha 5.10

a. Sodná soľ kyseliny fosforenej sa vyrába reakciou fosforu s vodným roztokom hydroxidu sodného, pričom sa uvoľňuje vodík. Napíšte rovnicu chemickej reakcie a vyrovnejte stechiometrické koeficienty.

b. Monohydrát fosforanu sodného sa v priemysle využíva ako redukčné činidlo. Ako príklad možno spomenúť chemické pokovovanie plastov a iných nevodivých substrátov, keď nie je možné použiť výhodnejšie elektrolytické pokovovanie. Pri ponikovaní pomocou redukcie s fosforanom sodným prebiehajú nasledujúce reakcie:



Napíšte sumárnu reakciu oxidačno-redukčnej reakcie a vyrovnejte stechiometrické koeficienty.

c. Koľko gramov monohydrátu fosforanu sodného teoreticky treba na ponikovanie povrchu s plochou 1 m^2 , ak hrúbka vrstvy niklu má byť $0,1 \text{ mm}$? Hustota niklu je $8,9 \text{ g/cm}^3$. Relatívne atómové hmotnosti prvkov sú:

$$A_r(\text{Ni})=58,69$$

$$A_r(\text{P})=30,97$$

$$A_r(\text{O})=16,00$$

$$A_r(\text{H})=1,01$$

$$A_r(\text{Na})=22,99$$

Úloha 5.11

POCl_3 je bezfarebná kvapalina, ktorá v prostredí vody hydrolyzuje na kyselinu fosforečnú a chlór vodík. Priemyselne sa vyrába reakciou chloridu fosforitého a kyslíka (okolo $50 \text{ }^\circ\text{C}$), prípadne oxidu fosforečného. POCl_3 sa často používa v organickej syntéze.

a. Nakreslite štruktúru molekuly POCl_3 . Popíšte tvar molekuly a porovnejte s tvarom molekuly chloridu fosforitého.

b. Porovnejte uhly väzieb Cl-P-O a Cl-P-Cl. Vysvetlite rozdiely.

c. Vysvetlite, prečo je dĺžka väzby medzi atómami fosforu a kyslíka takmer o štvrtinu kratšia ako dĺžka väzby medzi atómom chlóru a fosforu.

d. Napíšte rovnicu hydrolyzy POCl_3 .

Väzba medzi atómami fosforu a kyslíka v POCl_3 je veľmi silná a polárna. Vzhľadom na polaritu tejto väzby, POCl_3 vystupuje ako Lewisova zásada a tvorí páry s Lewisovými kyselinami. Tieto väzby sú v niektorých prípadoch pomerne stabilné.

e. Naznačte tvorbu donorno-akceptornej väzby medzi Lewisovou zásadou (molekulou POCl_3) a kyselinou (molekulou AlCl_3), prípadne vysvetlite medzi ktorými atómami molekúl táto väzba vzniká.

f. Na rozdiel od POCl_3 je POBr_3 za normálnych podmienok tuhá látka s teplotou topenia okolo $55\text{ }^\circ\text{C}$. Pokúste sa vysvetliť tento rozdiel.

g. Odhadnite, ako sa bude meniť teplota topenia a varu v rade POF_3 , POCl_3 , POBr_3 .

Úloha 5.12

Chlorid fosforitý je azda najdôležitejším halogenidom fosforu. Priemyselne sa využíva v rade syntéz špeciálnych organických zlúčenín fosforu pre výrobu herbicídov a insekticídov a ďalších agrochemikálií, liekov, chemických prekursorov a podobne.

a. Nakreslite štruktúru molekuly chloridu fosforitého, napíšte typ hybridizácie na atóme fosforu a uveďte v akom oxidačnom čísle vystupujú jednotlivé prvky.

b. Pomocou elektrického výboja možno z chloridu fosforitého redukciou vodíkom pripraviť látku, bezfarebnú kvapalinu s molekulovým vzorcom P_2Cl_4 . Pomocou rôznych metód stanovenia molekulovej štruktúry vedci zistili, že molekula P_2Cl_4 obsahuje väzbu medzi dvomi atómami fosforu.

Nakreslite štruktúru molekuly P_2Cl_4 .

c. P_2Cl_4 hydrolyzuje v zásaditom prostredí, pričom vzniká plyn P_2H_4 . Nakreslite štruktúrny vzorec P_2H_4 .

Z chloridu fosforitého možno pripraviť chlorid fosforečný. Ten je tvorený molekulami iba v plynnej fáze. V tuhej fáze je chlorid fosforečný tvorený ekvivalentným počtom katiónov a aniónov, z ktorých každý je tvorený jednoduchým typom polyédra. Centrálnym atómom polyédrov aj katiónu aj aniónu sú atómy fosforu. Chlorid fosforečný sa rozpúšťa v polárnych

rozpúšťadlách a v zriedených roztokoch disociuje pričom vzniká chloridový anión a príslušný polyéder katiónu.

d. Nakreslite štruktúrny vzorec molekuly chloridu fosforečného. Popíšte molekulovú štruktúru.

e. Pomenujte a napíšte chemické vzorce katiónu a aniónu, ktoré sú prítomné v kryštalickej fáze chloridu fosforečného.

f. Napíšte, aký budú mať tvar príslušné ióny prítomné v kryštalickej fáze chloridu fosforečného.

g. Napíšte rovnicu disociácie chloridu fosforečného v polárnych rozpúšťadlách.

Jednou z najlepšie študovaných halogenidov fosforu je fluorid fosforečný, bezfarebný plyn. Pomocou elektrónovej difrakcie sa zistilo, že molekula fluoridu fosforečného má pravdepodobne tvar trigonálnej bipyramídy s dvomi neekvivalentnými typmi väzieb medzi atómami fluóru a fosforu. Avšak použitím nukleárnej magnetickej rezonancie pri nízkych teplotách sa podarilo namerať len jeden signál, čo zodpovedá jednému typu väzieb P-F. Tento rozpor možno vysvetliť neustálou rýchlou výmenou pozícií atómov v štruktúre molekuly, pričom sa tvar molekuly mení z trigonálnej bipyramídy na tetragonálnu pyramídu a opäť na trigonálnu bipyramídu. Tento proces je veľmi rýchly.

h. Nakreslite tvar trigonálnej bipyramídy a tetragonálnej pyramídy fluoridu fosforečného. Označením „I“ „II“ odlíšte neekvivalentné väzby. Napíšte, v akom pomere sú jednotlivé typy neekvivalentných väzieb v týchto hraničných štruktúrach.

Úloha 5.13

Kyselina fosforu, ktorú tvoria molekuly so zložením H_3PO_2 , je bezfarebná látka dobre rozpustná vo vode. H_3PO_2 je silné redukčné činidlo. Vďaka tejto vlastnosti sa jej sodná soľ používala na v procesoch poniklovania povrchov kovov a dokonca aj nekovových materiálov, ako sú plasty. Molekula H_3PO_2 obsahuje dve väzby P-H.

a. Nakreslite štruktúrny vzorec H_3PO_2 .

b. Pri procese pokovovania sa anión odvodený od H_3PO_2 mení v alkalickom prostredí na anión kyseliny fosforitej HPO_3^{2-} . Napíšte rovnicu oxidácie nikelnatej soli látkou H_3PO_2 v alkalickom prostredí. Rovnicu napíšte v iónovom tvare.

c. Napíšte, do koľkých stupňov môže disociovať kyselina H_3PO_2 . Vysvetlite.

Fosfor tvorí množstvo rôznych kyslíkatých kyselín. Variabilita je podmienená jednak schopnosťou fosforu tvoriť zlúčeniny v rôznych oxidačných číslach, tvorbou zosietených polyédrov (polymérov), ktoré vznikajú kondenzáciou (dehydratáciou) a možnosťou tvorby stabilnej väzby P-P. Napríklad, soli kyseliny fosforitej H_3PO_3 za určitých podmienok kondenzujú na anióny $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5^{2-}$. Príkladom tvorby väzby P-P je kyselina tetrahydrogéndifosforičitá.

d. Nakreslite štruktúrny vzorec molekuly kyseliny H_3PO_3 .

e. Nakreslite štruktúrne vzorce aniónu $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5^{2-}$ a molekuly kyseliny tetrahydrogéndifosforičitej.

Úloha 5.14

Proces výroby kombinovaného hnojiva sa začal uplatňovať už začiatkom minulého storočia a v prakticky nezmenenej forme sa používa dodnes. Výhodou procesu sú pomerne lacné a dostupné suroviny a nenáročnosť na chemikálie a náklady na výrobu. Východiskové látky sú prírodné fosforečnany, kyselina dusičná a amoniak.

Reakciou (1) fosforečnanu trivápenatého s kyselinou dusičnou vznikne zmes kyseliny trihydrogenfosforečnej a dusičnanu vápenatého. Kryštalizáciou sa dosiahne izolovanie dusičnanu z reakčnej zmesi, ktorý slúži ako samostatné dusíkaté hnojivo.

Zostávajúci roztok obsahuje kyselinu trihydrogenfosforečnú a časť dusičnanu vápenatého. Po neutralizácii amoniakom vzniká dusičnan amónny, hydrogenfosforečnan amónny a hydrogenfosforečnan vápenatý, (reakcia (2)).

Dusičnan vápenatý sa nepoužíva priamo, ale reakciou s amoniakom, oxidom uhličitým a vodou vznikne zmes dvoch solí (reakcia (3)). Jedna zo solí je veľmi bohatá na obsah dusíka. V čistej forme má však explozívne vlastnosti. Stabilizuje ju druhá zo solí, ktorá vzniká touto reakciou.

a. Napíšte rovnice chemických reakcií (1)-(3).

b. Reakcie (1)-(3) sú vzhľadom na členenie reakcií podľa chemickej podstaty rovnaké. Napíšte o aký typ reakcie ide.

c. Prečo nie je bežné použiť priamo východiskové látky kyselinu fosforečnú, prípadne kyselinu dusičnú, alebo amoniak ako hnojivá?

d. Prečo sú nerozpustné minerálne fosforečnany nevhodným hnojivom?

e. Okrem dusíka a fosforu, ktorý ďalší prvok, je veľmi významný z hľadiska výživy rastlín?

6. Prvky VI. hlavnej podskupiny, kyslík, síra a ich zlúčeniny.

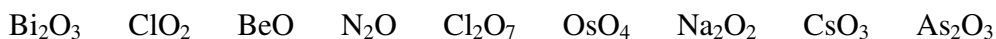
Úloha 6.1

a. Podľa chemickej štruktúry a vlastností možno oxidy rozdeliť do niekoľkých skupín. Prvou skupinou sú iónové oxidy, ktorých štruktúra sa skladá z aniónov a kationov kovov s nízkou elektronegativitou. Napíšte anión nachádzajúci sa v štruktúre iónových oxidov, jeho reakciu s vodou a na základe tejto reakcie rozhodnite, či sú iónové oxidy kyselinotvorné, zásadotvorné alebo amfotérne. Ktoré z uvedených zlúčenín patria do skupiny iónových oxidov?



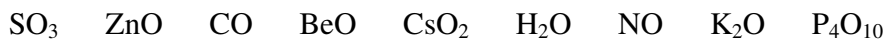
b. Druhou skupinou sú oxidy molekulové, zväčša plynné alebo prchavé zlúčeniny. Napíšte chemické rovnice reakcie oxidu dusičného a manganistého s vodou a na základe toho rozhodnite, či sú molekulové oxidy kyselinotvorné, zásadotvorné alebo amfotérne.

c. Ktoré z uvedených zlúčenín patria do skupiny molekulových oxidov?



d. Mnohé prvky so strednou hodnotou elektronegativity, ako sú napríklad prechodné kovy, tvoria kovalentné oxidy s nekonečnou atómovou štruktúrou. Tieto oxidy sú tuhé látky, nerozpustné vo vode a s vysokou teplotou topenia. Niektoré z nich majú amfotérny charakter,

rozpúšťajú sa v roztokoch silných kyselín a hydroxidov alkalických kovov. Ktoré z uvedených zlúčenín patria do tejto skupiny oxidov?



e. Napíšte chemické rovnice reakcií, dokazujúce amfotérny charakter uvedených oxidov patriacich do tejto skupiny.

Úloha 6.2



a. Vyššie uvedených osem prvkov zastupuje I. až VIII. hlavnú podskupinu periodickej sústavy prvkov. Napíšte, ktorý z prvkov netvorí oxidy a odôvodnite prečo.

b. Ktorý z prvkov tvorí veľmi nestále oxidy, uveďte jeden príklad.

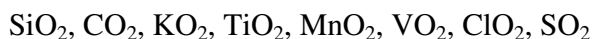
c. Napíšte reakcie vzniku oxidov ostatných prvkov a to spôsobom priameho zlučovania prvkov s kyslíkom (napríklad horenia v atmosfére kyslíku).

d. Napíšte reakcie vzniknutých oxidov s vodou a na základe toho rozhodnite, ktoré z týchto šiestich oxidov sú kyselinotvorné a ktoré zásadotvorné.

e. Napíšte chemické reakcie dokazujúce amfotérny charakter jedného z oxidov.

Úloha 6.3

a. Vyberte chemické vzorce molekulových oxidov z uvedenej série:



b. Nakreslite štruktúru (alebo približný tvar a rozmiestnenie atómov) vybraných molekulových oxidov z predchádzajúcej úlohy, prípadne popíšte ich štruktúru.

c. Ktoré z uvedených molekulových oxidov sú tvorené polárnymi molekulami?

d. Akými fyzikálnymi vlastnosťami sa líšia uvedené molekulové oxidy (skupenstvo, teplota varu) od ostatných zlúčenín uvedených chemickými vzorcami v úlohe 6.3a?

Dnes je známych najmenej sedem molekulových oxidov dusíka. Tri z nich sú známe už vyše 200 rokov (N_2O , NO , NO_2). Väčšina z oxidov dusíka sú za normálnych podmienok plynné látky.

e. Ktorý z oxidov dusíka (látka A) vzniká rozkladom dusičnanu amónneho. Látka A je známa pod názvom rajský plyn. Napíšte jej chemický vzorec a chemický systematický názov.

f. Napíšte rovnicu chemickej reakcie prípravy látky A z dusičnanu amónneho.

Oxid dusíka (látka B), plyn tmavočervenej farby, je veľmi jedovatá látka. Je jeden z faktorov spôsobujúcich znečistenie atmosféry v dôsledku spaľovania výfukových plynov. Tvorí bezfarebný dimér.

g. Napíšte chemický vzorec látky B a nakreslite, alebo popíšte štruktúru molekuly tejto látky.

Molekula oxidu dusíka (látka C) dimerizuje, pričom vzniká molekula s rovnakým počtom atómov dusíka a kyslíka.

Molekula diméru látky C má nelineárnu štruktúru a preto teoreticky môže byť buď vo forme „cis“ alebo „trans“. (Cis-forma je stabilnejšia.)

h. Nakreslite štruktúrny vzorec molekuly cis- a trans- izoméru diméru látky C.

i. Vysvetlite, prečo molekula diméru látky C nelineárna.

j. Látka C reaguje spontáne na vzduchu s kyslíkom, pričom vzniká látka B. Napíšte rovnicu chemickej reakcie látky C s kyslíkom.

Poznámka: Pomocou štruktúrnej analýzy použitím RTG difrakcie sa zistilo, že štruktúra diméru zodpovedá skôr cis-forme molekuly, a nie dávnejšie publikovanej štruktúre obdĺžnikového zoskupenia dvoch molekúl, ktorá sa bežne uvádza v staršej literatúre:

Úloha 6.4

Molekulové oxidy sú tvorené konkrétnymi, zväčša nie príliš zložitými molekulami. V ďalšej časti textu sú tvrdenia, z ktorých niektoré sú pravdivé a iné nepravdivé. Tieto tvrdenia sa týkajú vlastností, štruktúry a chémie molekulových oxidov. Označte nepravdivé tvrdenia

a vysvetlite ich nepravdivosť. Pri pravdivých vysvetlite príčinu všeobecného tvrdenia, alebo uveďte príklad.

- a. Molekulové oxidy tvoria prevažne kovové prvky.
- b. Fluór netvorí žiaden jednoduchý molekulový oxid.
- c. Veľká časť molekulových oxidov majú kyslé vlastnosti, alebo vo vode reagujú ako kyseliny alebo po ich reakcii s vodou kyseliny vznikajú.
- d. Xenón tvorí reaktívne a nestále molekulové oxidy.
- e. Aj niektoré prechodné kovové prvky (napr. Os) môžu tvoriť molekulové oxidy.
- f. Väčšina molekulových oxidov sú plynné, respektíve prchavé chemické látky.
- g. Vodu nemožno považovať za molekulový oxid.

Úloha 6.5

Chlór tvorí podobne ako dusík niekoľko oxidov. Všetky oxidy chlóru sú pomerne nestále látky. Oxid chlóru (látka A) bol objavený už v roku 1811 ako prvý z oxidov chlóru (objavitel' H. Davy). Za normálnych podmienok je to žltý, veľmi reaktívny plyn s explozívnyimi vlastnosťami. Napriek tomu má rozsiahle a nezastupiteľné priemyselné využitie ako bieliaca látka v papierenskom priemysle a pri výrobe celulózy. Okrem toho sa používa na dezinfekciu vody. Nedávno bol použitý na dezinfekciu zaplavených oblastí zasiahnutými hurikánom Katrina, v ktorých hrozilo vypuknutie rozsiahlych epidémií. Látka A má mnoho výhod oproti tradične používanému dezinfekčnému prostriedku, chlóru. Najbežnejšie sa vyrába redukcíou chlorečnanu. Na prípravu látky A, ktorá sa má využiť pre dezinfekčné účely sa používa aj reakcia chloritanu sodného v prostredí kyseliny chlór vodíkovej, pričom vzniká popri látke A aj chlorid sodný ako vedľajší produkt.

- a. Pomenujte látku A.
- b. Napíšte rovnicu chemickej reakcie prípravy látky A z chloritanu sodného.
- c. Tvar molekuly látky A je podobný tvaru molekúl oxidu dusičitého, či oxidu siričitého. Nakreslite respektíve naznačte alebo popíšte tvar molekuly látky A.

d. Ako sa líši tvar molekuly látky A od tvaru molekuly oxidu uhličitého?

Ďalší oxid chlóru (látka B) má podobnú molekulovú štruktúru a obdobné zloženie ako molekula vody. Látku B nie je možné pripraviť spôsobom priameho zlučovania prvkov. Vzniká napríklad reakciou chlóru s oxidom ortuťnatým, alebo s vlhkým uhličitanom sodným.

e. Nakreslite a popíšte štruktúru molekuly látky B a pomenujte túto látku.

f. Aký je rozdiel medzi štruktúrou molekuly látky B a štruktúrou molekuly obdobného oxidu dusíka (oxid dusíka s obdobným stechiometrickým zložením)?

g. Napíšte rovnicu chemickej reakcie prípravy látky B reakciou chlóru s vlhkým uhličitanom sodným.

(Poznámka: Reakcia je disproportionácia chlóru, pri ktorej vzniká látka B a chlorid sodný.)

Látka B sa veľmi dobre rozpúšťa vo vode, pričom v rovnováhe vzniká pomerne slabá kyslíkatá kyselina chlóru.

h. Napíšte rovnicu chemickej reakcie látky B s vodou.

Úloha 6.6

Oxidy môžu vznikáť:

a. Syntézou prvkov. Napíšte chemickú rovnicu oxidácie železa kyslíkom.

b. Dehydratáciou kyselín a hydroxidov. Napíšte chemické rovnice tepelného rozkladu hydroxidu zinočnatého a kyseliny trihydrogénboritej.

c. Oxidáciou (redukciou) oxidu, na oxid s vyšším (nižším) oxidačným číslom prvku. Napíšte chemické rovnice oxidácie oxidu olovnatého na oxid olovnatoolovičitý a redukcie oxidu železitého na oxid železnatý.

d. V priemysle sa často používa reakcia praženia sulfidov na vzduchu. Napíšte chemickú rovnicu praženia galenitu (sulfidu olovnatého).

e. Rozkladom solí. Napíšte chemické rovnice prípravy oxidov vanádu, dusíka a olova rozkladom vanadičnanu amonného, dusičnanu amonného a dusičnanu olovnatého.

f. Hydrolýzou. Napíšte chemické rovnice hydrolýzy chloridu titaničitého a disilánu.

g. V chemickom laboratóriu sa na prípravu niektorých molekulových oxidov často používa reakcia silnej kyseliny so soľou slabšej kyslíkatej kyseliny. Napíšte chemickú rovnicu rozkladu uhličitanu vápenatého s kyselinou chlorovodíkovou.

Úloha 6.7

a. Kyselina sírová patrí do skupiny najdôležitejších chemických zlúčenín pre priemyselnú prax a používa sa pri výrobe mnohých chemických produktov. Rozsiahle využitie je odrazom niektorých jej dôležitých vlastností ako napríklad: Veľmi silná Brönstedova kyselina, silné oxidačné činidlo a vysušovadlo. Kyselina sírová sa používa pri výrobe hnojív. Napíšte chemickú rovnicu reakcie kde sa kyselina sírová používa pri výrobe hlavnej zložky superfosfátu (monohydrátu dihydrogénfosforečnanu vápenatého) z apatitu $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

b. Pri nadbytku kyseliny sírovej vzniká kyselina fosforečná, ktorá sa používa na výrobu hydrogénfosforečnanu amónneho. Napíšte chemické rovnice výroby kyseliny fosforečnej z apatitu a hydrogénfosforečnanu amónneho.

c. Ďalšie dusíkaté hnojivo sa vyrába reakciou kyseliny sírovej s amoniakom. Napíšte chemickú rovnicu.

d. Ktorá z vlastností kyseliny sírovej sa uplatnila vo výrobe uvedených komponentov hnojív?

Úloha 6.8

Napíšte chemické rovnice výroby kyseliny sírovej:

a. kontaktným spôsobom, ak východisková surovina je síra. Naznačte aký katalyzátor sa používa pri tejto syntéze.

b. Nitróznym spôsobom, ak východiskovou surovinou je pyrit (disulfid železnatý). Naznačte chemickými rovnicami mechanizmus katalýzy vrátane obnovy katalyzátora.

Úloha 6.9

a. Kyselina sírová je veľmi silná kyselina. Reaguje s chloridom sodným za vzniku chlorovodíka. Fluorovodík vzniká podobne po reakcii s fluoridom vápenatým. Napíšte chemické rovnice uvedených reakcií. Prečo nie je možné pripraviť bromovodík a jodovodík uvedeným spôsobom z bromidov a jodidov? Napíšte reakciu bromidu sodného s kyselinou sírovou.

b. Z kyseliny sírovej elektrolýzou vzniká na anóde kyselina peroxodisírová. Tá vo vode ľahko hydrolyzuje za vzniku kyseliny peroxosírovej, ktorá sa ľahko rozkladá za vzniku peroxidu vodíka. Napíšte chemické rovnice vyššie uvedených dejov.

7. Prvky VII. hlavnej podskupiny. Fluór, chlór, bróm a jód a ich zlúčeniny.

Úloha 7.1

Chemicky principiálne najjednoduchším spôsobom prípravy halogenidov je priame zlučovanie prvkov. Fluór a chlór sú prvky s vysokou reaktivitou a elektronegativitou, majú schopnosťou oxidovať mnoho kovových ale aj nekovových prvkov. Fluór je najreaktívnejším prvkom vôbec a často je problém kontrolovať zloženie zmesí reakčných produktov. Z uvedeného dôvodu, je spôsob prípravy reakciou zlučovania prvkov neraz prakticky aj technologicky nevhodný.

a. Príkladom reakcie zlučovania prvkov môže byť reakcia fosforu s chlórrom. Aj tu môžu vznikáť dva produkty. Napíšte chemické rovnice reakcií fosforu s chlórrom, pričom vznikajú chlorid fosforitý a chlorid fosforečný.

b. Ako by bolo možné usmerniť reakciu (zmenou množstva východiskových látok), ak by bol zámer pripraviť v zmesi čo najväčšie množstvo chloridu fosforečného?

c. Chlorid fosforečný v plynnom stave je tvorený molekulami, ale v tuhom stave sa skladá z iónov (katiónov a aniónov). Vyhľadajte v literatúre chemické vzorce iónov, ktoré tvoria chlorid fosforečný v tuhom skupenstve a nakreslite, prípadne popíšte ich geometrický tvar.

d. Častejší spôsob prípravy fluoridov a chloridov vychádza z oxidov prvku. Príkladom môže byť reakcia fluórovodíka s oxidom hlinitým. Napíšte chemickú rovnicu reakcie fluórovodíka s oxidom hlinitým.

e. V prípade prípravy chloridov z oxidov je často v reakčnej zmesi popri chlóre aj uhlík, ktorý slúži ako redukovač a viaže atómy kyslíka, pričom vzniká oxid uhoľnatý. Napíšte rovnicu prípravy chloridu hlinitého z oxidu hlinitého pomocou zmesi chlóru a uhlíka.

f. Koľko g oxidu hlinitého je potrebného na prípravu 10 g chloridu hlinitého?

$$M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101,96 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{AlCl}_3) = 133,34 \text{ g mol}^{-1}$$

Úloha 7.2

a. Reakciou síry a fluóru vzniká priamo fluorid sírový. Má zaujímavé vlastnosti. Je nereaktívny, netoxický plyn a používa sa ako izolačné médium pre vysokonapäťové zariadenia, elektrické generátory a podobne. Napíšte rovnicu prípravy fluoridu sírového priamym zlučovaním prvkov.

b. Napíšte chemický vzorec najmenej jednej ďalšej binárnej zlúčeniny fluóru a síry.

c. Dielektrické vlastnosti fluoridu sírového súvisia s jeho nepolárnym charakterom, čo vyplýva z molekulovej štruktúry tejto zlúčeniny. Nakreslite, alebo výstižne popíšte štruktúru molekuly fluoridu sírového.

d. Chloridy síry možno pripraviť priamym zlučovaním prvkov. Takto vzniká napríklad z reakcie chlóru s roztavenou sírou chlorid sírny, zlatožltá toxická kvapalina. Z tejto látky možno reakciou s chlórrom pomocou katalytického účinku napríklad chloridu železitého pripraviť chlorid sírnatý, červenú kvapalinu a nestabilnú látku, ktorá sa rozkladá späť na chlór a chlorid sírny. Chloridy sírny a sírnatý sú pomerne dôležité v chemickej technológii a využívajú sa v gumárenskom priemysle, metalurgii a chemickej organickej syntéze. Chlorid siričitý je možné pripraviť len pri veľmi nízkych teplotách ($-80 \text{ }^\circ\text{C}$). Aj táto zlúčenina sa pri vyšších teplotách rozkladá na chlorid sírny. Napíšte rovnice chemických reakcií prípravy chloridu sírneho zo síry a chlóru a prípravy chloridu sírnatého z chloridu sírneho a chlóru. Napíšte rovnicu reakcie rozkladu chloridu siričitého.

e. Zlúčenina fluóru a kyslíka OF_2 patrí medzi fluoridy. OF_2 je možné pripraviť reakciou fluóru a kyslíka vo forme aniónu OH^- . Reakcia dobre prebieha pri rozpúšťaní fluóru v 2 % vodnom roztoku NaOH . OF_2 je bezfarebný, ale nestály a veľmi jedovatý plyn. Napíšte rovnicu chemickej reakcie prípravy OF_2 .

f. Fotolýzou alebo elektrickým výbojom je možné zo zmesi prvkov pripraviť O_2F_2 . Nakreslite štruktúru molekuly zlúčeniny O_2F_2 .

Pomôcka: Štruktúra molekuly O_2F_2 je podobná štruktúre molekuly peroxidu vodíka ale aj chloridu sírneho.

g. Prečo zlúčeniny chlóru a kyslíka nie sú podobné zlúčeninám fluóru a kyslíka?

Úloha 7.3

Plynný chlór je jedovatá látka, ktorá bola použitá ako chemická zbraň v 1. svetovej vojne. Chlór je ťažší plyn (má vyššiu hustotu) ako vzduch, preto v podmienkach smeru vetra k nepriateľovi si plynný chlór našiel cestu aj do vykopaných zákopov, jám a podzemných skrýš pod úrovňou terénu. Vojaci sa mali šancu brániť len čiastočne pomocou mokrej handry, cez ktorú dýchali a prečkali najhoršie chvíle chemického útoku. Voda reagovala s chlórrom, čo pomáhalo aspoň čiastočne znižovať koncentráciu chlóru vo vdychovanom vzduchu.

a. Vysvetlite, prečo má chlór vyššiu hustotu ako vzduch.

b. Napíšte rovnicu chemickej reakcie chlóru s vodou, ktorá v 1. svetovej vojne mnohým vojakom zachránila život.

c. Reakcia chlóru s vodou je základom účinku dezinfekčných prostriedkov. Reakčné produkty majú aj bieliace účinky. Napíšte, ktorý z reakčných produktov reakcie chlóru s vodou sa podieľa na dezinfekcii a vysvetlite akým spôsobom.

d. Napíšte, aké acidobázické vlastnosti majú vznikajúce produkty. Ako možno posunutím rovnováhy podporiť vznik reakčných produktov, vzhľadom na acidobázické vlastnosti produktov?

Úloha 7.4

Zlúčenina vodíka a chlóru (látka A) je azda jedna z najvýznamnejších zlúčenín chlóru a vyrába sa reakciou tuhého chloridu sodného a koncentrovanej kyseliny sírovej. Je to veľmi reaktívna plynná látka. Rozpustením vo vode reaguje ako silná kyselina.

- a. Napíšte rovnicu chemickej reakcie výroby látky A.
- b. Aký produkt vznikne, ak k reakčnej zmesi výroby látky A pridáme navyše aj oxid manganičitý?
- c. Aký typ chemickej väzby je medzi atómami vodíka a chlóru v zlúčenine A v plynnom skupenstve?
- d. Aký dej nastane pri rozpúšťaní látky A vo vodnom prostredí (vodnom roztoku)? Sú vo vodnom roztoku prítomné molekuly ako je tomu v plynnom skupenstve?

Úloha 7.5

Chlór vo forme prvku je plynná jedovatá látka. Na druhej strane chlór je zložkou zlúčenín (solí), ktoré sú potrebné pre život. Chlór je jedným z prvkov, ktoré tvoria hlavnú zložku kuchynskej soli.

- a. Napíšte chemické vzorce plynného chlóru a zlúčeniny tvoriacej kuchynskú soľ (zlúčeninu A). Pomenujte zlúčeninu A, ktorá je hlavnou zložkou kuchynskej soli.
- b. Napíšte, aký typ chemickej väzby je v molekule plynného chlóru a v zlúčenine A a v akej forme (atóm, ión) vystupuje chlór v týchto látkach.
- c. Uveďte elektrónové konfigurácie atómu chlóru v plynnom prvku a v zlúčenine A.
- d. Napíšte rovnicu chemickej reakcie vzniku zlúčeniny A z prvkov (včítane vyjadrenia skupenstva látok).

Úloha 7.6

Kyselina chlórovodíková je jednou zložkou žalúdočných štiav, ktoré sa podieľajú na trávení potravy. Niektoré choroby žalúdka sú často sprevádzané nadbytočnou produkciou tejto kyseliny. Na zníženie obsahu kyseliny v žalúdku sa využívajú lieky, ktoré sú reprezentované

látkami s vlastnosťami slabých zásad. V minulosti, ale aj v súčasnosti boli používané lieky na báze hydroxidu hlinitého, hydroxidu horečnatého, ale podobný účinok majú aj alkalické minerálne vody.

a. Napíšte rovnice chemických reakcií kyseliny chlór vodíkovej s hydroxidom hlinitým a hydroxidom horečnatým.

Chlór okrem kyseliny chlór vodíkovej tvorí celý rad kyslíkatých kyselín: HClO_4 , HClO_3 , HClO_2 , HClO .

b. Pomenujte uvedené zlúčeniny.

c. Zoraďte kyseliny podľa rastúcej kyslosti a tento trend vysvetlite na základe elektrónovej štruktúry molekúl kyselín.

d. Nakreslite približnú štruktúru molekúl uvedených kyselín. Vysvetlite tvar polyédra pre HClO_4 , HClO_3 , HClO_2 vzhľadom na centrálny atóm chlóru.

Úloha 7.7

Dezinfekciou chlóróm sa darí eliminovať patogénne mikroorganizmy v pitnej a úžitkovej vode. Vzhľadom na malú rýchlosť tejto reakcie časť chlóru zostáva vo vode nezreagovaná, čo je sprevádzané nepríjemným zápachom. Odstraňovanie chlóru z vody je často potrebné vzhľadom na nepriaznivé účinky na zdravie, hlavne pre ľudí citlivých na chlór. Na odstraňovanie chlóru z vody sa používajú rôzne filtre. Najčastejšie sa používa adsorpcia na aktívne uhlie, ktorá je však účinná len pre čistenie studenej vody. Jedným z účinných filtračných médií pre úpravu úžitkovej horúcej vody je špeciálny materiál z porézneho oxidu kremičitého s mikročasticami zo špeciálnej zliatiny medi a zinku. Na rozhraní medi a zinku vzniká elektrický potenciál, ktorý podporuje oxidáciu zinku. Ak sa v elektrolyte nachádza chlór, dochádza k účinnej oxidácii zinku a redukcii chlóru. Filtre sú konštruované tak, aby ich bolo možné priamo nainštalovať do hlavíc sprích.

a. Napíšte chemickú rovnicu reakcie chlóru a zinku. Uveďte aj skupenstvá.

b. Zdôvodnite, prečo dochádza k preferenčnej oxidácii zinku a nie medi.

c. Pokúste sa vysvetliť, prečo je uvedený spôsob odstraňovania chlóru vhodný pre úžitkovú a nie pitnú vodu?

Úloha 7.8

Oxid chlórny je červenohnedá plynná látka, ktorá sa priemyselne vyrába reakciou chlóru s vlhkým uhličitanom sodným. Ďalšími produktmi reakcie prípravy oxidu chlórneho sú hydrogénuhličitan a chlorid. Oxid chlórny je veľmi dobre rozpustný vo vode. Už pri nízkych teplotách je možné rozpustiť vo vode značné množstvo tohto plynu. K dobrej rozpustnosti prispieva reakcia s vodou, pri ktorej vzniká kyselina chlórna. Oxid chlórny sa využíva pri príprave chlórnanov, najmä priemyselne významného chlórnanu vápenatého.

a. Nakreslite elektrónový štruktúrny vzorec molekuly oxidu chlórneho.

b. S ktorými z molekúl má oxid chlórny podobnú molekulovú štruktúru, vzhľadom na tvar molekuly a typ prítomných väzieb (σ , π)? Vyberte z nasledovného zoznamu: Voda, oxid uhličitý, oxid siričitý.

c. Dĺžka väzby Cl-O v oxide chloričitom je podstatne kratšia ako v prípade oxidu chlórneho:

Dĺžka väzby Cl-O v molekule oxidu chlórneho: 170,0 pm

Dĺžka väzby Cl-O v molekule oxidu chloričitého: 147,3 pm

Vysvetlite rozdiel v dĺžke Cl-O väzieb v týchto oxidoch.

d. Spočítajte valenčné elektróny atómov v molekule oxidu chlórneho a oxidu chloričitého. Na základe výsledku rozhodnite, ktorá zo zlúčenín je paramagnetická. (Poznámka: Paramagnetické molekuly majú charakter radikálu, respektíve majú nespárený elektrón.)

e. Napíšte rovnicu chemickej reakcie prípravy oxidu chlórneho.

f. Napíšte rovnicu chemickej reakcie oxidu chlórneho s vodou.

g. Napíšte vzťah pre výpočet koncentračnej rovnovážnej konštanty reakcie oxidu chlórneho s vodou. Vyjadrite pomocou koncentrácií reaktantu a produktu vo vodnom roztoku. (Poznámka: Aktivita vody, ktorá je v nadbytku je jednotková a preto koncentrácia vody nevystupuje v tejto rovnici.)

h. Vypočítajte koncentráciu kyseliny chlórnej v roztoku, ktorý v stave rovnováhy obsahuje $2 \cdot 10^{-2}$ g voľného (nezreagovaného) oxidu chlórneho v 1 dm^3 roztoku. Predpokladajte hodnotu rovnovážnej konštanty $3,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Molová hmotnosť oxidu chlórneho je $86,91 \text{ mol g}^{-1}$.

Úloha 7.9

Oxid chloričitý objavil v 19. storočí anglický chemik Sir Humphrey Davy. Pripravil ho pôsobením kyseliny siričitej na roztok chlorečnanu draselného. Dnes sa na priemyselnú výrobu používa lacnejší a dostupnejší chlorečnan sodný, a redukcia chlorečnanu prebieha pomocou oxidu siričitého v prostredí kyseliny sírovej. Vedľajším produktom reakcie je hydrogénsíran. Výhodou je, že pri tomto spôsobe prípravy oxidu chloričitého nevznikajú ďalšie zlúčeniny chlóru.

a. Napíšte zmeny oxidačných čísiel prvkov počas redukcie chlorečnanu sodného pomocou oxidu siričitého v prostredí kyseliny sírovej.

b. Napíšte rovnicu chemickej reakcie prípravy oxidu chloričitého redukciou chlorečnanu sodného pomocou oxidu siričitého v prostredí kyseliny sírovej.

Oxid chloričitý má silné oxidačné vlastnosti, ktoré sa rozsiahle využívajú v rôznych oblastiach priemyslu. V reakciách, v ktorých oxid chloričitý vystupuje ako oxidovadlo, sa oxid chloričitý v prvom kroku redukuje na chloritanový anión. V kyslom prostredí sa v nasledujúcom kroku chloritanový anión premieňa na nereaktívny chloridový anión.

c. Napíšte rovnice oboch čiastkových reakcií redukcie oxidu chloričitého v kyslom prostredí. (Poznámka: Redukciu vyjadrite ako reakciu s elektrónom resp. s viacerými elektrónmi. Pre elektrón použite symbol e^- .)

V alkalickom prostredí dochádza k disproporcionácii oxidu chloričitého a vzniká roztok zmesi chloritanu a chlorečnanu.

d. Napíšte, čo všeobecne rozumiete pod pojmom disproporcionácia.

e. Napíšte rovnicu disproporcionácie oxidu chloričitého v zásaditom prostredí.

Úloha 7.10

a. Počet valenčných elektrónov v molekule oxidu chloričitého je 19. Vysvetlite tendenciu molekuly oxidu chloričitého tvoriť dimér a kation ClO_2^+ .

b. Účinkom UV žiarenia v stratosfére a následnou dimerizáciou oxidu chloričitého vzniká látka A. Táto látka je tvorená molekulami, v ktorej jeden atóm kyslíka vytvára mostíkovú väzbu Cl-O-Cl a ostatné atómy kyslíka sú koncové. Jeden z atómov chlóru vytvára väzby so všetkými štyrmi atómami kyslíka. Nakreslite štruktúrny vzorec molekuly A.

c. Molekula A reaguje v stratosfére s molekulou ozónu, pričom vzniká molekula Cl_2O_6 . Predpokladalo sa, že molekula Cl_2O_6 má za týchto podmienok v plynnej fáze symetrickú štruktúru zloženú z dvoch rovnakých skupín tetraédrov spojených:

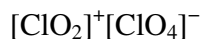
i) väzbou medzi atómami chlóru, alebo:

ii) cez dve mostíkové väzby Cl-O-Cl.

Nakreslite štruktúrne vzorce oboch možných molekulových štruktúr Cl_2O_6 .

(Poznámka: Nie je potrebné vyznačiť π väzby a voľné elektrónové páry).

d. Tuhá fáza Cl_2O_6 je zložená z iónov, ako naznačujú výsledky niektorých spektrálnych meraní, ktoré boli publikované len nedávno (Tobias a Jansen, *Angew. Chem.* 25, 2003, 993). Zloženie možno popísať nasledovným chemickým vzorcom:



Popíšte tvar iónov tvoracích tuhú fázu Cl_2O_6 .

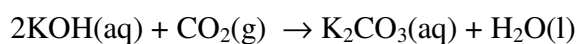
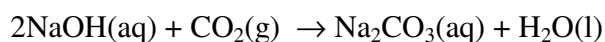
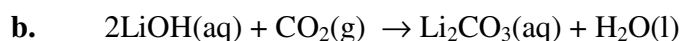
e. Porovnajte a vysvetlite, prečo je veľký rozdiel v teplotách topenia oxidov Cl_2O_7 a Cl_2O_6 . Vychádzajte zo štruktúry oboch oxidov.



Riešenia úloh.

1. Prvky I. hlavnej podskupiny, alkalické kovy a ich zlúčeniny.

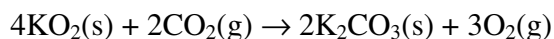
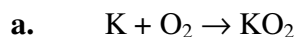
Úloha 1.1



c. $\frac{M(\text{NaOH})}{M(\text{LiOH})} = 1,67$ $\frac{M(\text{KOH})}{M(\text{LiOH})} = 2,34$

Na kozmickú loď by bolo treba vziať 1,67 krát väčšiu hmotnosť hydroxidu sodného a 2,34 krát väčšiu hmotnosť hydroxidu draselného.

Úloha 1.2



b. $M_r(\text{KO}_2) = 39,10 + 2 \times 16,00 = 71,10$

$$M_r(\text{O}_2) = 2 \times 16,00 = 32,00$$

$$M_r(\text{CO}_2) = 12,01 + 2 \times 16,00 = 44,01$$

$$n(\text{KO}_2) = 2 \times n(\text{CO}_2)$$

Potom platí:

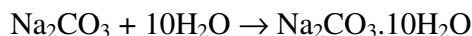
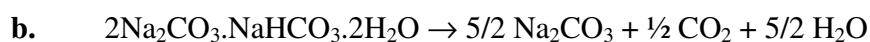
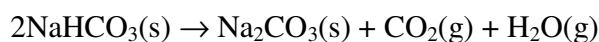
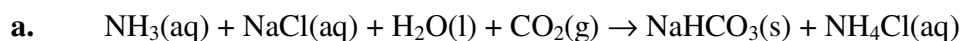
$$n(\text{CO}_2) = 0,5 \times n(\text{KO}_2) = 0,5 \times m(\text{KO}_2) / M(\text{KO}_2) = 0,5 \times 50 \text{ g} / 71,10 \text{ g mol}^{-1} = 3,52 \text{ mol}$$

$$V(\text{CO}_2) = n(\text{CO}_2) \times 22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 3,52 \text{ mol} \times 22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 78,85 \text{ dm}^3$$

$$V(\text{O}_2) = n(\text{O}_2) \times 22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = \frac{3}{2} \times n(\text{CO}_2) \times 22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} = 118,27 \text{ dm}^3$$

S 50 g zlúčeniny KO_2 zreaguje 78,85 litrov oxidu uhličitého a 118,27 litrov kyslíka sa uvoľní.

Úloha 1.3



1 tona horniny obsahuje 500 kg čistého minerálu.

$$M_r(2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 105,99 + 84,01 + 2 \times 18,02 = 332,03$$

$$n(2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})} = 1,506 \text{ kmol}$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 5/2 \times n(2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 3,765 \text{ kmol}$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3,765 \text{ kmol}$$

$$M_r(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 105,99 + 10 \times 18,02 = 286,01$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 3765 \text{ mol} \times 286,01 \text{ g mol}^{-1} = 1,077 \cdot 10^6 \text{ g} = 1077 \text{ kg}$$

Z 1 tony horniny možno získať 1077 kg konečného produktu (dekahydrát uhličitanu sodného).

Úloha 1.4

a. $\Delta H_{\text{rozp}} = 2110 \text{ kJ mol}^{-1} - 1128 \text{ kJ mol}^{-1} - 2 \times 506 \text{ kJ mol}^{-1} = -30 \text{ kJ mol}^{-1}$

b. Pri rozpúšťaní sa teplo uvoľňuje. Rozpustnosť by mala s rastúcou teplotou klesať.

c. Teplo, ktoré sa uvoľní počas hydratácie katiónov, rastie v rade K^+ , Na^+ , Li^+ , čo zodpovedá poklesu (rastu zápornej hodnoty) hydratačnej energie s poklesom iónového polomeru katiónu. Tento trend možno vysvetliť rastom hydratačnej energie s koncentráciou náboja. Čím je katión menší, tým je náboj koncentrovanejší. Podobný trend platí pre rast mriežkových energií v poradí $LiCl$, $NaCl$, KCl . Rozpúšťacia entalpia je sumou mriežkovej energie a hydratačných entalpií iónov. Na základe vyššie uvedeného, celková rozpúšťacia entalpia bude rásť v poradí $LiCl$, $NaCl$, KCl .

d. Hydratačné entalpie klesajú s veľkosťou hustoty náboja katiónu, ktorý významne závisí od formálneho náboja iónu:

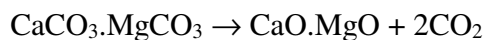
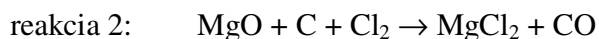
Katión:	ΔH_{solv}
Li^+	-506 kJ mol^{-1}
Mg^{2+}	$-1910 \text{ kJ mol}^{-1}$
Al^{3+}	$-4640 \text{ kJ mol}^{-1}$

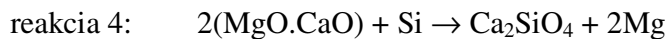
e. Kryštalohydráty sú soli, ktorých ióny sú čiastočne hydratované. Preto hydratačné teplo iónov kryštalohydrátov je vyššie (menej záporné) ako hydratačné teplo iónov zodpovedajúcej bezvodnej soli. Celkové rozpúšťacie teplo sa bude meniť zo záporného na kladné, alebo rásť smerom ku kladným hodnotám v rade:

Bezvodý chlorid vápenatý, dihydrát chloridu vápenatého, hexahydrát chloridu vápenatého

2. Prvky I. hlavnej podskupiny, kovy alkalických zemín a ich zlúčeniny.

Úloha 2.1





Úloha 2.2

- a. $2 \text{Mg}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{MgO}(\text{s})$
- b. $\text{MgO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$
- c. $\text{Mg}(\text{s}) + 2 \text{HNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$
- d. $\text{Mg}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{s})$
 $\text{Mg}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{MgCl}_2(\text{aq})$
- e. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{MgCO}_3(\text{s}) + 2 \text{NaNO}_3(\text{aq})$

Úloha 2.3

- a. Biogénne prvky: horčík, vápnik. Prvky tvoriace toxické zlúčeniny: berýlium, stroncium, bárium.
- b. Síran bárnatý je vo vode nerozpustná látka a preto nie je jedovatý.
- c. $\text{BeF}_2 + \text{Mg} \rightarrow \text{Be} + \text{MgF}_2$
- d. $3\text{BaO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Ba} + \text{Al}_2\text{O}_3$
- e. Rozpustnosť a zásaditosť rastú v rade od hydroxidu vápenatého po hydroxid bárnatý.
- f. Termická stabilita uhličitanov klesá v rade od uhličitanu bárnatého po uhličitan berylnatý. Rozklad uhličitanového aniónu závisí od polarizačného účinku kationu kovu, čo je ovplyvnené veľkosťou kationu. Čím menší je kation, tým má vyššiu hustotu náboja a väčší polarizačný účinok, čo spôsobuje menšiu stabilitu zlúčeniny.

Úloha 2.4

- a. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})(\text{s}) + \text{F}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
- b. $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$

- c. $\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- d. $\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- e. Oxidy síry a dusíka. Kyseliny z nich vznikajúce sú kyselina sírová a siričitá a kyselina dusičná.
- f. $\text{Ca(HCO}_3)_2$ $\text{Mg(HCO}_3)_2$
- g. $\text{Ca(HCO}_3)_2(\text{aq}) + \text{Ca(OH)}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{CaCO}_3(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- h. $\text{Ca(HCO}_3)_2(\text{aq}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

3. Prvky III. hlavnej podskupiny, hliník a zlúčeniny hliníka.

Úloha 3.1

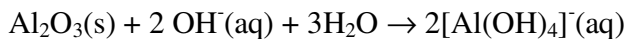
- a. Hliník sa vyrába z bauxitu.

Štyri príklady minerálov obsahujúcich hliník: Hlinitokremičitany, živce (ortoklas, albit, nefelín, anortit), sludy, zeolity, ílové minerály (kaolinit, montmorillonit, smektity), böhmit, kryolit, korund, rubín, zafír, smirok a iné.

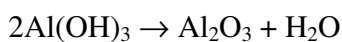
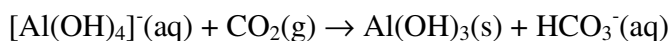
- b. Príklady zliatín: Silumínium, duralumínium, magnárium, hliníkový bronz a iné.

- c. Bauxit obsahuje Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 .

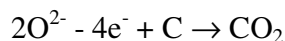
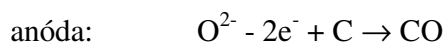
V alkalickom roztoku hydroxidu sa rozpúšťa len oxid hlinitý, pričom vzniká roztok hlinitanu:



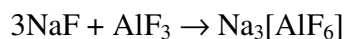
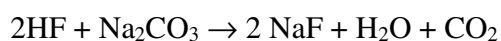
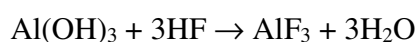
Po rozpustení oxidu hlinitého nasleduje oddelenie od tuhej fázy obsahujúcej oxid železitý a oxid kremičitý. Oxid hlinitý sa regeneruje v prvom kroku vyzrážaním pomocou oxidu uhličitého a potom žíhaním vzniknutého hydroxidu hlinitého.



- d. Deje, ktoré prebiehajú na elektródach, pri výrobe hliníka:



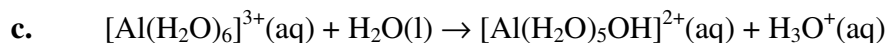
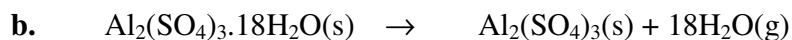
e. Používa sa ako elektrolyt, znižuje teplotu topenia východiskovej zmesi



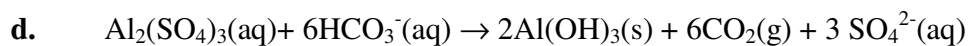
g. Kryolyt sa nachádza v prírode.

Úloha 3.2

a. Zlúčenina A: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ Zlúčenina B: Al_2O_3



Zlúčenina A by mohla byť znečistená síranmi hydroxohlinitými s kationmi obsahujúcimi OH^- ligand.

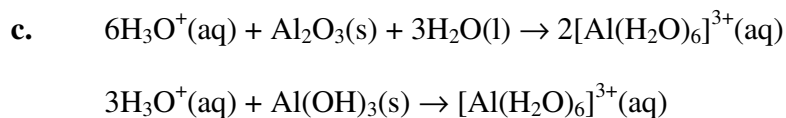


e. Napríklad $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Namiesto K^+ kationu môžu obsahovať aj kation Na^+ , Cs^+ , Rb^+ , Tl^+ , Ag^+ .

Úloha 3.3



b. $\text{K}_3[\text{AlF}_6]$ Používa sa na znižovanie teploty tavenia zmesi elektrolytu.



Úloha 3.4

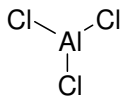
- a. Hliník a zliatiny hliníka uprednostňuje pred ostatnými technickými kovmi nízka hustota.
- b. Odolnosť hliníka voči korózii sa dá ešte zvýšiť zväčšením hrúbky ochrannej vrstvičky oxidu hlinitého anodickou oxidáciou.
- c. Reakcia na anóde: $\text{Al}(\text{s}) + 3\text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{e}^-$
 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^-(\text{aq})$
 Reakcia na katóde: $4\text{e}^- + \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$

Úloha 3.5

- a. Hliník sa vyskytuje v prírode vo forme hlinitých zlúčenín (oxidy, hydroxidy), ktoré sú veľmi stabilné vzhľadom na významne záporný štandardný redukčný potenciál hliníka. Je málo chemických spôsobov získavania kovového hliníka a aj tie vyžadujú východiskové látky (alkalické kovy), ktoré nie je jednoduché pripraviť. Súčasná výroba je založená na elektrolýze taveniny oxidu.
- b. $\text{AlCl}_3 + \text{Na} \rightarrow \text{Al} + 3 \text{NaCl}$
- c. $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{Cl}_2 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{AlCl}_3 + 3\text{CO}_2$
- d. Nebezpečné bolo použitie jedovatého plynu, chlóru.
- e. Kovový sodík prvýkrát pripravil v roku 1807 anglický chemik Humphry Davy elektrolýzou taveniny NaOH.

Úloha 3.6

a.



Tvar molekuly chloridu hlinitého je rovnostranný trojuholník.

b. Vo forme akvakomplexu hlinitého katiónu.

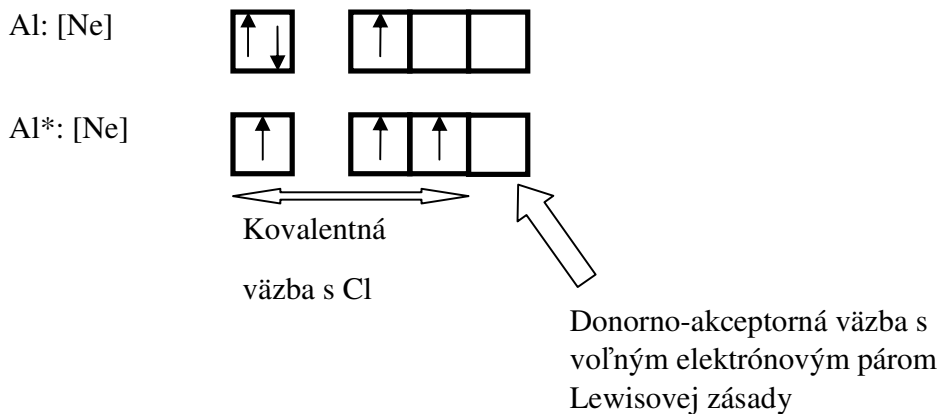
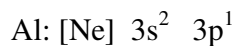
c. Kladný náboj hlinitého iónu je kompenzovaný a stabilizovaný koordináčne naviazanými molekulami vody. Nie je možné úplné oddelenie ligandov molekúl vody od hlinitých iónov zahrievaním bez toho, aby došlo k rozkladu molekúl vody. Táto skutočnosť súvisí so silným polarizačným účinkom hlinitých iónov. Polarizácia molekúl vody narastá s uvoľňovaním ligandov, čo spôsobí rozklad zostávajúcich ligandov vody.

d. Kryštalizáciou vodného roztoku chloridu hlinitého vznikajú hydráty soli, napr. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

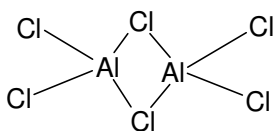
e. Pri tepelnom rozklade hydrátu postupne vzniká hydroxid až oxid hlinitý s uvoľňujú sa molekuly vody a chlóróvodíka.

Úloha 3.7

a.



b. Atóm Al tvorí 4 väzby. Formálne dimér vzniká tak, že tri sp³ orbitály tvoria kovalentné väzby s atómami chlóru a jeden prázdny donorno-akceptornú väzbu s atómom chlóru z druhej molekuly AlCl₃. Dva atómy chlóru, ktoré sú ligandmi donorne-akceptornej väzby tvoria dve väzby s dvomi atómami hliníka.



c.



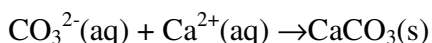
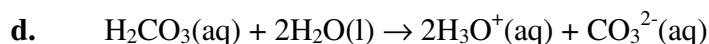
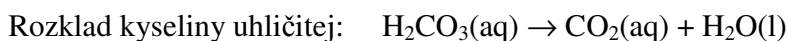
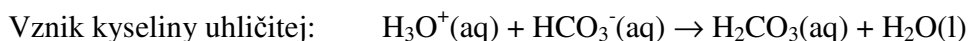
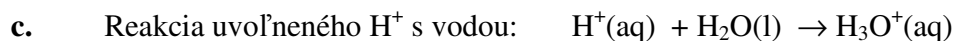
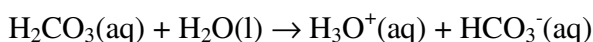
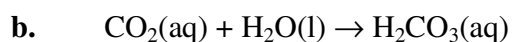
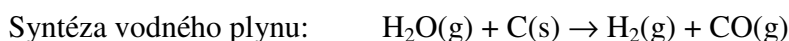
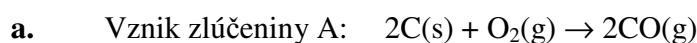
d. Chlorid hlinitý: sp²

Produkt reakcie: sp³

e. Nosičom vlastností Lewisovej bázy je molekula AlCl_3 . (Tie môžu vznikáť aj z dimérov, reakciou s Lewisovou bázou.) V plynenej fáze môžu byť prítomné molekuly AlCl_3 i keď pri nižších teplotách prevládajú diméry. Tuhý chlorid hlinitý má vrstevnatú štruktúru.

4. Prvky IV. hlavnej podskupiny, uhlík, kremík a ich zlúčeniny.

Úloha 4.1



Úloha 4.2

a. Atómy uhlíka v diamante tvoria štyri σ väzby (sp^3 hybridizácia). Naproti tomu atómy uhlíka v grafitě tvoria len tri σ väzby (sp^2 hybridizácia), pričom jeden z valenčných p orbitálov sa podieľa na vzniku delokalizovanej π väzby.

b. Atóm uhlíka v mriežke diamantu vytvára štyri ekvivalentné σ väzby so susednými atómami uhlíka (tetraéder), čím tvorí trojrozmernú kryštálovú mriežku. Na základe

dvojrozmernosti sp^2 hybridizovaných orbitálov (trojuholník), atómy uhlíka v grafitu tvoria dvojrozmerné vrstvy, ktoré sú medzi sebou viazané slabšími van der Waalsovými silami.

c. Slabé väzby medzi vrstvami grafitu spôsobujú mäkkosť tejto látky oproti tvrdosti diamantu. Prítomnosť delokalizovaných elektrónov umožňuje vedenie elektrického prúdu grafitu.

d. Väzba C-C je v kryštálovej mriežke grafitu kratšia, vzhľadom na prítomnosť delokalizovanej π väzby.

e. Hustota grafitu je nižšia oproti hustote diamantu. Premena grafitu na diamant je vlastne premena modifikácie uhlíka s nižšou hustotou na modifikáciu s vyššou hustotou. Preto výroba diamantu z grafitu vyžaduje veľmi vysoký tlak. (Okrem vysokého tlaku je potrebná vysoká teplota a prítomnosť katalyzátora).

Úloha 4.3

a. Molekula oxidu uhoľnatého sa viaže na atómy železa v molekule hemoglobínu. Tým blokuje hemoglobín, ktorý je dôležitý pre transport molekúl kyslíka krvou. Koordinačná väzba ligandu oxidu uhoľnatého na atóm železa v hemoglobíne je omnoho silnejšia než väzba hemoglobínu s molekulou kyslíka.

b. $m(\text{CO}) / m(\text{Ni}) = 2$

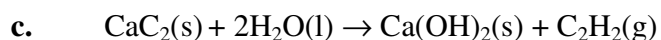
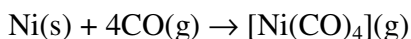
$$[n(\text{CO}) \times M(\text{CO})] / [n(\text{Ni}) \times M(\text{Ni})] = 2$$

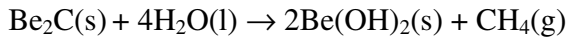
$$n(\text{CO}) = 2 n(\text{Ni}) \times M(\text{Ni}) / M(\text{CO}) = 2 \times n(\text{Ni}) \times 58,69 \text{ g mol}^{-1} / (28,01 \text{ g mol}^{-1})$$

$$n(\text{CO}) = 4,19 \times n(\text{Ni})$$

$$n(\text{CO}) \cong 4 \times n(\text{Ni})$$

Z približného hmotnostného pomeru reaktantov vyplýva, že jeden atóm niklu reaguje so štyrmi molekulami oxidu uhoľnatého:





Úloha 4.4

a. Relatívna molekulová hmotnosť fullerénu: $M_r = 12,01 \times 60 = 720,6$

b. Premeníme jednotky: $\text{cm}^2 = 10^2 \text{ mm}^2 = 10^{14} \text{ nm}^2$

Vypočítame počet molekúl na ploche 1 cm^2 :

$$10^{14} \text{ nm}^2 / 2 \text{ nm}^2 = 5 \cdot 10^{13}$$

c. Vypočítame objem vrstvy s plochou 1 cm^2 :

$$V = S \times d = 10^{14} \text{ nm}^2 \times 0,7 \text{ nm} \times 2 = 1,4 \cdot 10^{14} \text{ nm}^3 = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3$$

Vypočítame hmotnosť molekúl fullerénu pomocou počtu molekúl:

$$m = M \cdot n = M \times (N / N_A) = 720,6 \text{ g mol}^{-1} \times (5 \cdot 10^{13} / 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})$$

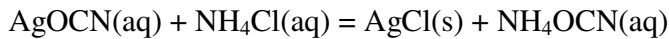
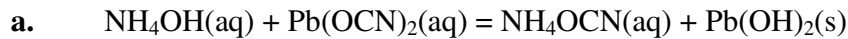
$$m = 5,983 \cdot 10^{-8} \text{ g}$$

Vypočítame hustotu:

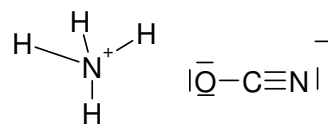
$$\rho = m / V = 5,983 \cdot 10^{-8} \text{ g} / 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 = 4,274 \cdot 10^{-1} \text{ g cm}^{-3}$$

Hustota filmu fullerénu je takmer 10 krát menšia ako hustota diamantu a vyše päť krát menšia ako hustota grafitu.

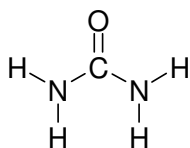
Úloha 4.5



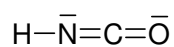
b. Štruktúrne vzorce katiónu a aniónu kyanatanu amónneho:



Vzorec molekuly močoviny:

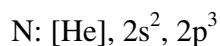


d.



e. Atóm uhlíka v kyseline kyanatej tvorí dve σ väzby a dve π väzby (po jednej z každého typu s atómom kyslíka, aj atómom dusíka). Väzbové elektrónové páry na atóme uhlíka budú tvoriť sp hybridizáciu. Uhol N-C-O je 180° . Vzhľadom na voľný elektrónový pár na atóme dusíka, je uhol väzieb H-N-C okolo 120° .

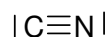
Úloha 4.6



b. Celkový počet elektrónov v molekulových orbitáloch aniónu CN^- je 10 a suma elektrónov vo valenčných orbitáloch atómov uhlíka a dusíka je 9. Desiaty elektrón je prítomný v orbitáloch aniónu vzhľadom na náboj aniónu rovnajúci sa -1.

c. Väzbový poriadok možno vypočítať ako polovicu rozdielu počtu elektrónov vo väzbových a protiväzbových orbitáloch. V tomto prípade je väzbový poriadok rovný 3.

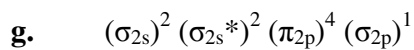
d.



Medzi atómami uhlíka a dusíka je jedna σ a dve π väzby.

e. Počet elektrónov a spôsob obsadzovania molekulových orbitálov sú rovnaké.

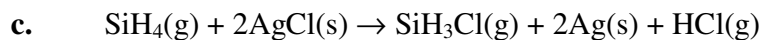
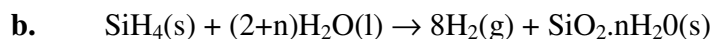
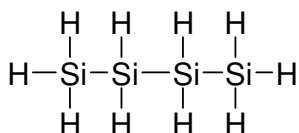
f. Ión CN^- môže vystupovať ako ligand v koordinačných zlúčeninách tak, že vytvára koordinačnú väzbu cez atóm uhlíka aj atóm dusíka. Na oboch atómoch sú voľné elektrónové páry.



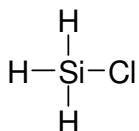
$$(7-2) / 2 = 2,5$$

Úloha 4.7

a.

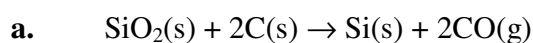


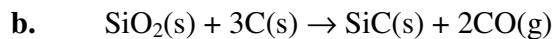
d.



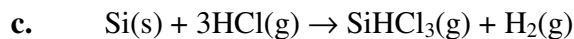
e. Vyššiu teplotu varu by mal mať SiH_3Cl (tabuľky uvádzajú teplotu varu -30°C pre SiH_3Cl oproti teplote varu silánu -112°C). Na rozdiel od východiskovej látky má reakčný produkt SiH_3Cl vyššiu molekulovú hmotnosť, ale hlavne SiH_3Cl je polárna molekula. Medzimolekulové sily typu dipól-dipól sú podstatne silnejšie ako van der Waalsové sily medzi nepolárnymi molekulami silánu.

Úloha 4.8



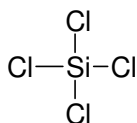


Látka A: karborundum, karbid kremičitý.



Úloha 4.9

a.



Tvar molekuly je tetraéder.

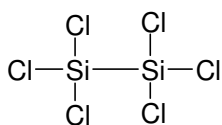
b. Z daného pomeru prvkov možno vypočítať relatívnu molekulovú hmotnosť najmenšej, i keď neexistujúcej molekuly SiCl_3 :

$$M_r(\text{SiCl}_3) = 28,09 + 35,45 \times 3 = 134,44$$

Overením pomocou výpočtu sa zistilo, že molekulový vzorec zlúčeniny A je $(\text{SiCl}_3)_2$:

$$M_r(\text{Si}_2\text{Cl}_6) = 28,09 \times 2 + 35,45 \times 6 = 56,18 + 212,7 = 268,88$$

c. Štruktúrny molekulový vzorec zlúčeniny A:

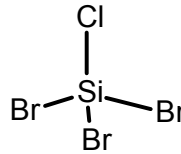
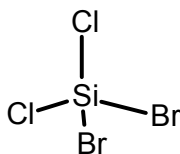
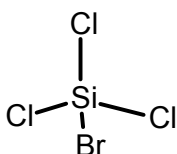


d. Reakcia žihania chloridu kremičitého s kremíkom: $3\text{SiCl}_4 + \text{Si} \rightarrow 2\text{Si}_2\text{Cl}_6$

e. Atóm kremíka má voľné d orbitály s relatívne nízkou energiou. Chlorid kremičitý reaguje s vodou ako Lewisova kyselina, pričom voľné d orbitály viažu voľný elektrónový pár atómu kyslíka v molekule vody. Chlorid uhličitý nemá takéto voľné orbitály.

Úloha 4.10

- a. Olovičité zlúčeniny nie sú stabilné a ľahko sa redukujú na zlúčeniny olovnaté. Napríklad, Pb^{IV} má schopnosť oxidovať aj jodidové anióny a z toho dôvodu jodid olovičitý nie je možné pripraviť.
- b. Molekulové halogenidy sú prchavé látky, keďže medzi molekulami pôsobia len slabé van der Waalsove väzby. Preto možno na základe nízkych teplôt sublimácie predpokladať, že CF_4 , SiF_4 , GeF_4 sú molekulové halogenidy. SnF_4 s vysokou teplotou sublimácie má nekonečnú, polymérnu štruktúru.
- c. Sú možné tri zlúčeniny s požadovaným zložením: SiBrCl_3 , SiBr_2Cl_2 , SiClBr_3 :



- d. Molekulové hmotnosti rastú v poradí: SiBrCl_3 , SiBr_2Cl_2 , SiClBr_3 . (Hmotnosť atómu brómu je vyššia ako chlóru.)
- e. Nepolárna je len molekula SiBr_4 . Dipólové momenty štyroch väzieb orientovaných do vrcholov tetraédra sa navzájom kompenzujú. Ostatné molekuly SiBrCl_3 , SiBr_2Cl_2 , SiClBr_3 majú vzhľadom na prítomnosť neekvivalentných väzieb nenulové výsledné dipólové momenty.
- f. Hmotnostné percento kremíka v zlúčenine Si_2OCl_6 možno vypočítať:

$$w(\text{Si}) = 2 \cdot A_r(\text{Si}) / (2 \cdot A_r(\text{Si}) + A_r(\text{O}) + 6 A_r(\text{Cl}))$$

$$w\%(\text{Si}) = 2 \cdot 28,09 / (2 \times 28,09 + 16,00 + 6 \times 35,45) \times 100 \% = 19,72 \%$$

Hmotnostné percento kremíka v zlúčenine $(\text{SiOCl}_2)_4$ možno vypočítať:

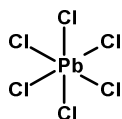
$$w(\text{Si}) = A_r(\text{Si}) / (A_r(\text{Si}) + A_r(\text{O}) + 2 A_r(\text{Cl}))$$

$$w\%(\text{Si}) = 28,09 / (28,09 + 16,00 + 2 \times 35,45) \times 100 \% = 24,43 \%$$

(SiOCl₂)₄ obsahuje vyšší obsah kremíka ako Si₂OCl₆. Podobným spôsobom je možné vypočítať aj percentuálne obsahy chlóru a kyslíka v oboch zlúčeninách.

Úloha 4.11

- a. Hexachloroolovičitan amonný
- b. $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6] + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbCl}_4 + 2\text{HCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- c. $\text{PbCl}_4 \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2$
- d. $\text{PbCl}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{PbCl}_6]$
- e.



Oktaéder.

- f. $\text{PbCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HCl} + \text{PbO}_2$

$$n(\text{PbCl}_4) = n(\text{PbO}_2)$$

$$m(\text{PbCl}_4) / M(\text{PbCl}_4) = m(\text{PbO}_2) / M(\text{PbO}_2)$$

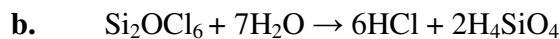
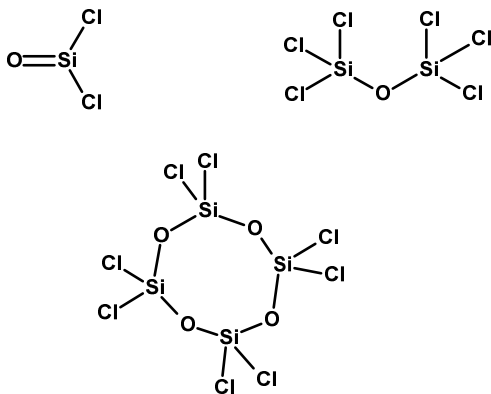
$$m(\text{PbO}_2) = M(\text{PbO}_2) m(\text{PbCl}_4) / M(\text{PbCl}_4)$$

$$m(\text{PbO}_2) = 239,2 \text{ g mol}^{-1} \times 20,00 \text{ g} / 349,0 \text{ g mol}^{-1} = 13,71 \text{ g}$$

Hydrolyzou 20,00 g chloridu olovičitého možno pripraviť 13,71 g oxidu olovičitého.

Úloha 4.12

- a. Molekulové štruktúrne vzorce:



(Poznámka: Ako produkt namiesto H_4SiO_4 možno akceptovať aj SiO_2)

Kyslú reakciu spôsobuje vznikajúca HCl.

Úloha 4.13

a. Pripravili sa: SiBrCl_3 , SiBr_2Cl_2 a SiClBr_3 .

$$M_r(\text{SiO}_2) = 28,09 + 2 \times 16,00 = 60,09$$

$$M(\text{SiO}_2) = 60,09 \text{ g mol}^{-1}$$

$$n(\text{SiO}_2) = m(\text{SiO}_2) / M(\text{SiO}_2) = 10,00 \text{ g} / 60,09 \text{ g mol}^{-1} = 1,644 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

$$n(\text{SiBrCl}_3) = n(\text{SiClBr}_3) = n(\text{SiCl}_2\text{Br}_2) = n(\text{SiO}_2) / 3 = 5,547 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

b. $M_r(\text{SiBrCl}_3) = A_r(\text{Si}) + A_r(\text{Br}) + 3 \times A_r(\text{Cl}) = 28,09 + 79,90 + 3 \times 35,45 = 214,34$

$$M(\text{SiBrCl}_3) = 214,34 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{SiBrCl}_3) = M(\text{SiBrCl}_3) n(\text{SiBrCl}_3) = 214,34 \text{ g mol}^{-1} \times 5,547 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 11,89 \text{ g}$$

$$M_r(\text{SiClBr}_3) = A_r(\text{Si}) + A_r(\text{Cl}) + 3 \times A_r(\text{Br}) = 28,09 + 35,45 + 3 \times 79,90 = 303,24$$

$$M(\text{SiClBr}_3) = 303,24 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{SiClBr}_3) = M(\text{SiClBr}_3) n(\text{SiClBr}_3) = 303,24 \text{ g mol}^{-1} \cdot 5,547 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 16,82 \text{ g}$$

$$M_r(\text{SiCl}_2\text{Br}_2) = A_r(\text{Si}) + 2 \times A_r(\text{Br}) + 2 \times A_r(\text{Cl}) = 28,09 + 2 \times 79,90 + 2 \times 35,45 = 258,79$$

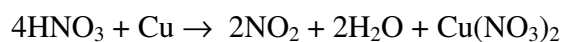
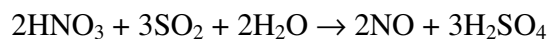
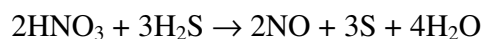
$$M(\text{SiCl}_2\text{Br}_2) = 258,79 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{SiCl}_2\text{Br}_2) = M(\text{SiCl}_2\text{Br}_2) n(\text{SiCl}_2\text{Br}_2) = 258,79 \text{ g mol}^{-1} \times 5,547 \cdot 10^{-2} \text{ mol} = 14,35 \text{ g}$$

$$m = m(\text{SiBrCl}_3) + m(\text{SiClBr}_3) + m(\text{SiCl}_2\text{Br}_2) = 11,89 \text{ g} + 16,82 \text{ g} + 14,35 \text{ g} = 43,06 \text{ g}$$

5. Prvky V. hlavnej podskupiny, dusík, fosfor a ich zlúčeniny.

Úloha 5.1



Musí sa použiť koncentrovaný roztok kyseliny dusičnej.

Úloha 5.2

- a. Zmena tlaku neovplyvňuje rovnováhu.

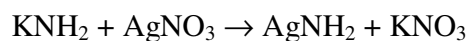
S rastúcou teplotou sa rovnováha posunie v smere produktu.

Reakcia dobre prebieha len pri veľmi vysokých teplotách (5000 °C) v elektrickom oblúku, z hľadiska energetického je veľmi nákladná.

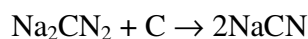
- b. $8\text{HNO}_3 + 3\text{Cu} \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$

Na prípravu sa použije zriedená kyselina.

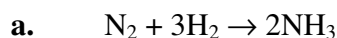
- c. $2\text{K} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{KNH}_2 + \text{H}_2$



- d. $2\text{NaNH}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Na}_2\text{CN}_2 + 2\text{H}_2$



Úloha 5.3



Ak sa tlak zvýši, rovnováha sa posunie v smere produktu.

Ak sa teplota sa zníži, rovnováha sa posunie v smere produktu.

Ak sa teplota sa zvýši, rovnováha sa posunie v smere východiskových látok.

b. Koncentrácie plynov po ustálení rovnováhy budú:

$$c(\text{N}_2) = 2 \text{ mol.dm}^{-3} - 0,2 \text{ mol.dm}^{-3} = 1,8 \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$c(\text{H}_2) = 8 \text{ mol.dm}^{-3} - 3 \times 0,2 \text{ mol.dm}^{-3} = 7,4 \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$c(\text{NH}_3) = 2 \text{ mol.dm}^{-3} \times 0,2 = 0,4 \text{ mol.dm}^{-3}$$

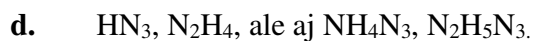
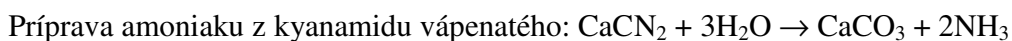
$$P = (c(\text{N}_2) + c(\text{H}_2) + c(\text{NH}_3)) \cdot R T = c R T$$

$$c = (1800 \text{ mol.m}^{-3} + 7400 \text{ mol.m}^{-3} + 400 \text{ mol.m}^{-3})$$

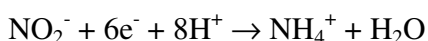
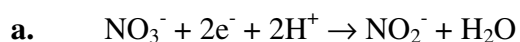
$$c = 9600 \text{ mol.m}^{-3}$$

$$P = 9600 \text{ mol.m}^{-3} \times 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 773 \text{ K}$$

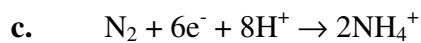
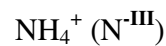
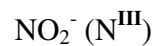
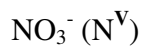
$$P = 61,7 \text{ MPa}$$



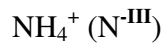
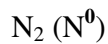
Úloha 5.4



b. Oxidačné číslo dusíka v zlúčeninách:



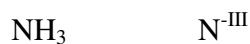
d. Oxidačné číslo dusíka:



Úloha 5.5

a. V molekule N_2 je medzi atómami dusíka veľmi silná trojitá väzba.

b. Oxidačné číslo dusíka v molekulovom dusíku a v zlúčeninách:



c. Hydrazín

Nie všetky atómy sú v jednej rovine, pretože na každom atóme dusíka je voľný elektrónový pár. Preto uhly medzi jednotlivými väzbami sú približne také ako uhly v tetraédroch. Pri takomto rozložení väzieb nie je možné, aby všetky atómy tvoriace molekulu hydrazínu boli v jednej rovine.

d. Mení sa z oxidačného stavu $\text{N}^{-\text{III}}$ (amoniak) na $\text{N}^{+\text{III}}$ (dusitany) a $\text{N}^{+\text{V}}$ (dusičnany).

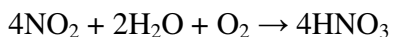
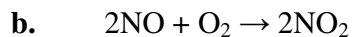
e. Amónne katióny sa viažu elektrostaticky na hlinitokremičitany a humínové kyseliny, ktorých povrch má záporný náboj, resp. záporne nabitú skupinu. Dusičnanové anióny sa na tieto zložky pôd neviažu, keďže sú tiež záporne nabité. V pôde nie je dostatok zložiek, ktoré by viazali anióny a preto dusičnany ľahko prenikajú do spodných vôd.

Úloha 5.6

a. Oxid dusný N_2O

Oxid dusnatý NO

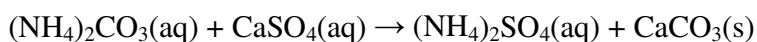
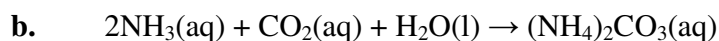
Oxid dusičitý NO₂



Úloha 5.7



Okrem dusíka obsahuje táto látka aj fosfor, ktorý je významným prvkom pre výživu rastlín.

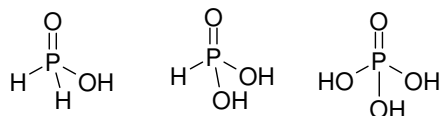


c. Amoniak je jedovatá plynná látka so štiplavým zápachom. Ľahko sa dá skvapalniť, ale aj ako kvapalina je na rozdiel od amónnych solí prchavý a nie vždy vhodný na aplikáciu ako hnojivo.

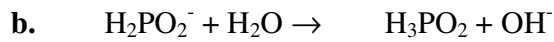
d. Dusičnan amónny je látka ktorá v čistom stave môže explodovať. V zmesi s uhličitanom vápenatým sa tieto vlastnosti eliminujú.

Úloha 5.8

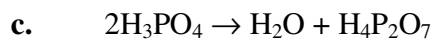
a. Štruktúrne vzorce kyseliny fosforenej, kyseliny fosforitej a kyseliny fosforečnej:



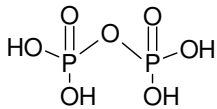
Disodnú soľ netvorí kyselina fosforová, pretože je to len jednosýtna kyselina.



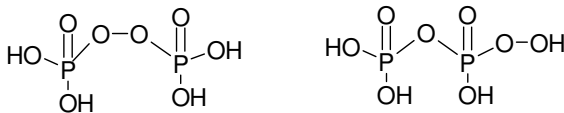
Kyselina fosforová je jednosýtna kyselina, preto jej anión nemôže reagovať kyslo. Reaguje s vodou ako zásada. Naproti tomu dihydrogénfosforečnany sú slabé kyseliny. pH roztoku uvedenej sodnej soli kyseliny fosforenej bude preto vyššie ako pH roztoku sodnej soli kyseliny fosforečnej.



Štruktúrny chemický vzorec kyseliny difosforečnej:



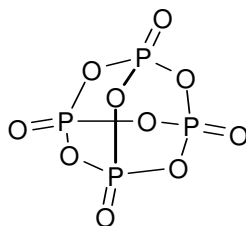
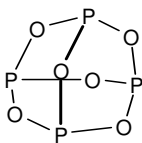
d. Štruktúrne vzorce izomérov kyseliny peroxodifosforečnej.



(Poznámka: Druhý z uvedených izomérov nie je známy.)

Úloha 5.9

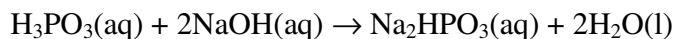
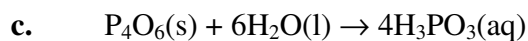
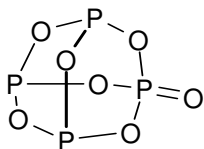
a. Štruktúrne vzorce molekúl oxidu fosforitého a oxidu fosforečného.



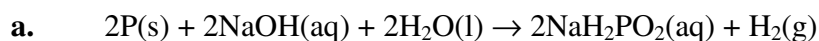
Na atóme fosforu je v oboch prípadoch hybridizácia sp^3 . Rozdiel medzi oxidmi je v tom, že v prípade oxidu fosforečného, fosfor vytvára aj jednu väzbu $P=O$. V molekule oxidu fosforitého sú namiesto väzieb $P=O$ voľné elektrónové páry.

Väzbovosť fosforu v molekule oxidu fosforitého je 3. Väzbovosť fosforu v molekule oxidu fosforečného je 5.

b. Štruktúrny vzorec molekuly P_4O_7 .



Úloha 5.10



c. $V = 100 \text{ cm} \times 100 \text{ cm} \times 0.01 \text{ cm} = 100 \text{ cm}^3$

Pre hustotu niklu platí:

$$\rho(Ni) = m(Ni) / V(Ni)$$

$$m(Ni) = \rho(Ni) V(Ni) = 8,9 \text{ g cm}^{-3} \times 100 \text{ cm}^3 = 890 \text{ g}$$

$$n(Ni) = m(Ni) / M(Ni) = 890 \text{ g} / (58,69 \text{ g mol}^{-1}) = 15.16 \text{ mol}$$

$$n(Ni) = n(NaH_2PO_2 \cdot H_2O)$$

$$M_r(NaH_2PO_2 \cdot H_2O) = A_r(Na) + 4 A_r(H) + A_r(P) + 3 A_r(O) = 22,99 + 4,04 + 30,97 + 48,00$$

$$M_r(NaH_2PO_2 \cdot H_2O) = 106$$

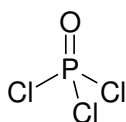
$$M(\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 106 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = n(\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) M(\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 15,16 \text{ mol} \times 106 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m(\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1606,96 \text{ g}$$

Úloha 5.11

- a. Štruktúrny vzorec molekuly POCl_3 .



Molekula POCl_3 má tvar nepravidelného tetraédra.

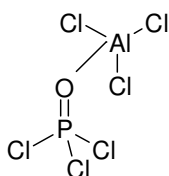
Rozmiestnenie väzbových elektrónových párov v molekule POCl_3 je do vrcholov tetraédra. Chlorid fosforitý má tvar pyramídy a jeden voľný neväzbový elektrónový pár. Molekula POCl_3 má tvar tetraédra, na rozdiel oproti PCl_3 má namiesto voľného elektrónového páru väzbu $\text{P}=\text{O}$.

- b. Na rozdiel od pravidelného tetraédra sú uhly $\text{Cl}-\text{P}-\text{Cl}$ o niečo menšie. Je to spôsobené tým, že väzba $\text{P}=\text{O}$ zaberá viac priestoru ako väzba $\text{P}-\text{Cl}$. Všeobecne dvojitá väzba zaberajú väčší priestor ako jednoduchá.

- c. Väzba $\text{P}=\text{O}$ je dvojitá a preto silnejšia a kratšia. (Navyše polomer atómu chlóru je väčší ako polomer atómu kyslíka.)

- d. $\text{POCl}_3(\text{l}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) + 3\text{HCl}(\text{g})$

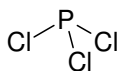
- e.



- f.** Väčšia veľkosť molekúl POBr_3 prispieva k väčším medzimolekulovým silám, čo prispieva k menšej prchavosti tejto látky a k nižším teplotám topenia a varu.
- g.** Teploty topenia aj varu budú stúpať v rade: POF_3 , POCl_3 , POBr_3 .

Úloha 5.12

- a.** Štruktúrny vzorec molekuly chloridu fosforitého.

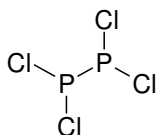


Molekula má tvar trigonálnej pyramídy.

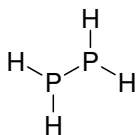
Na atóme fosforu je sp^3 hybridizácia (hybridizuje aj voľný elektrónový pár).

Oxidačné stupne prvok: P(III), Cl(-I)

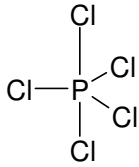
- b.** Štruktúrny vzorec molekuly P_2Cl_4 .



- c.** Štruktúrny vzorec molekuly P_2H_4 .



- d.** Štruktúrny vzorec molekuly PCl_5 :



Trigonálna bipyramída

e. Tetrachlorofosforečný kation: $[\text{PCl}_4]^+$

Hexachlorofosforečnanový anión: $[\text{PCl}_6]^-$

f. Tvary polyédrov:

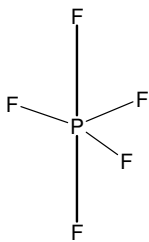
$[\text{PCl}_4]^+$ tetraéder

$[\text{PCl}_6]^-$ oktaéder

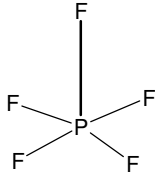
g. $\text{PCl}_5(\text{aq}) \leftrightarrow [\text{PCl}_4]^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

h. Štruktúrny vzorce a tvary molekuly PF_5 .

Trigonálna bipyramída, typ väzby I je odlišený hrubšou čiarou. Pomer počtu nekvivalentných väzieb I a II je: 2:3.

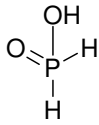


Tetragonálna pyramída, typ väzby I je odlišený hrubšou čiarou. Pomer počtu nekvivalentných väzieb I a II je: 1:4.

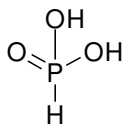


Úloha 5.13

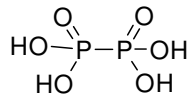
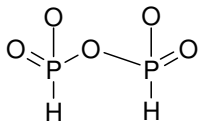
- a. Štruktúrny vzorec molekuly H_3PO_2 .



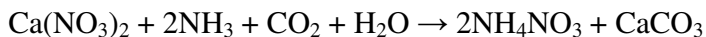
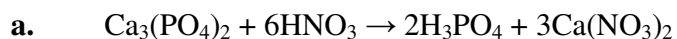
- b. $\text{H}_2\text{PO}_2^-(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{Ni}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ni}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{HPO}_3^{2-}(\text{aq})$
- c. Len do prvého stupňa, keďže väzby P-H sú len málo polárne a nepodliehajú disociácii.
- d. Štruktúrny vzorec molekuly H_3PO_3 :



- e. Štruktúrne vzorce aniónu $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5^{2-}$ a molekuly kyseliny tetrahydrogéndifosforičitej.



Úloha 5.14



b. Acidobázické reakcie.

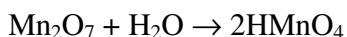
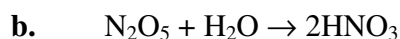
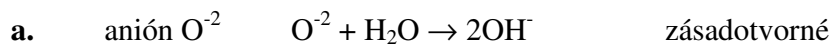
c. Kyseliny majú kyslé vlastnosti. Amoniak má zásadité vlastnosti a je jedovatý. Priamym použitím týchto látok by došlo nepriaznivým zmenám pH pôdy alebo k narušeniu bioklímy pôdy.

d. Fosforečnany sú veľmi málo rozpustné anorganické látky. Podiel rozpustenej časti je veľmi malý a nedostačujúci pre rastliny.

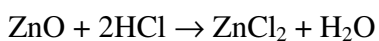
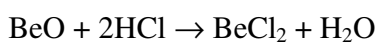
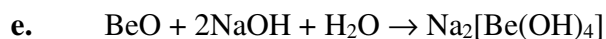
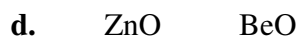
e. Okrem dusíka a fosforu, je veľmi významný z hľadiska výživy rastlín draslík.

6. Prvky VI. hlavnej podskupiny, kyslík, síra a ich zlúčeniny

Úloha 6.1



Na základe reakcie oxidu dusičného a oxidu manganistého s vodou vyplýva, že tieto oxidy sú kyselinotvorné.



Úloha 6.2

a. F má vyššíu elektronegativitu než kyslík

b. Xe XeO₃ XeO₄

c. $4\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}$

$2\text{Ca} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CaO}$

$4\text{Al} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$

alebo: $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$

$4\text{P} + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_5$

$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$

d. Zásadotvorné:

$\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH}$

$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$

Kyselinotvorné:

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$

$\text{P}_2\text{O}_5 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{PO}_4$

$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$

e. Amfotérne vlastnosti má Al₂O₃:

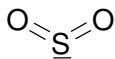
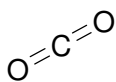
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 9\text{H}_2\text{O}$

$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Al(OH)}_4]^-$

Úloha 6.3

a. CO_2 , ClO_2 , SO_2

b.



c. Oxid uhličitý je tvorený lineárnymi molekulami. Oxid siričitý a chloričitý sú tvorené molekulami so zalomeným tvarom, keďže na atómoch síry a chlóru sú voľné elektrónové páry. Vzhľadom na nelineárne tvary ClO_2 a SO_2 , tieto molekuly sú polárne, na rozdiel od oxidu uhličitého, ktorý je tvorený nepolárnymi molekulami.

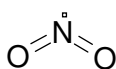
(Poznámka: Oxid chloričitý je paramagnetická látka, ktorá má navyše jeden nespárený elektrón, ktorý je delokalizovaný).

d. Sú to za normálnych podmienok plynné látky. Ostatné zlúčeniny SiO_2 , KO_2 , TiO_2 , MnO_2 , VO_2 sú látky pevného skupenstva.

e. N_2O , oxid dusný.

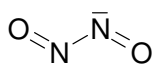
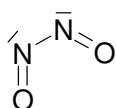
f. $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

g. NO_2

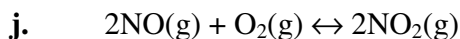


NO_2 tvorí nelineárna molekula, ktorá má jeden nespárený elektrón na atóme dusíka.

h. Štruktúrne vzorce cis- a trans-diméru oxidu dusnatého:



i. Molekula diméru oxidu dusnatého nie je lineárna, pretože na atómoch dusíka má po jednom voľnom elektrónovom páre.



Úloha 6.4

a. Molekulové oxidy tvoria prevažne kovové prvky. Nie je to pravda. Molekulové oxidy tvoria najmä nekovové prvky, iba v málo prípadoch aj niektoré kovové prvky.

b. Fluór netvorí žiaden molekulový oxid. Pravda. Fluór má vyššiu elektronegativitu, preto kyslík netvorí oxidy s fluórom.

c. Veľká časť molekulových oxidov majú kyslé vlastnosti, alebo vo vode reagujú ako kyseliny, alebo po ich reakcii s vodou kyseliny vznikajú. Pravda. Príkladom môže byť reakcia oxidu sírového, či dusičného vo vode, pričom vznikajú roztoky silných kyselín.

d. Xenón tvorí reaktívne molekulové oxidy. Pravda. Napríklad oxid xenónový.

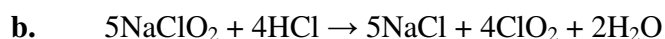
e. Aj niektoré prechodné kovové prvky (napr. Os) môžu tvoriť molekulové oxidy. Pravda. Niektoré kovové prvky tvoria molekulové oxidy v ktorých vystupujú s vysokým oxidačným číslom. Napríklad oxid osmičelý, alebo oxid manganistý.

f. Väčšina molekulových oxidov sú plynné, respektíve prchavé chemické látky. Pravda. Keďže sú tvorené molekulami, medzi ktorými sú len slabé van der Waalove sily, sú to prchavé, často plynné látky.

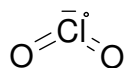
g. Vodu nemožno považovať za molekulový oxid. Nie je to pravda. Voda je molekulový oxid.

Úloha 6.5

a. Látka A je oxid chloričitý.



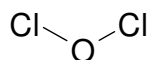
c. Štruktúrny vzorec molekuly ClO_2 :



Molekula ClO_2 má lomenú štruktúru (tvar) podobne ako molekuly oxidov dusičitého, či siričitého.

d. Molekula oxidu uhličitého má tvar lineárny.

e.



Tvar molekuly Cl_2O je lomený, nelineárny.

Zlúčenina B je oxid chlórny.

f. Oxid dusný je tiež molekulový oxid. Avšak molekuly oxidu dusného sú lineárne s konštitúciou N-N-O.

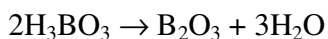
g. $2\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O} + 2\text{NaCl} + \text{CO}_2$

h. $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HClO}$

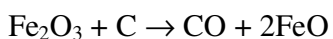
Úloha 6.6

a. $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$

b. $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{ZnO}$

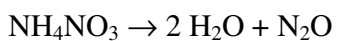


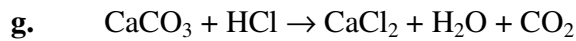
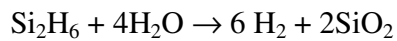
c. $6\text{PbO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Pb}_3\text{O}_4$



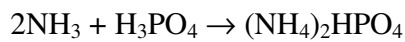
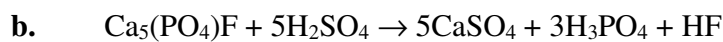
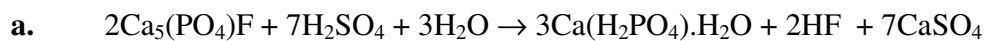
d. $2\text{PbS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 2\text{SO}_2$

e. $2\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

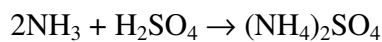




Úloha 6.7

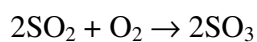
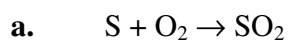


c. Reakciou sa vyrába síran amónny:

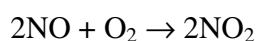
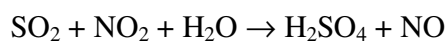
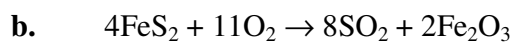
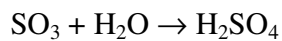


d. Pri reakciách výroby hnojív sa uplatňuje vlastnosť kyseliny sírovej ako silnej Brönstedovej kyseliny.

Úloha 6.8



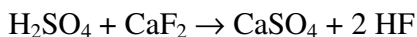
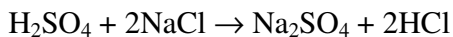
(Katalyzátor vyššie uvedenej reakcie je V_2O_5 .)



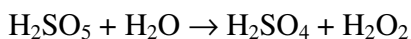
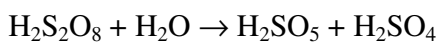
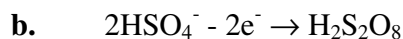
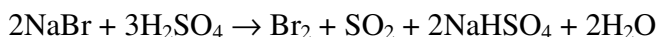
Úloha 6.9



alebo:

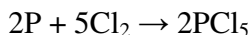
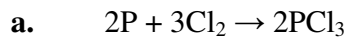


Kyselina sírová je silné oxidačné činidlo a oxiduje jodidový alebo bromidový anión. Oxidáciou vznikajú jód alebo bróm.



7. Prvky VII. hlavnej podskupiny, fluór, chlór, bróm, jód a ich zlúčeniny.

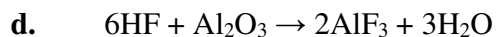
Úloha 7.1



b. Prípravu zmesi s čo najvyšším obsahom PCl_5 je možné dosiahnuť tak, že v zmesi východiskových látok sa zvýši podiel látkových množstiev chlóru a fosforu v prospech chlóru.



$[\text{PCl}_4]^+$ tetraéder, $[\text{PCl}_6]^-$ oktaéder



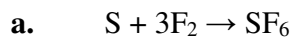
f. $n(\text{AlCl}_3) = m(\text{AlCl}_3) / M(\text{AlCl}_3) = 10 \text{ g} / 133,34 \text{ g mol}^{-1} = 0,075 \text{ mol}$

$$n(\text{Al}_2\text{O}_3) = n(\text{AlCl}_3) / 2$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = n(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101,96 \text{ g mol}^{-1} \times 0,075 \text{ mol} / 2 = 3,82 \text{ g}$$

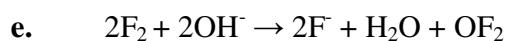
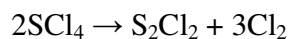
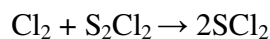
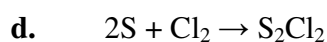
Na prípravu 10 g chloridu hlinitého je potrebných 3,82 g oxidu hlinitého.

Úloha 7.2

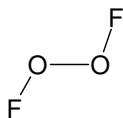


b. $\text{SF}_2, \text{SF}_4, \text{S}_2\text{F}_2, \text{S}_2\text{F}_{10}$ a ďalšie.

c. Tvar molekuly fluoridu sírového je pravidelný oktaéder. (Dipólový moment molekuly je nulový.)



f. Tvar molekuly O_2F_2 :



g. Zlúčeniny chlóru a kyslíka nie sú podobné zlúčeninám fluóru a kyslíka, pretože v zlúčeninách chlóru a kyslíka je kyslík elektronegatívnejším prvkom. Binárne zlúčeniny chlóru a kyslíka sú oxidy chlóru. V prípade zlúčenín fluóru s kyslíkom ide o fluoridy a elektronegatívnejším prvkom je fluór.

Úloha 7.3

a. Molekulová hmotnosť chlóru je vyššia ako molekulové hmotnosti zložiek vzduchu (dusík, kyslík, voda, atď) a tým aj mólová hmotnosť chlóru je vyššia ako priemerná mólová hmotnosť vzduchu. Z uvedeného vyplýva, že hustota chlóru je vyššia ako hustota vzduchu.

- b.** $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HCl}(\text{aq}) + \text{HClO}(\text{aq})$
- c.** HClO je nestabilná látka, ktorá sa rozkladá pričom vzniká atomárna, reaktívna forma kyslíka.
- d.** HCl je silná a HClO je slabá kyselina. Rovnováhu v prospech vzniku reakčných produktov je možno posunúť prítomnosťou zásady.

Úloha 7.4

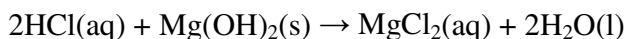
- a.** $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{NaHSO}_4$
- b.** Oxidáciou Cl^- oxidom manganičitým vzniká plynný chlór.
- c.** HCl. Medzi atómami vodíka a chlóru je jednoduchá polárna kovalentná väzba.
- d.** Vodný roztok HCl tvoria hydratované ióny H_3O^+ a Cl^- , ktoré vznikajú vzhľadom na skutočnosť, že HCl je veľmi silná kyselina. Molekuly HCl sa vo vodnom roztoku prakticky nenachádzajú.

Úloha 7.5

- a.** Cl_2, NaCl
Kuchynskú soľ tvorí chlorid sodný.
- b.** Cl_2 : kovalentná nepolárna, jednoduchá väzba medzi atómami chlóru.
 NaCl : iónová väzba medzi iónmi Na^+ a Cl^-
- c.** Cl : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$
 Cl^- : $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$
- d.** $2\text{Na}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NaCl}(\text{s})$

Úloha 7.6

- a.** $3\text{HCl}(\text{aq}) + \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightarrow \text{AlCl}_3(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$



b. HClO_4 - kyselina chloristá,

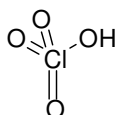
HClO_2 - kyselina chlorečná,

HClO_3 - kyselina chloritá

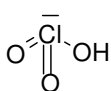
HClO - kyselina chlórna

c. V uvedenom poradí (HClO_4 , HClO_3 , HClO_2 , HClO) sila kyselín významne klesá. Silu kyselín podporuje prítomnosť atómov kyslíka, ktoré vzhľadom na vyššiu elektronegativitu odčerpávajú z atómu chlóru elektróny. Vznikajúci čiastkový kladný náboj na atóme chlóru rastie s počtom atómov kyslíka (rastúci od kyseliny chlórnej po kyselinu chloristú) a destabilizuje väzbu O-H.

d.



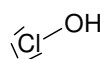
tetraéder



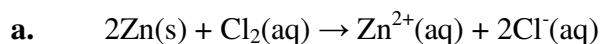
trojboká pyramída



lomená štruktúra



Úloha 7.7

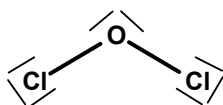


b. Vyplýva to z hodnôt štandardných redukčných potenciálov a postavenia medi a zinku v elektrochemickom rade napätia prvkov. Skutočnosť že zinok je neušľachtilý kov (záporná hodnota štandardného redukčného potenciálu Zn^{2+}/Zn) a meď je ušľachtilý kov (kladná hodnota štandardného redukčného potenciálu Cu^{2+}/Cu) znamenajú prednostnú oxidáciu zinku.

c. Nevhodnosť odstraňovania chlóru týmto spôsobom z pitnej vody vyplýva zo skutočnosti, že ako dôsledok chemickej oxidácie zinku sa do vody uvoľňujú zinočnaté katióny.

Úloha 7.8

a. Štruktúrny vzorec molekuly oxidu chlórneho:



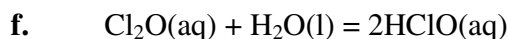
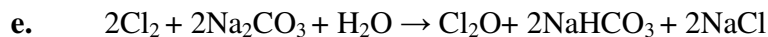
b. Molekula oxidu chlórneho sa podobá z uvedených zlúčenín najviac na molekulu vody. Podobne aj molekula vody tvorí nelineárnu molekulovú štruktúru a jednoduché väzby medzi atómom vodíka a kyslíka.

c. Väzba Cl-O v oxide chloričitom má character násobnej väzby.

d. Oxid Súčet valenčných elektrónov



Molekula oxidu chloričitého je paramagnetická, pretože má nepárny počet súčtu valenčných elektrónov.



g. $K_c = [\text{HClO}]^2 / [\text{Cl}_2\text{O}]$

h. $n = \frac{m}{M} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \text{ g}}{86,91 \text{ mol g}^{-1}} = 2,301 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$$[\text{Cl}_2\text{O}] = \frac{n}{V} = 2,301 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

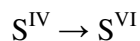
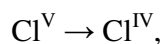
$$[\text{HClO}] = \sqrt{[\text{Cl}_2\text{O}] \cdot K_c} = \sqrt{3,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \cdot 2,301 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$[\text{HClO}] = 9,083 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Koncentrácia kyseliny chlórnej v roztoku je $9,083 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

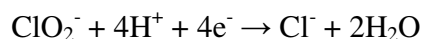
Úloha 7.9

a. Zmeny oxidačných čísiel prvkov počas redukcie chlorečnanu sodného oxidom siričitým:

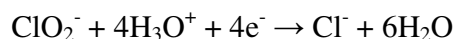


b. $2 \text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + 2\text{NaHSO}_4$

c. $\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_2^-$



alebo:



d. Disproporcionácia je oxidačno-redukčná reakcia, pri ktorej jedna látka podlieha zároveň oxidácii aj redukcii (respektíve reaguje za vzniku dvoch produktov, oxidácie aj redukcie).

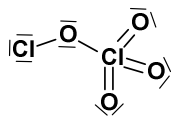
e. $2\text{ClO}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_3^- + \text{ClO}_2^-$

Úloha 7.10

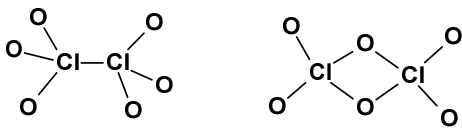
a. ClO_2 má nepárny počet sumy valenčných elektrónov. Je paramagnetický a radikál ClO_2 má jeden nespárený elektrón. Radikály sú relatívne nestabilné a snahou nespárených elektrónov spárovať sa môže vznikáť dimér.

Iným spôsobom stabilizácie reaktívnej molekuly ClO_2 je strata nespáreného elektrónu, pričom vzniká kation ClO_2^+ .

b. Molekula A:



c. Štruktúrne vzorce molekúl predpokladaných izomérov Cl_2O_6 .



d. Katión $[\text{ClO}_2]^+$ tvorí útvar podobne ako oxid chloričitý s konštitúciou: O-Cl-O. Tvar iónu je nelineárny, čo spôsobuje voľný elektrónový pár na atóme chlóru.

Anión $[\text{ClO}_4]^-$ má tvar tetraédra.

e. Ako je uvedené v predchádzajúcej úlohe, tuhá fáza Cl_2O_6 je tvorená iónmi $[\text{ClO}_2]^+[\text{ClO}_4]^-$. Medzi iónmi sú pomerne silné iónové väzby, čo sa odzrkadlí aj v sile kryštálovej mriežky. Pevné skupenstvo Cl_2O_7 je tvorené molekulami, medzi ktorými sú relatívne slabšie van der Waalsove väzby. Slabšie van der Waalsove väzby sa prejavajú v nižšej energii kryštálovej mriežky, čo sa odzrkadlí v podstatne nižšej teplote topenia Cl_2O_7 .

Výber z literatury:

G.I. Brown: Úvod do anorganické chemie. SNTL, Praha, 1982.

F.A. Cotton, G. Wilkinson: Anorganická chemie. Academia, Praha, 1973.

J. Gažo a kolektív: Všeobecná a anorganická chémia. Alfa, Bratislava, 1972.

R. B. Heslop, K. Jones: Anorganická chemie. SNTL, Praha, 1982.

J. Krätšmár-Šmogrovič a kolektív: Všeobecná a anorganická chémia. Osveta, 2007.

H. Remy: Anorganická chemie, I. Díl. SNTL– Nakladatelství technické literatury, Praha, 1971.

H. Remy: Anorganická chemie II. Díl, SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1971.

J. Sedláček a kolektív: Příklady z obecné chemie. Karolinum, 2009.

J. Šima a kolektív: Anorganická chémia. STU, 2011.

V. Šrámek: Chemie obecná a anorganická. Nakladatelství Olomouc, Olomouc, 2005.