

DISKUSE

NIEKOĽKO DISKUSNÝCH
PRIPOMIENOK

JOZEF TATIERSKY

*Katedra anorganickej chémie, Prírodovedecká fakulta
Univerzity Komenského, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4*

tatiersky@fns.uniba.sk

Podobne ako Pavel Pitter¹, aj ja som si so záujmom prečítal článok Evy Julákovovej „Rovnice, jednotky a veličiny – jak s nimi?“². Popri nesporných kladoch článku považujem za vhodné upozorniť na niektoré nepresnosti.

1. Objemový zlomok a objemová koncentrácia

Terminológia v oblasti veličín vyjadrujúcich zloženie roztokov prekonala v druhej polovici 20. storočia veľké zmeny^{3–10} vďaka činnosti IUPAC (cit.^{11,12}) aj Medzinárodnej organizácie pre štandardizáciu v Ženeve (ISO)¹³.

Pomerne živá diskusia^{14–20} o takejto, na prvý pohľad nezaujímavej téme, svedčí o tom, že terminológia veličín vyjadrujúcich zloženie roztokov nie je dostatočne ustálená a všeobecne akceptovaná – a to aj napriek veľkému úsiliu spomínaných kompetentných ustanovizní. Stačí si prezrieť učebnice a príručky chemického charakteru vydané v posledných rokoch, či niektoré informačné letáky o liekoch...

V súvislosti s uvedeným článkom môžem konštatovať, že medzi chronicky problematické veličiny patrí **objemový zlomok** (so značkou φ). Autorka totiž v článku tvrdí: „...koncentrace objemová (jednotka $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$ – jelikož po vykrátení je vlastne bezrozměrná, je identická s objemovým zlomkem φ , ...)“

Podobný problém sa pred časom vyskytol aj v článku Evy Holečkovéj:

„Koncentrace složky ... je definována jako podíl množství složky a objemu směsi. ... Jestliže vyjádříme množství látky B objemem, získáme vztah pro objemovou koncentraci. Používanějším pojmem je objemový zlomek: $\varphi_B = V_B/V$ Objemový zlomek se uvádí buď s jednotkou „jedna“ ... nebo v procentech. ... Pro malé hodnoty objemových zlomků se mohou používat jednotky objemu“ (cit.¹⁸).

Ťažkosť spočíva v často používannej nesprávnej definícii: „objemový zlomok je podiel objemu látky a objemu roztoku“. Správna definícia totiž znie: objemový zlomok je podiel objemu zložky zmesi a súčtu objemov všetkých zložiek pred zmiešaním¹⁰, v matematickom vyjadrení²¹:

$$\varphi_B = V_B / \sum_i (V_i)$$

Norma⁹ definuje túto veličinu odlišne – pomocou molových zlomkov a molárných objemov čistých látok pri danej teplote a tlaku, ktoré sú rovnaké pre všetky zložky, no matematickou úpravou dospejeme k rovnakému vzťahu, ako vyplýva z definície IUPAC. Hodnotu objemového

zlomku môžeme v súlade s normou⁸ vyjadriť rozličným spôsobom, napr. $\varphi_B = 0,75 = 75 \% = 75 \text{ mL/dL} = 0,75 \text{ cm}^3/\text{cm}^3 = 750 \text{ cm}^3/\text{dm}^3 = 750 \mu\text{L/mL}$...

Definícia IUPAC zodpovedá všeobecnej definícii zlomkov: zlomky sú dané pomerom veličín toho istého druhu, pričom veličina v čitateli sa týka jednej zložky zmesi a v menovateli je súčet týchto veličín pre všetky zložky zmesi¹⁰. Pri hmotnostnom zlomku môžeme menovateľ v matematickej definícii nahradiť hmotnosťou zmesi, keďže súčet hmotností všetkých zložiek zmesi je hmotnosť zmesi (roztoku). Objem roztoku sa však zvyčajne líši od súčtu objemov východiskových látok, preto v prípade objemového zlomku nie je možné menovateľ nahradiť objemom roztoku, ako správne poznamenal František Zemánek²⁰.

Nesprávna definícia objemového zlomku a celý chaos okolo tejto veličiny súvisí pravdepodobne (aspoň na Slovensku) s legislatívou týkajúcou sa liehu. Napríklad zákon²² definuje „koncentráciu“ liehu takto:

„Na účely tohto zákona sa rozumie ... koncentráciou liehu:

1. hmotnostné percento určené pomerom hmotnosti 100-percentného etylalkoholu, ktorý sa nachádza vo výrobku, k celkovej hmotnosti tohto výrobku násobeným číslom 100,
2. objemové percento určené pomerom objemu 100-percentného etylalkoholu, ktorý sa nachádza vo výrobku pri teplote 20 °C, k celkovému objemu tohto výrobku násobeným číslom 100.“

Netreba azda diskutovať o tom, že ide o archaickú terminológiu spred viac ako 30 rokov, hoci je v liehovarníctve stále bežná. Pojmy „objemové percento“, „hmotnostné percento“ sú anachronizmy, ktoré môžeme považovať za označenie spôsobu vyjadrenia hodnoty objemového, resp. hmotnostného zlomku. Často sa však tieto zastarané pojmy nesprávne dokonca považujú za samostatné veličiny; na túto tému odporúčam vynikajúcu štúdiu Alexandra Schütza.²³ Pojem „koncentrácia“ má vďaka terminologickej práci ISO a IUPAC špeciálny (aj keď nie jedinečný) význam a nemožno ho použiť ako všeobecný pojem zahŕňajúci ktorúkoľvek veličinu vyjadrujúcu zloženie roztoku^{8,10}.

Veličina **objemová koncentrácia** je síce okrajovo zachytená v terminologickom kompendiu IUPAC (cit.¹⁰), doteraz však nemá normou ISO pridelenú značku; spravidla sa označuje symbolom σ (cit.²⁴). Analogicky, ako ostatné koncentrácie, sa objemová koncentrácia definuje ako podiel objemu rozpustenej látky B a objemu roztoku pri danej teplote a tlaku:

$$\sigma_B = V_B / V_R$$

Definícia objemovej koncentrácie teda zodpovedá často používanej nesprávnej definícii objemového zlomku. Tvrdenie iného legislatívneho dokumentu je preto z hľadiska uvedenej definície korektné:

„Objemová koncentrácia etanolu vo vode je pomer objemu etanolu obsiahnutého v roztoku k celkovému objemu roztoku pri 20 °C“ (cit.²⁵).

To však už nemožno povedať o skutočnosti, keď ten

istý právny predpis odporúča na vyjadrovanie takto definovanej veličiny používať značku % obj. Treba sa totiž zamyslieť nad tým, či možno objemovú koncentráciu uvádzať v percentách, aj keď v čitateli aj menovateli definičného vzťahu je objem.

Ako príklad použijeme roztok, ktorý vznikol zmiešaním 20,00 g etanolu a 80,00 g vody. Pri 20 °C je hustota etanolu 0,7893 g cm⁻³, hustota vody 0,9982 g cm⁻³ a hustota vzniknutého roztoku 0,9687 g cm⁻³. Objemový zlomok etanolu v roztoku bude:

$$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 25,34 \text{ cm}^3 / (25,34 \text{ cm}^3 + 80,14 \text{ cm}^3) = 25,34 / 105,48 = 0,2402 = 24,02 \%$$

Objemová koncentrácia etanolu bude mať hodnotu:

$$\sigma(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 25,34 \text{ cm}^3 / (103,23 \text{ cm}^3) = 0,2455 \text{ cm}^3/\text{cm}^3 = 0,2455$$

Ak by sme hodnotu objemovej koncentrácie vyjadrili v percentách (24,55 %), znamenalo by to, že 100,00 cm³ tohto roztoku obsahuje 24,55 cm³ etanolu, čo je pravda. No zároveň by to znamenalo, že zvyšok (75,45 %) musí byť voda, teda 75,45 cm³. To však už nie je pravda; v skutočnosti je tam 77,66 cm³ vody. Vyjadrením v percentách by sme sa dopustili hrubej fyzikálnej chyby. Správnym vyjadrením hodnoty objemovej koncentrácie sú preto napríklad formy: 0,2455 cm³/cm³ alebo 245,5 cm³/dm³ alebo 24,55 mL/dL.

Výrazný rozdiel medzi správne a nesprávne definovaným objemovým zlomkom (resp. objemovou koncentraciou) sa prejaví až pri vyjadrovaní zloženia roztokov plynov v kvapalinách: napríklad pri vodnom roztoku amoniaku vzniknutom z 10,00 g amoniaku a 90,00 g vody. Správne definovaný objemový zlomok amoniaku bude mať pri 20 °C hodnotu 99,50 %, nesprávne definovaný objemový zlomok 160,5 = 16 050 % (!)¹⁷, objemová koncentrácia amoniaku však bude mať hodnotu 160,5 dm³/dm³.

Objemový zlomok a objemová koncentrácia teda nie sú identické veličiny ($\varphi_B \neq \sigma_B$) a objemovú koncentráciu z dôvodu fyzikálnej správnosti nie je správne vyjadrovať v percentách.

Som presvedčený, že prechod legislatívy na správnu definíciu a fyzikálnu jednotku buď objemového zlomku alebo objemovej koncentrácie alebo náležité použitie inej veličiny by určite neznamenal krach nášho liehovarníctva.

2. Hmotnostná koncentrácia

Autorka v článku z neznámych dôvodov odporúča používať na označovanie hmotnostnej koncentrácie značku c_B , ktorá však nepatrí medzi odporúčané značky ISO ani IUPAC. Vo svojej reakcii na to upozornil Pavel Pitter a uviedol, že na označovanie hmotnostnej koncentrácie treba podľa normy používať značku ρ (cit.¹). Som však presvedčený, že jeho zdôvodnenie je nesprávne:

„...má stejný rozměr a tudíž stejnou značku jako hustota...“

Veličiny s rovnakou fyzikálnou jednotkou nemusia mať rovnakú značku. Z dôvodu všeobecnej zrozumiteľnosti meraní je počet fyzikálnych jednotiek limitovaný (SI). Počet veličín je však prakticky neobmedzený: hmotnosť

jablák, hrušiek, lietadla, lode, človeka... Preto majú často aj veličiny s tou istou fyzikálnou jednotkou rôzne názvy aj symboly; predovšetkým vtedy, ak sú rozlične definované, napr.: látkové množstvo (n , jednotka mol), rozsah reakcie (ξ , jednotka mol), nábojové číslo iónu (z , jednotka 1), disociačný zlomok (α , jednotka 1), tlak (p , jednotka Pa), osmotický tlak (Π , jednotka Pa), reakčná Gibbsova energia ($\Delta_r G$, jednotka J mol⁻¹), reakčná entalpia ($\Delta_r H$, jednotka J mol⁻¹).

Práve z dôvodu možnosti zámieny a nejasností začala IUPAC odporúčať na označovanie hmotnostnej koncentrácie popri značke ρ aj značku γ (cit.^{10,21}). Rovnica na prepočet hmotnostného zlomku na hmotnostnú koncentráciu by bola pri použití značky ρ pre hmotnostnú koncentráciu dosť nezrozumiteľná, keďže v rovnici vystupuje aj hustota roztoku. Značka γ takýto problém nerobí:

$$\gamma_B = w_B \cdot \rho_R$$

Zároveň nemôžem súhlasiť s tvrdením autorky:

„...koncentrace hmotnostní ... používá se spíše výjimečně“ (cit.²).

To platí azda len pre základné, stredné a do istej miery aj pre vysoké školy. V praxi je hmotnostná koncentrácia často používaná, hoci si to neuvedomujeme: napríklad vo forme hmotnostnej koncentrácie sa vyjadruje obsah iónov v každej minerálke (Ca²⁺ 56,2 mg L⁻¹), obsah škodlivín v ovzduší a vode (SO₂ 130 µg m⁻³, NO₃⁻ 130 mg L⁻¹), obsah hemoglobínu v krvi (130 g L⁻¹) a iné parametre analýzy.

3. Koncentrácia látkového množstva

Autorka článku konštatovala, že používanie značky M je veľmi bežný spôsob vyjadrovania koncentrácie látkového množstva a zároveň vyhlásila za jediné správne jej písanie vo forme 0,1M-HCl (cit.²). K tomu sa žiada dodať niekoľko slov.

Značka M- (alebo M ako vyjadrenie tzv. „molárnej“ koncentrácie, „molarity“ namiesto jednotky mol L⁻¹) je azda najstarším zachovaným symbolom z archeologickej minulosti vyjadrovania zloženia roztokov. Nájdeme ju napríklad v zásadách zohľadňujúcich návrhy IUPAC z roku 1953 spolu s ostatnými, menej úspešnými „spoločníkmi“: molálnou (m-), normálnou (N-) a formálnou (F-) koncentraciou³. Faktom je, že už v roku 1969 IUPAC navrhla postupne obmedzovať jej používanie⁵.

Značka M patrí nepochybne k laboratórnemu žargónu, ktorý je však pre svoju stručnosť a zrozumiteľnosť (v odbornej verejnosti) tak vžitý, že sa dodnes používa aj vo vedeckých publikáciách. Normy ISO ju vôbec nespomínajú. V poznámke č. 15 k tabuľke v časti 2.10 Zelenej knihy IUPAC sa však dočítame:

„... Units commonly used for amount concentration are mol L⁻¹ (or mol dm⁻³), mmol L⁻¹, µmol L⁻¹ etc., often denoted M, mM, µM etc. (pronounced molar, millimolar, micromolar)“ (cit.²¹).

A v Zlatej knihe IUPAC sa pri koncentrácii látkového množstva uvádza:

„...The common unit is mole per cubic decimetre (mol dm⁻³) or mole per litre (mol L⁻¹) sometimes denoted by M“ (cit.¹⁰).

Z toho vyplýva, že na taký spôsob zápisu, ako odporúča autorka článku² nejstevuje nijaká platná medzinárod-

ná dohoda, odporúčanie ani norma (na ktoré sa autorka často odvoláva). Navyše je používanie tejto značky veľmi rôznorodé (napr. aj $K = 0,88 \text{ M}^{-1}$, $\varepsilon = 300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Preto všetky tvrdenia typu správne/nesprávne v tejto oblasti sú príliš odvážne.

Súhlasím s názorom Pavla Pittera, že používanie značky M je nevhodné^{1,14,15}. Zároveň si však myslím, že nemožno ignorovať množstvo vedeckých prác používajúcich túto značku.

4. Symboly konštant a premenných

Sadzbá značiek konštant, veličín, premenných, jednotiek, používanie interpunkcie a ďalšie pikantérie sú aj pre dlhodobu publikačne aktívnych ľudí často španielskou dedinou. Autorka² si totiž zdánlivo protirečí:

„Podobne sa píše vždy stojaté i symbol Ludolfova čísla π , Eulerova čísla e ... a ďalších – jsou to konstanty, nikoliv proměnné.“

Zároveň však o dve strany ďalej píše:

„...tento počet udává Avogadrova konstanta N_A (... N_A má jednotu mol^{-1}).“

V prípade Ludolfovoho čísla máme použiť stojaté písmo (π), lebo ide o konštantu. V prípade Avogadrovej konštanty (N_A) však autorka symbol píše kurzívou. Žiada sa preto dodať, že stojaté písmo sa používa pre symboly matematických konštant (π , e , i); fyzikálne konštanty sa píše kurzívou (R , N_A , F ...)²¹.

5. Záver

Nemôžeme tvrdiť, že v oblasti terminológie veličín vyjadrujúcich zloženie roztokov bol dosiahnutý vrchol dokonalosti. Pojmy sú väčšinou definované dostatočne jasne, hoci niektoré z nich majú odlišný význam v laickom jazykovom prejave a v odbornej komunikácii. Stáva sa tiež, že nový obsah niektorých pojmov je pre odbornú verejnosť nezrozumiteľný, „ťažšie stráviteľný“ alebo ho nepokladá za dôležitý, a tak z rozličných príčin radšej zostáva pri starých „osvedčených“ pojmoch. Sú však aj pojmy, ktoré ešte čakajú na jasné postulovanie tiež v normách ISO (napr. objemová koncentrácia).

Riešenie terminologických problémov je prekvapujúco aj otázkou autority. Argument na to, čo sa smie a nesmie v oblasti terminológie, nemôžeme hľadať v učebniciach alebo v článkoch – tie sú totiž vždy názorom ich autora – a týka sa to aj tohto článku.

Jedným z možných riešení problému terminológie by bola reflexia praxe, ktorá však niekedy zachádza do absurdností (z matematicko-fyzikálneho hľadiska) ako je to napríklad v prípade zápisu 2 % (w/v) alebo je zrozumiteľná len pre úzky okruh odborníkov. Druhým východiskom je široká odborná diskusia a rešpektovanie dosiahnutých dohôd (ISO, IUPAC), no zároveň je nutná sústavná prípravenosť na zmenu k lepšiemu.

Novinkám v terminológii alebo v pravidlách technického spracovania textov sa teda určite nevyhneme. Ich prijatie a používanie závisí od našej flexibility.

LITERATÚRA

1. Pitter P.: Chem. Listy 99, 528 (2005).
2. Juláková E.: Chem. Listy 99, 250 (2005).
3. Fyzikálně-chemická sekce názvoslovné komise: Chem. Listy 47, 1722 (1953).
4. IUPAC: J. Am. Chem. Soc. 82, 5517 (1960).
5. IUPAC (v českej verzii): Chem. Listy 64, 897 (1970).
6. Dvořák J., Slaviček E.: Chem. Listy 64, 933 (1970).
7. ČSN 01 1307: *Veličiny a jednotky ve fyzikální chemii*. ÚNM, Praha 1984.
8. STN ISO 31-0: *Veličiny a jednotky. 0. část: Všeobecné zásady*. ÚNMS SR, Bratislava 1997 (resp. jej český ekvivalent ČSN ISO 31-0).
9. STN ISO 31-8: *Veličiny a jednotky. 8. část: Fyzikální chemia a molekulová fyzika*. ÚNMS SR, Bratislava 1997 (resp. jej český ekvivalent ČSN ISO 31-8).
10. Zlatá kniha IUPAC – *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Gold Book) (URL: <http://www.chemsoc.org/chembytes/goldbook/index.htm>, stiahnuté 31. júla 2006.). V tlačenej podobe bolo kompendium vydané v roku 1997 (Blackwell Science).
11. URL: http://www.iupac.org/dhtml_home.html, stiahnuté 31. júla 2006.
12. URL: <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/> (nomenklatúrna stránka), stiahnuté 31. júla 2006.
13. URL: <http://www.iso.org/iso/en/ISOOnline.frontpage>, stiahnuté 31. júla 2006.
14. Pitter P., Čapková A.: Chem. Listy 84, 1030 (1990).
15. Pitter P.: Chem. Listy 92, 682 (1998).
16. Tatiersky J.: Biológia, ekológia, chémia 5, 29 (1/2000).
17. Tatiersky J.: Biológia, ekológia, chémia 8, 20 (2/2003).
18. Holečková E.: Biologie, chemie, zeměpis 12, 131 (2003).
19. Maršák J., Pumpr V.: Biologie, chemie, zeměpis 12, 189 (2003).
20. Zemánek F.: Biologie, chemie, zeměpis 13, 35 (2004).
21. Zelená kniha IUPAC – IUPAC, Physical and Biophysical Chemistry Division: *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry* (URL: http://www.iupac.org/reports/provisional/abstract05/stohner_310306.html, 3. vydanie, provizórne odporúčania, stiahnuté 31. júla 2006).
22. § 2 ods. 2 písm. b) zákona č. 467/2002 Z. z. o výrobe a uvádzaní liehu na trh v znení neskorších zmien (http://jaspi.justice.gov.sk/jaspiw1/jaspiw_maxi_fr0.htm, stiahnuté 31. júla 2006).
23. Schütz A. v knihe: *Chemická ročenka 1979/1980*, s. 132–172. SNTL/ALFA, Praha/Bratislava 1979.
24. Cvitaš T.: Metrologia 33, 35 (1996).
25. Tretia časť (Alkoholometrické tabuľky) prílohy č. 16 vyhlášky č. 210/2000 Z. z. o meradlách a metrologickej kontrole v znení neskorších zmien (http://jaspi.justice.gov.sk/jaspiw1/jaspiw_maxi_fr0.htm, stiahnuté 31. júla 2006).