

Anorganická chemie

2. část

Stabilita sloučenin

Velká záporná hodnota slučovacího tepla (slučovací entalpie) = velká odolnost proti rozkladu na prvky.



slučovací teplo Al_2O_3 : $\Delta H_{298} / 2 = - 1675.7 \text{ kJ/mol}$

Stabilní:

Al_2O_3 : - 1675.7 kJ/mol

NaCl : - 411 kJ/mol

HF: - 271.1 kJ/mol

Nestabilní:

Cl_2O_7 : +75.73 kJ/mol

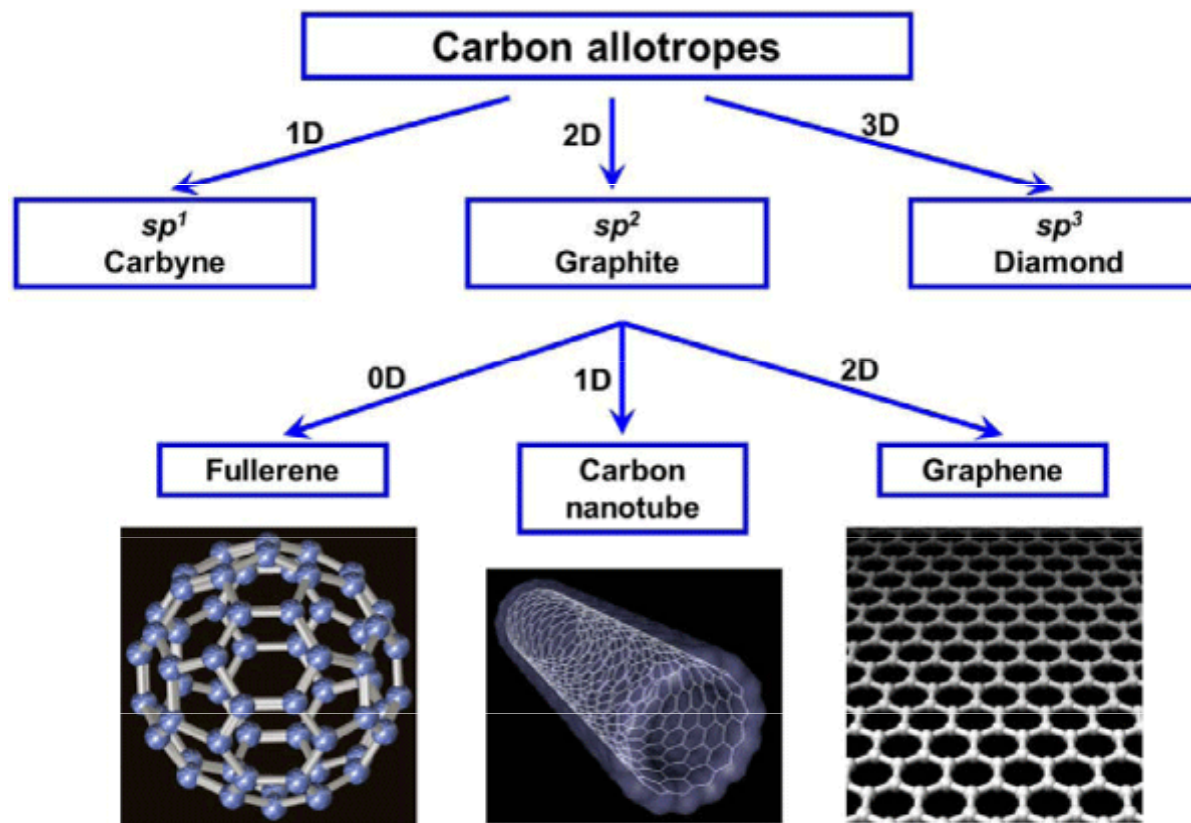
NCl_3 : + 230 kJ/mol

SnH_4 : +162.8 kJ/mol

Stálé sloučeniny lze rozložit elektrolyticky, nestálé se rozkládají při mírném zahřátí nebo za chladu, někdy explozivně.

Alotropické modifikace

Alotropie je vlastnost chemického prvku označující jeho schopnost vyskytovat se v několika různých strukturních formách, které mají výrazně odlišné fyzikální vlastnosti. Jednotlivé alotropické modifikace se liší typem krystalové soustavy, fyzikálními a mechanickými vlastnostmi.



Stabilita alotropických modifikací

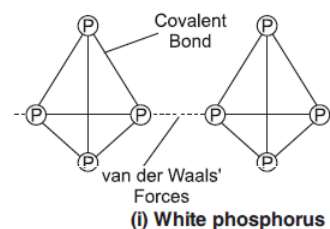
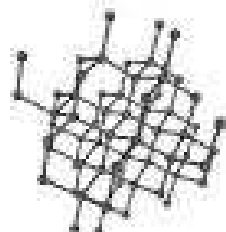
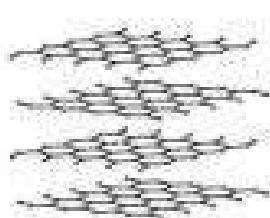
Stálé modifikaci je za standardních podmínek přiřazena nulová entalpie.

C (diamant) \rightarrow C (grafit)

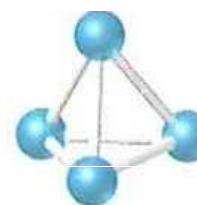
$$\Delta H_{298} = - 1883 \text{ kJ/mol}$$

P (bílý) \rightarrow P (červený)

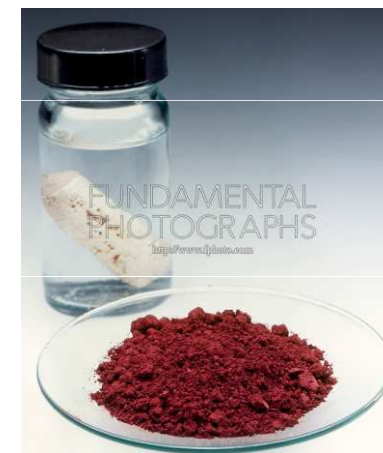
$$\Delta H_{298} = - 17,57 \text{ kJ/mol}$$



(i) White phosphorus



White phosphorus

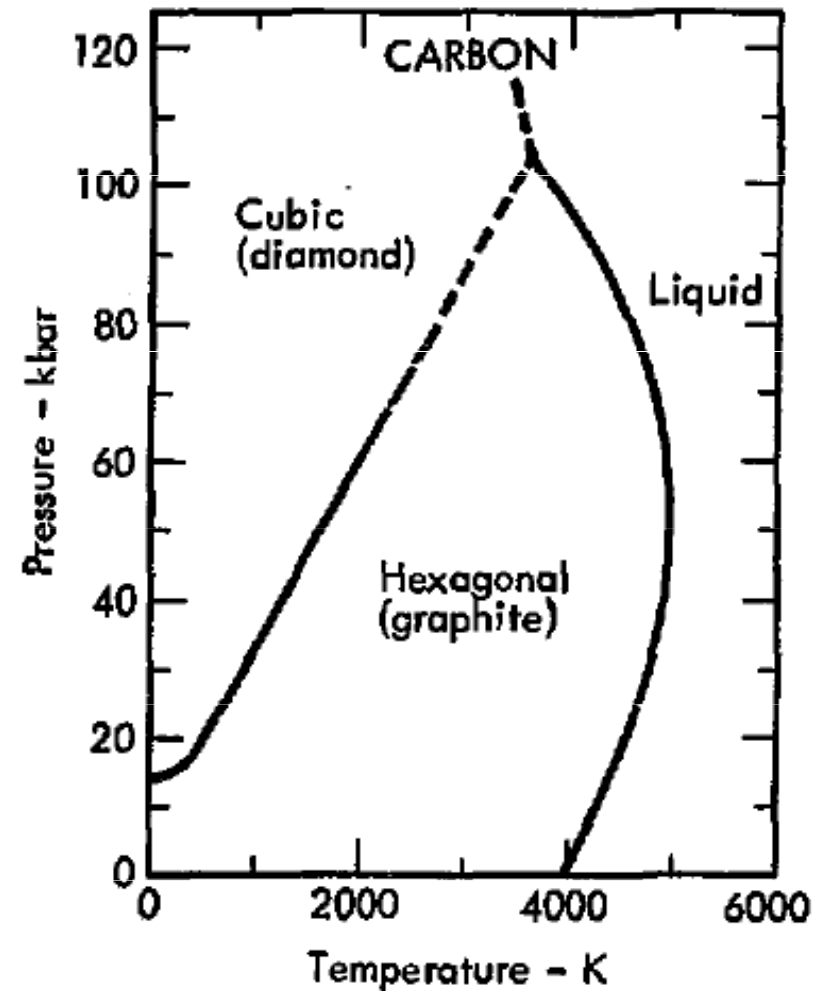
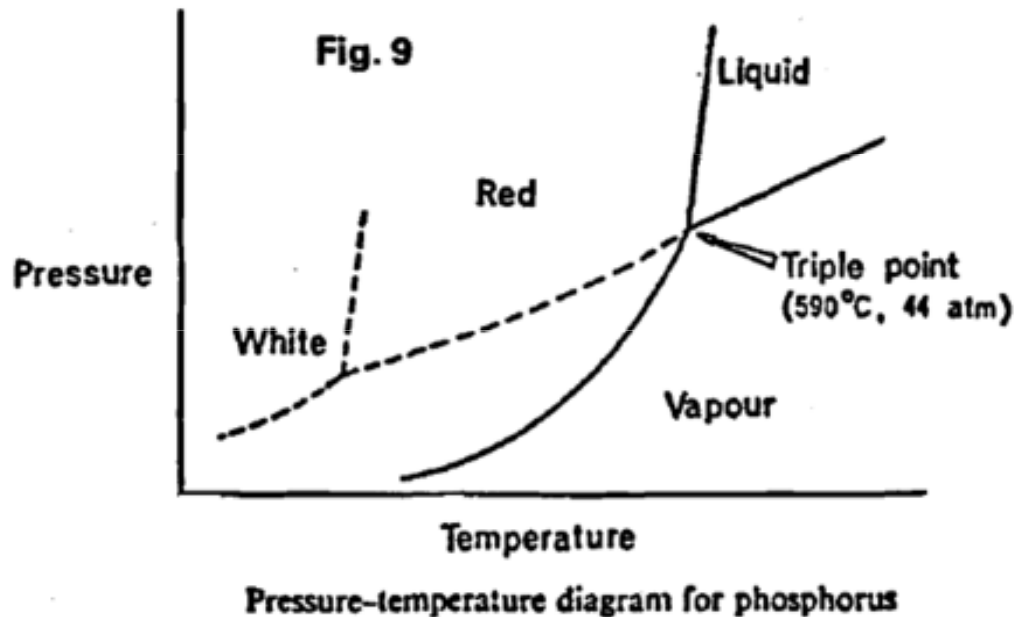


Red phosphorus

Přeměna diamantu na grafit může probíhat (termodynamická nestálost) , je však neměřitelně pomalá (kinetická stálost).

Fázový diagram

Rovnovážné stavy dané látky mezi různými skupenstvími a modifikacemi lze znázornit v tzv. fázovém diagramu.



Periodický zákon a periodická tabulka

Vlastnosti prvků jsou periodickou funkcí jejich protonových čísel.

Periodická soustava (tabulka) prvků = grafické vyjádření periodicity prvků
nejobvyklejší podoba = *dlouhá tabulka*

- rozdělena na 7 period
- prvek na počátku každé periody se vyznačuje tím, že v jeho atomu bylo zahájeno vytváření nové el. sféry
- každá perioda ukončena vzácným plynem

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period 1	1 H																	4 He
2	7 Li	9 Be											11 B	12 C	14 N	16 O	19 F	20 Ne
3	23 Na	24 Mg											27 Al	28 Si	31 P	32 S	35.5 Cl	40 Ar
4	39 K	40 Ca	45 Sc	48 Ti	51 V	52 Cr	55 Mn	56 Fe	59 Co	59 Ni	63.5 Cu	65 Zn	70 Ga	73 Ge	75 As	79 Se	80 Br	84 Kr
5	85 Rb	88 Sr	89 Y	91 Zr	93 Nb	96 Mo	98 Tc	101 Ru	103 Rh	106 Pd	108 Ag	112 Cd	115 In	119 Sn	122 Sb	128 Te	127 I	131 Xe
6	133 Cs	137 Ba	57-71	178 Hf	181 Ta	184 W	186 Re	190 Os	192 Ir	195 Pt	197 Au	201 Hg	204 Tl	207 Pb	209 Bi	209 Po	210 At	222 Rn
7	223 Fr	226 Ra	89-103	267 Rf	268 Db	271 Sg	270 Bh	269 Hs	278 Mt	281 Ds	281 Rg	285 Cn	286 Uut	289 Fl	289 Uup	293 Lv	294 Uus	294 Uuo

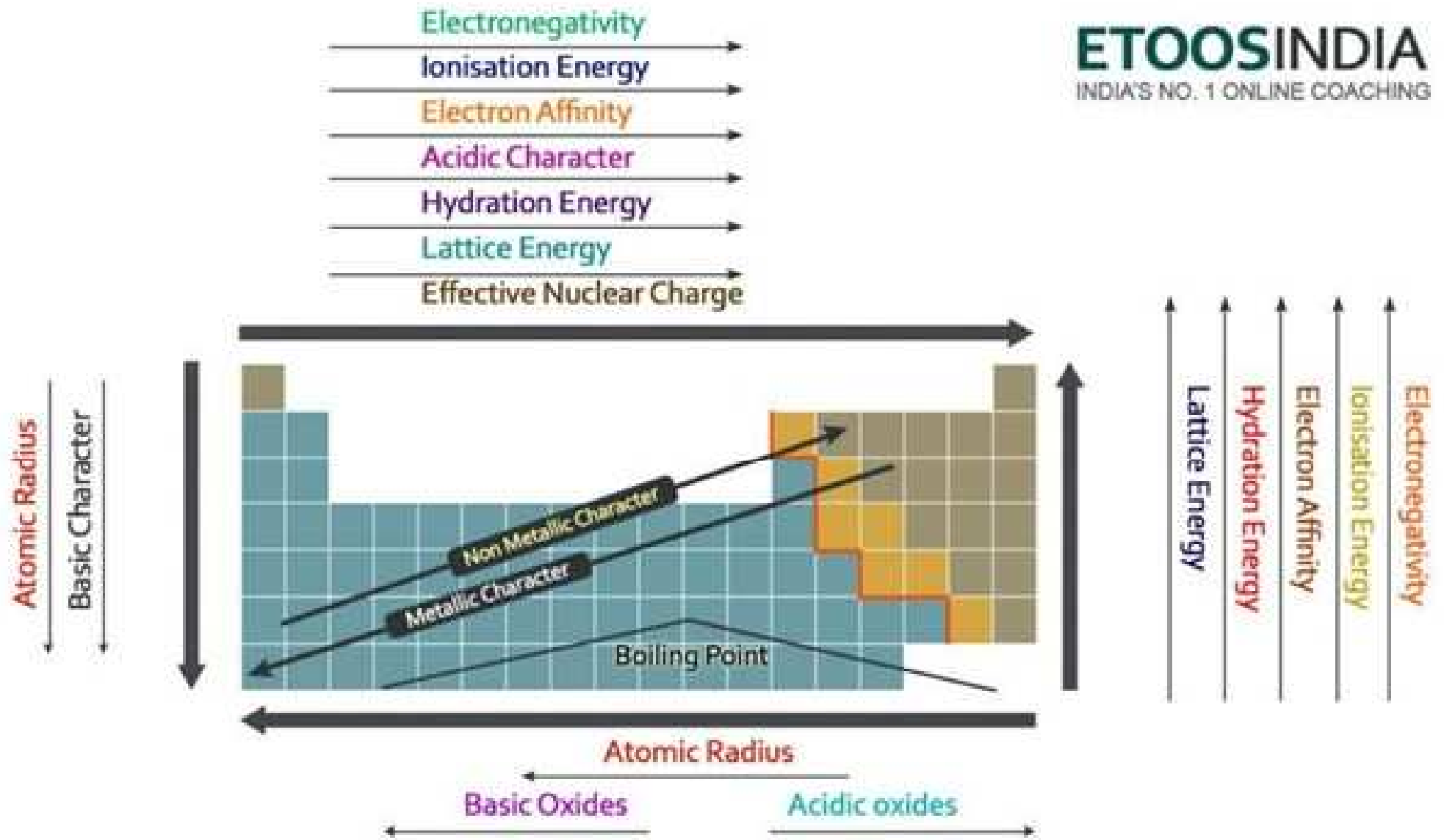
139 La	140 Ce	141 Pr	144 Nd	147 Pm	150 Sm	152 Eu	157 Gd	159 Tb	162 Dy	165 Ho	167 Er	169 Tm	173 Yb	175 Lu
227 Ac	232 Th	231 Pa	238 U	237 Np	244 Pu	243 Am	247 Cm	247 Bk	251 Cf	252 Es	257 Fm	258 Md	259 No	262 Lr

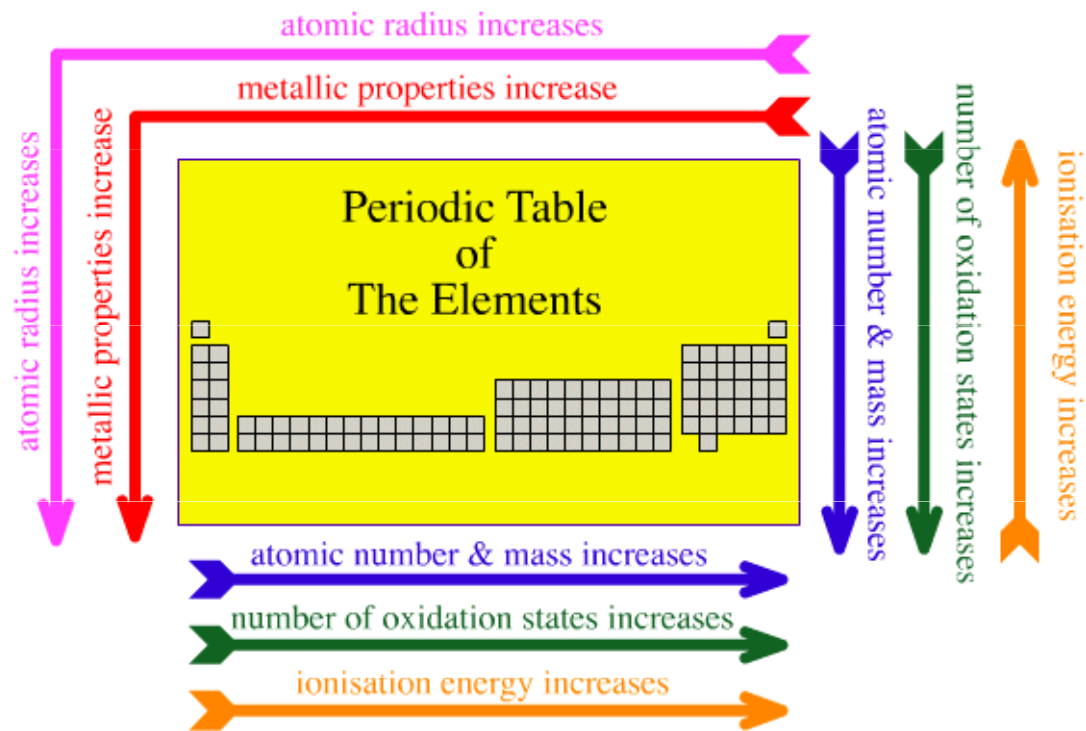
Periodic Table Key

X Synthetic Elements
X Liquids or melt at close

X Solids
X Gases

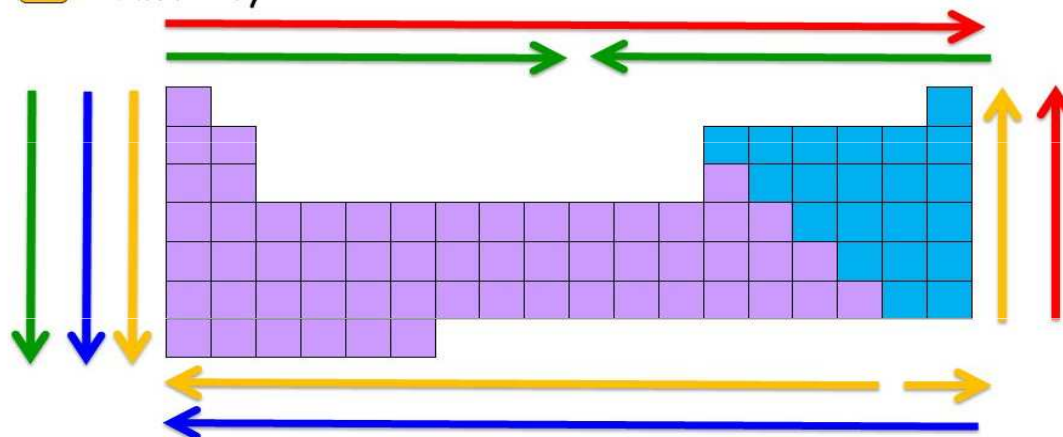
Alkali Metals Alkali Earth Metals Transition Metals Other Metals Metalloids Other Non Metals Halogens Noble Gases Lanthanides & Actinides





Periodic Trends: All Arrows point to increases

- Electronegativity, Ionization Energy, Electron Affinity
- Atomic Radius, Ionic Radius, Metallic Character
- Melting & Boiling Point
- Reactivity



Periodická soustava prvků

skupina	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
	I. A	II. A	III. B	IV. B	V. B	VI. B	VII. B	VIII. B			I. B	II. B	III. A	IV. A	V. A	VI. A	VII. A	VIII. A	
perioda	1																	2	
		1																	2
	2	3	4											5	6	7	8	9	10
	3	11	12											13	14	15	16	17	18
	4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112							

- vodík
- alkalické kovy
- kovy alkalických zemin
- kovy
- polokovy
- nekovy
- vzácné plyny

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

2. perioda- výjimečné postavení

Li - F, podstatné rozdíly ve srovnání s ostatními periodami nejvyšší IE, nejvyšší elektronegativitu, nejmenší velikost atomů, menší vazebné možnosti (pouze 4 orbitaly)

- uplatnění H-vazby u elektronegativnějších členů periody
- u prvků vyšších period uplatnění d-orbitalů, které zvyšují reaktivnost

Např. : $\text{CCl}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{nereaguje}$



Maximální vaznost prvků 2. periody je **4** na rozdíl od **6** prvků 3. periody ($[\text{SiF}_6]^{2-}$, PCl_6^- , SF_6)

U prvků 2. periody typická vazba p překrytím orbitalů p

- CO_2 , plynný monomer s 2 dvojnými vazbami s + p
- SiO_2 - trojrozměrná síť tetraedrů SiO_4 , krystal. látka

Sloučeniny s motivem Si=Si analogické alkenům nejsou známy

Odlišný charakter prvků: N_2 , trojná vazba x P_4 , jednoduché vazby

Diagonální analogie

mezi prvky 2. a 3. periody je obdoba v chemickém chování po diagonále

Li - Mg

Be - Al

B - Si

C - P

N - S

O - Cl

main group

	1	2	13	14	15
period 2	Li	Be	B	C	N
period 3	Na	Mg	Al	Si	P

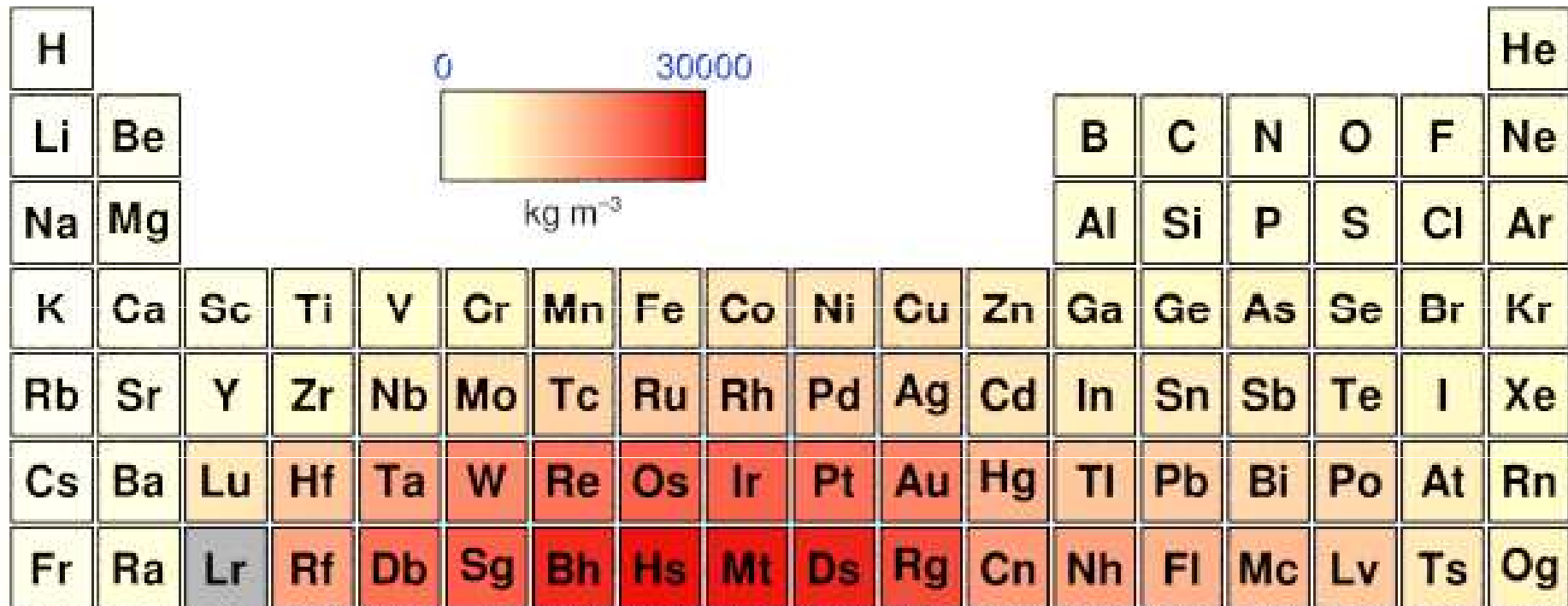
podobné elektronegativity, obdobná hustota náboje

Li - Mg: tvoří organokovové sloučeniny; chloridy jsou hygroskopické a rozpustné v pyridinu a alkoholu.

Be - Al: tepelná nestálost uhličitánů a hydroxidů

B - Si: tvoří monomerní těkavé, reaktivní, samozápalné hydridy, polovodiče, kyselinotvorné oxidy atd.

Hustota prvků v pevném stavu



La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No



Density of solid

www.webelements.com



Oxidačně-redukční potenciál

Redoxní potenciál (oxidačně-redukční potenciál, redox potenciál) = míra schopnosti redoxního systému převést jednoho z reakčních partnerů do oxidovaného stavu. Vyjadřuje redukční stav systému v milivoltech (napětí mezi standardní vodíkovou elektrodou a příslušným oxidačně-redukčním přechodem)

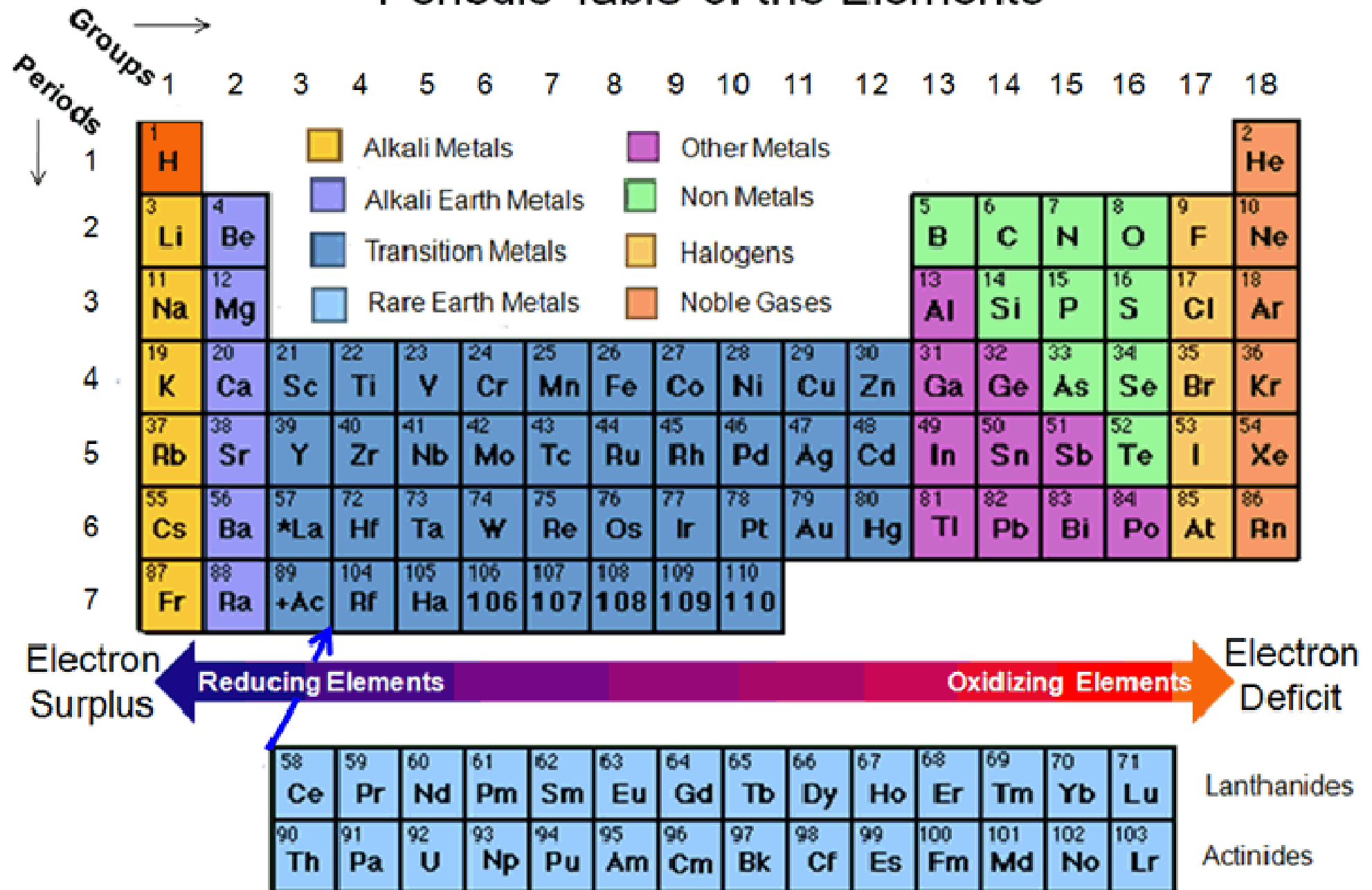
Čím více má činidlo $E > 0$, tím větším je oxidačním činidlem, čím má $E < 0$, tím je silnějším redukčním činidlem.

Čím má kov zápornější hodnotu redoxního potenciálu, tím má větší schopnost uvolňovat elektrony.

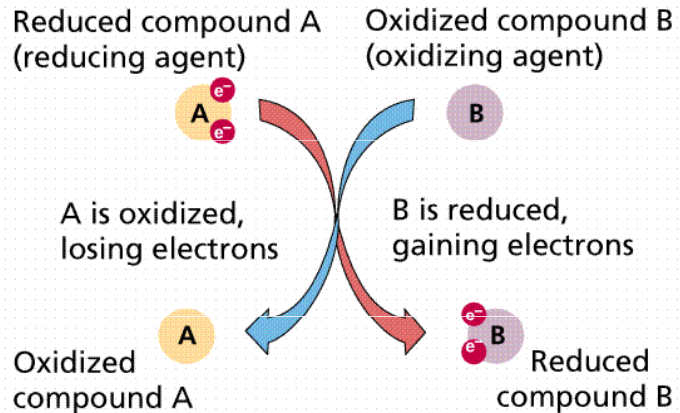
TABLE 17.1 Standard Reduction Potentials at 25 °C

	Reduction Half-Reaction	E° (V)		
Stronger oxidizing agent 	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	2.87	Weaker reducing agent 	
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78		
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51		
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36		
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33		
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23		
	$Br_2(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09		
	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80		
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77		
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70		
	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54		
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40		
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34		
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15		
	$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$	0		
	Weaker oxidizing agent			Stronger reducing agent
		$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$		-0.13
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	-0.26		
	$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	-0.40		
	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	-0.45		
	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	-0.76		
	$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83		
	$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	-1.66		
	$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	-2.37		
	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	-2.71		
	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	-3.04		

Periodic Table of the Elements



Oxidačně-reduční (redoxní) procesy



Donor elektronu a odpovídající acceptor elektronu tvoří redoxní konjugovaný pár.

Nernst-Petersova rovnice $ox + ne^- \rightleftharpoons red$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

$$E = E^f + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

25°C

E^0 – Standardní redoxní potenciál

E^f – Formální redoxní potenciál

R – Univerzální plynová konstanta
(8,314 J/K.mol)

F – Farradayova konstanta
(96485 C/mol)

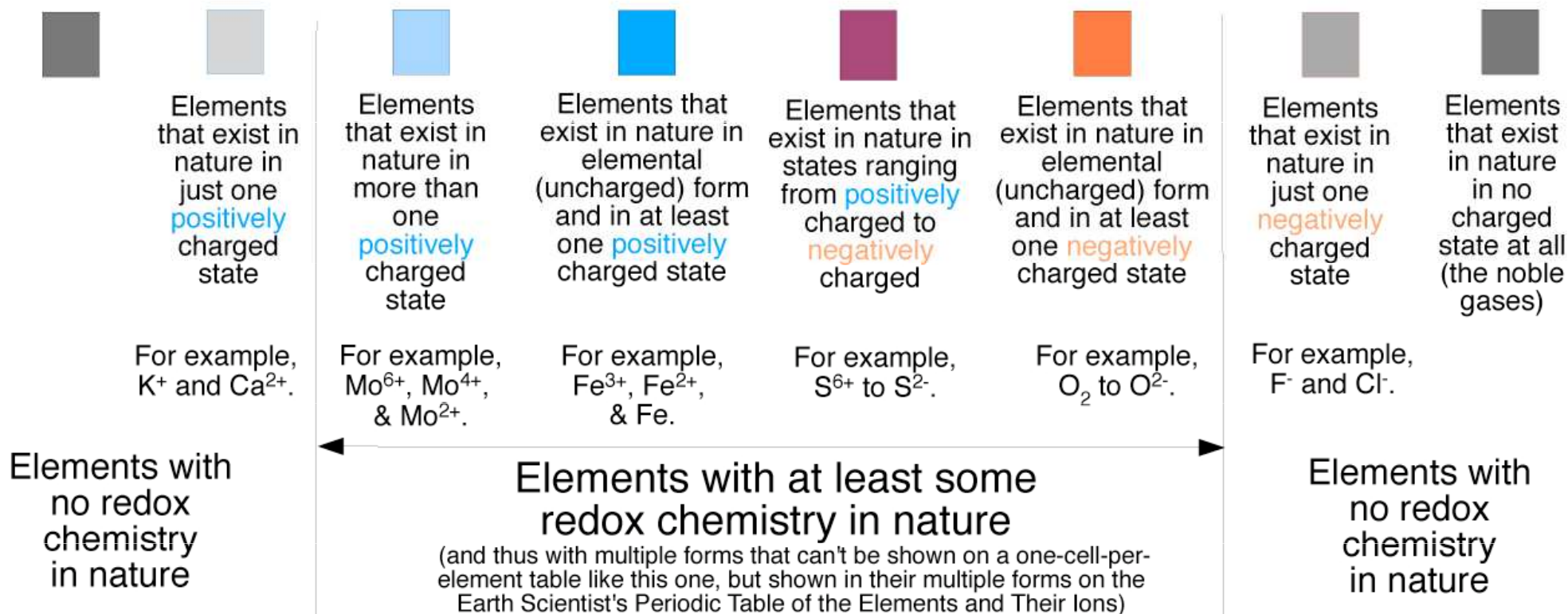
↑ OXIDIZING STRENGTH	Strong	$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	↓ REDUCING STRENGTH	
		$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$		
		$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$		
	Medium	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$		Negligible
		$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$		
		$OCl^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + OH^-$		
	Weak	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$		Weak
		$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$		
		$I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$		
		$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$		
Negligible	$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	Strong		
	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$			
	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$			
	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$			
	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$			
	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$			
	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$			
	$Li^+ + e^- \rightarrow Li$			

A periodic table of redox behavior

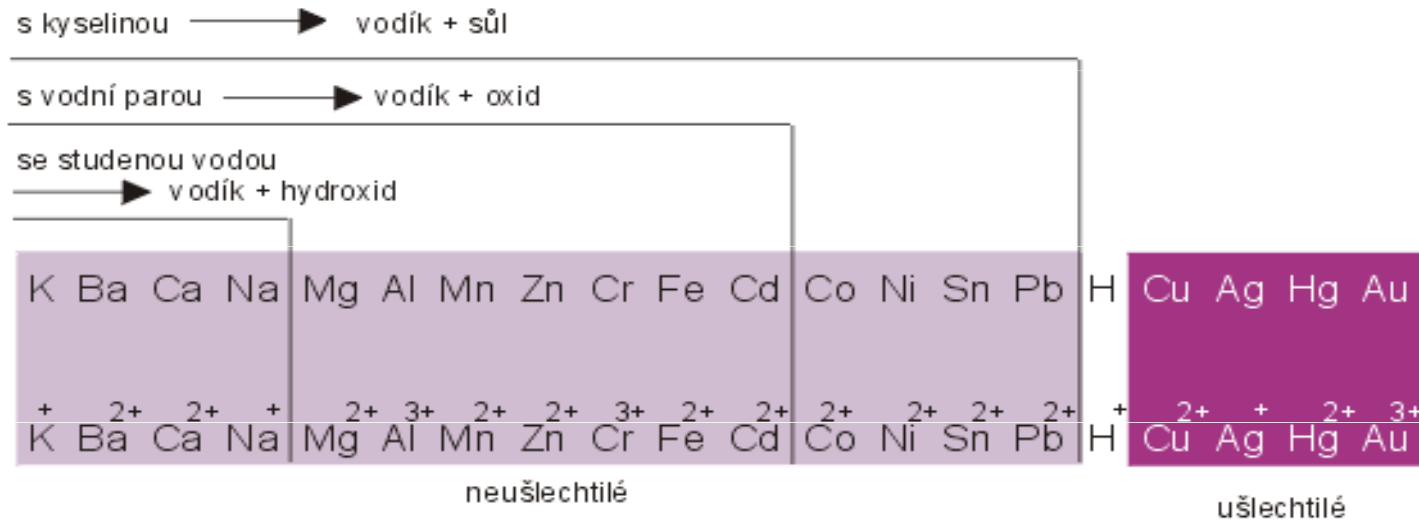
Atoms with **positive** charge (i.e. those with more electrons than protons) are chemically **oxidized** relative to their elemental condition.

	H																He	
He	Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
Ne	Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ar	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Xe	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

Atoms with **negative** charge (i.e. those with more electrons than protons) are chemically **reduced** relative to their elemental condition.

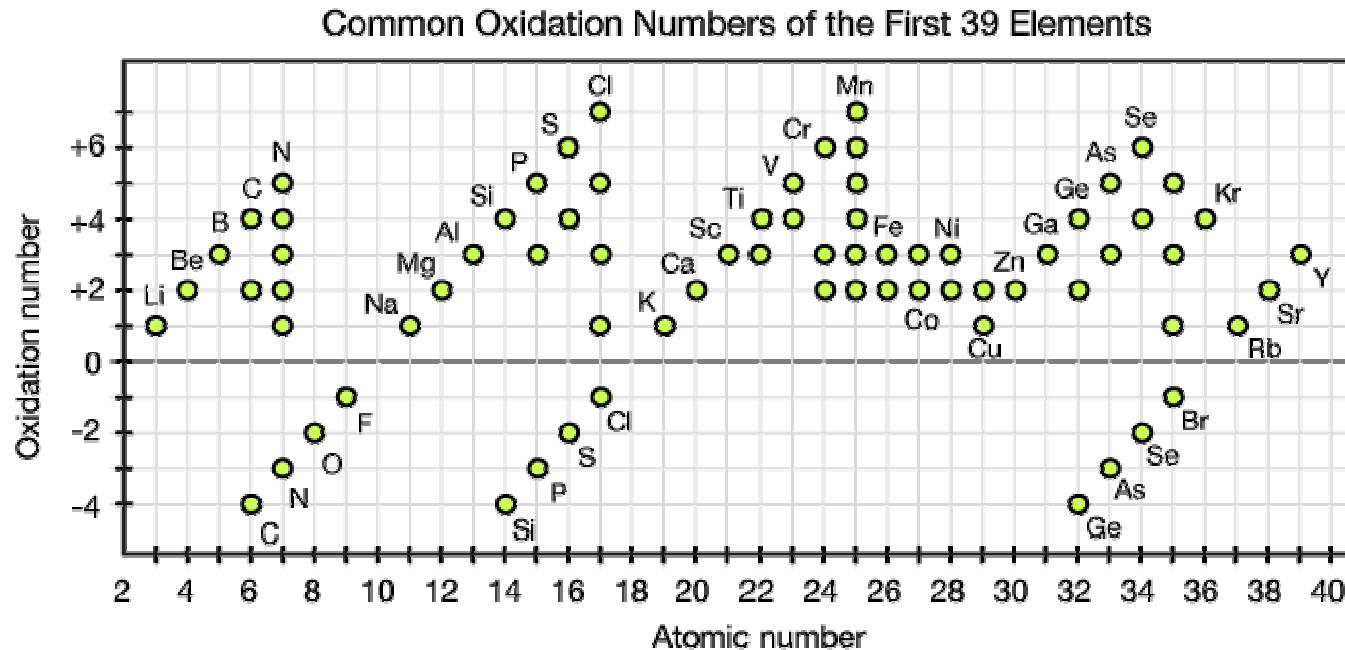


Elektrochemická řada napětí



Oxidační číslo

Oxidační číslo prvku ve sloučenině je výslednému náboji (skutečnému nebo myšlenému), který by daný atom získal při úplné polarizaci všech svých vazeb. Jde o formální pojem, často neodpovídá skutečné elektronové konfiguraci v molekule. píše se římskou číslicí, vpravo nahoře od značky prvku.



!! Součet oxidačních čísel všech atomů v elektroneutrální molekule je roven nule.

!! Součet oxidačních čísel všech atomů v iontu je roven jeho náboji.

Volný atom má oxidační číslo nula.

Oxidační číslo

Dáno shodnou el. konfigurací, prvky se snaží zaujmout elektronovou konfiguraci:

- a) vzácného plynu $ns^2 np^6$
- b) elektronové osmnáctky $ns^2 (n-1)d^{10} np^6$
- c) elektronové dvacítky $ns^2 (n-1)d^{10} np^6 (n+1)s^2$

Oxidoredukční chování

U prvků hlavních podskupin klesá stálost max. oxidačního čísla v podskupině směrem k těžším homologům a roste stálost nižšího oxidačního čísla.



nestálé nižší oxidační číslo = reduční účinky

nestálé vyšší oxidační číslo = oxidační účinky

Oxidační číslo

Přehled oxidačních čísel vybraných prvků ve sloučeninách

Symbol prvku	Hodnota oxidačního čísla	
	záporná	kladná
H	-I	I
O	-I, -II	
Li, Na, K, Rb, Cs, Ag		I
Mg, Ca, Sr, Ba, Zn		II
Cu, Hg		I, II
Au		III
Fe, Co		II, III
Al		III
Cr		III, VI
C	-IV	II, IV
Si	-IV	IV
Sn, Pb		II, IV
N	-III	I, II, III, IV, V
S	-II	IV, VI
P, As, Sb	-III	III, V
Mn		II, III, IV, VI, VII
Cl, Br, I	-I	I, III, V, VII
Os, Ru		IV, VIII
F	-I	

Periodic Table of the Elements with Oxidation Numbers

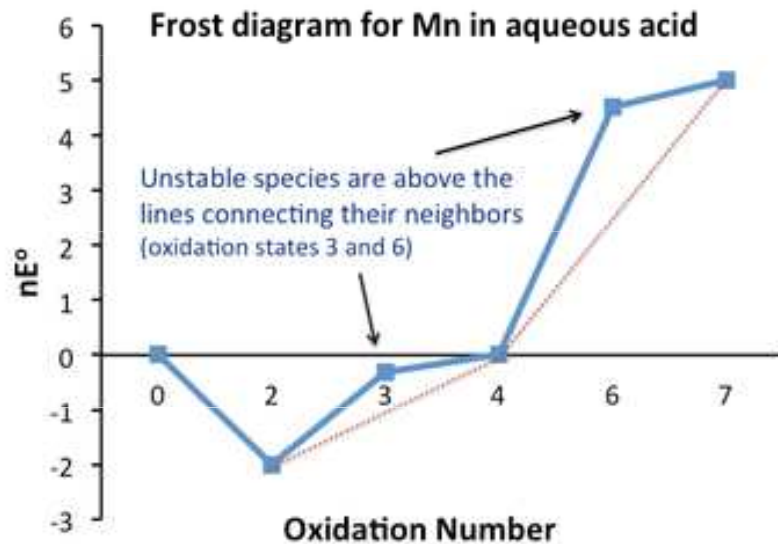
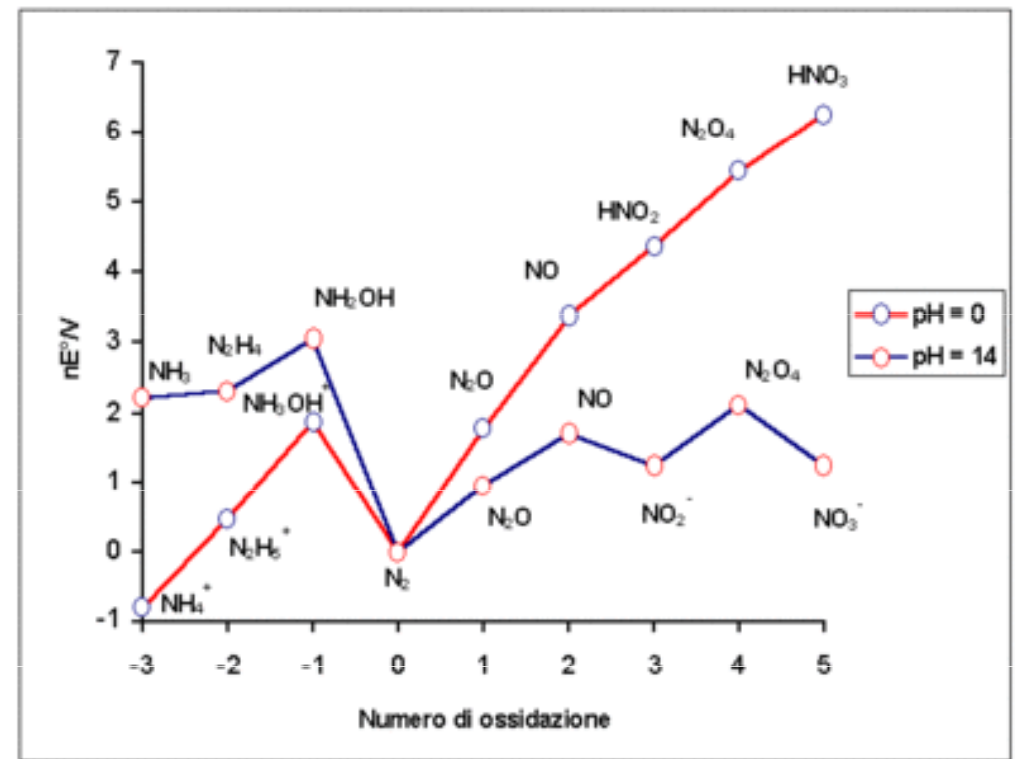
1 1.01 H +1, -1																	2 4.00 He 0						
3 6.94 Li +1	4 9.01 Be +2																	5 10.81 B +3	6 12.01 C +4, +2, -4	7 14.01 N +5, +4, +3, +2, +1 -1, -2, -3	8 15.99 O -2	9 19.00 F -1	10 20.18 Ne 0
11 22.99 Na +1	12 25.31 Mg +2																	13 26.98 Al +3	14 28.09 Si +4, +2, -4	15 30.97 P +5, +3, -3	16 32.07 S +6, +4, -2	17 35.45 Cl +7, +5, +1, -1	18 39.95 Ar 0
19 39.10 K +1	20 40.08 Ca +2	21 44.96 Sc +3	22 47.87 Ti +4, +3, +2	23 50.94 V +5, +4, +3, +2	24 52.00 Cr +6, +3, +2	25 54.94 Mn +7, +4, +3, +2	26 55.85 Fe +3, +2	27 58.93 Co +3, +2	28 58.69 Ni +3, +2	29 63.55 Cu +2, +1	30 65.41 Zn +2	31 69.72 Ga +3	32 72.64 Ge +4, +2	33 74.92 As +5, +3, -3	34 78.96 Se +6, +4, -2	35 79.90 Br +5, +1, -1	36 83.80 Kr 0						
37 85.47 Rb +1	38 87.62 Sr +2	39 88.91 Y +3	40 91.22 Zr +4	41 92.91 Nb +5, +3	42 95.94 Mo +6	43 (98) Tc +7, +6, +4	44 101.07 Ru +3	45 102.91 Rh +3	46 106.42 Pd +3, +2	47 107.87 Ag +1	48 112.41 Cd +2	49 114.82 In +3	50 118.71 Sn +4, +2	51 121.76 Sb +5, +3, -3	52 127.60 Te +6, +4, -2	53 126.90 I +7, +5, +1, -1	54 131.29 Xe 0						
55 132.91 Cs +1	56 137.33 Ba +2	57 138.91 La +3	72 178.49 Hf +4	73 180.95 Ta +5	74 183.84 W +6	75 186.21 Re +7, +6, +4	76 190.23 Os +4, +3	77 192.22 Ir +4, +3	78 195.08 Pt +4, +2	79 196.97 Au +3, +1	80 200.59 Hg +2, +1	81 204.38 Tl +3, +1	82 207.2 Pb +4, +2	83 208.98 Bi +5, +3	84 (209) Po +4, +2	85 (210) At —	86 (222) Rn 0						
87 (223) Fr +1	88 (226) Ra +2	89 (227) Ac +3	104 (261) Rf +4	105 (262) Db —	106 (266) Sg —	107 (264) Bh —	108 (270) Hs —	109 (268) Mt —	110 (281) Ds —	111 (272) Rg —													



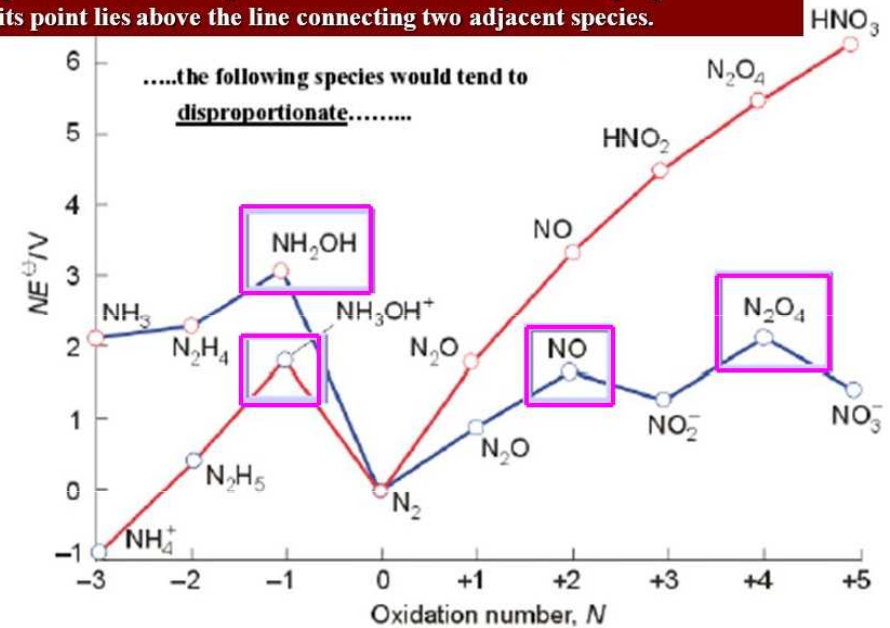
58 140.12 Ce +4, +3	59 140.91 Pr +3	60 144.24 Nd +3	61 (145) Pm +3	62 150.36 Sm +3, +2	63 151.97 Eu +3, +2	64 157.25 Gd +3	65 158.93 Tb +3	66 162.50 Dy +3	67 164.93 Ho +3	68 167.26 Er +3	69 168.93 Tm +3	70 173.04 Yb +3, +2	71 174.97 Lu +3
90 232.04 Th +4	91 231.04 Pa +5, +4	92 238.03 U +6, +5, +4, +3	93 (237) Np +6, +5, +4, +3	94 (244) Pu +6, +5, +4, +3	95 (243) Am +6, +5, +4, +3	96 (247) Cm +3	97 (247) Bk +4, +3	98 (251) Cf +3	99 (252) Es +3	100 (257) Fm +3	101 (258) Md +3, +2	102 (259) No +3, +2	103 (262) Lr +3

Frostův diagram

Tendence dvou látek k **synproporcionaci** či **disproporcionaci** lze vyjádřit Frostovým diagramem oxidačních čísel; pokud je u látek hodnota $\Delta G/F$ nižší než čára spojující příslušná oxidační čísla na obou stranách, pak tyto látky, jsou-li společně přítomny v roztoku, podléhají synproporcionaci.



A species in a Frost diagram is unstable with respect to disproportionation if its point lies above the line connecting two adjacent species.



Magnetické vlastnosti

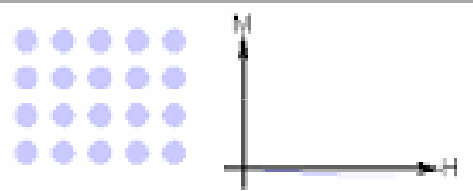
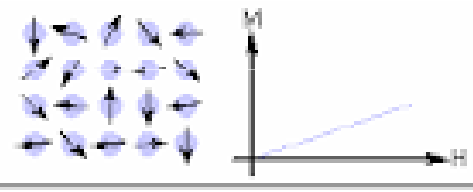
Diamagnetické látky: jsou složeny z částic (atomů), jejichž výsledný magnetický moment je nulový. Ve vnějším magnetickém poli vzniknou magnetické dipóly, jejichž magnetické pole působí proti vnějšímu magnetickému poli. V látce tak dochází k mírnému zeslabení vnějšího magnetického pole.

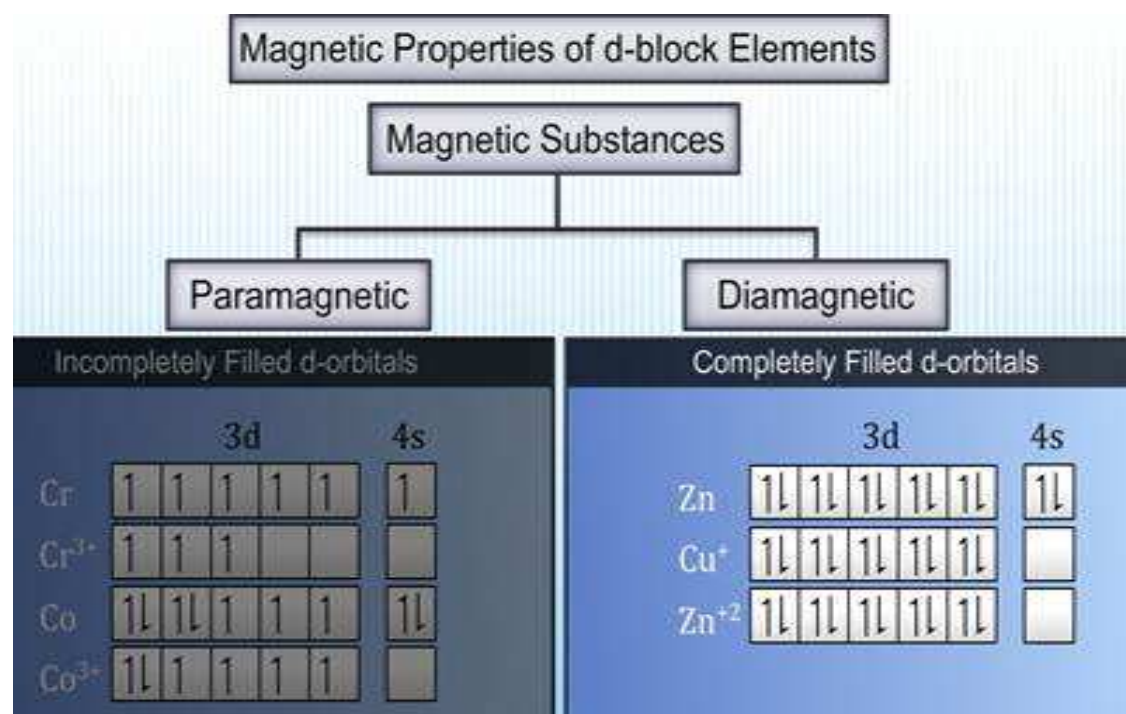
Paramagnetické látky: díky přítomnosti nepárových elektronů v atomovém orbitalu má atom trvalý magnetický moment. Magnetické momenty atomů jsou náhodně orientované kvůli tepelným kmitům mřížky a celkový magnetický moment je proto nulový. V přítomnosti vnějšího magnetického pole dojde k natočení dipólů ve směru vnějšího pole a celkový magnetický moment je orientovaný ve směru vnějšího pole. Paramagnetické látky vnější magnetické pole mírně zesilují.

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

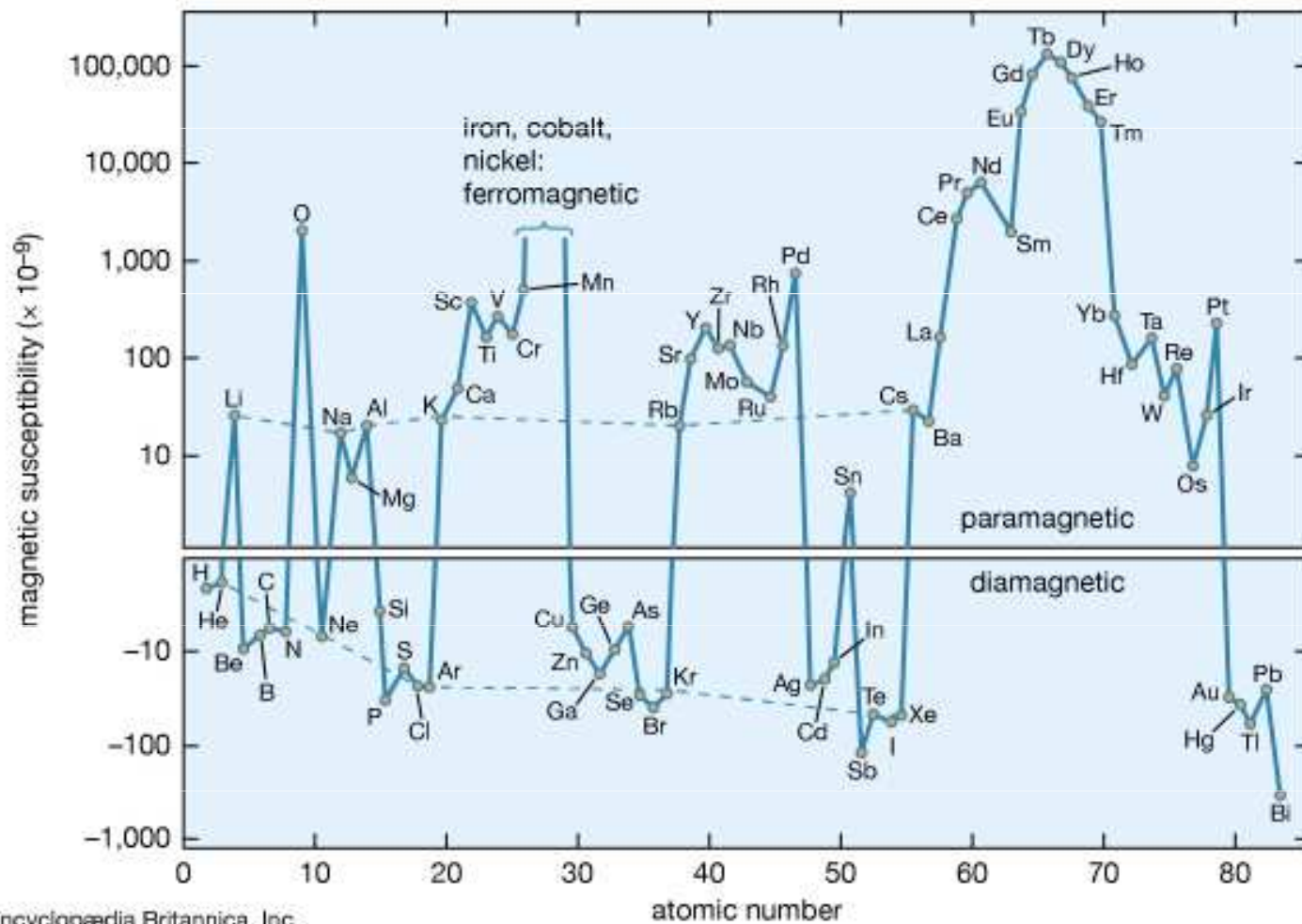
n = počet nepárových elektronů

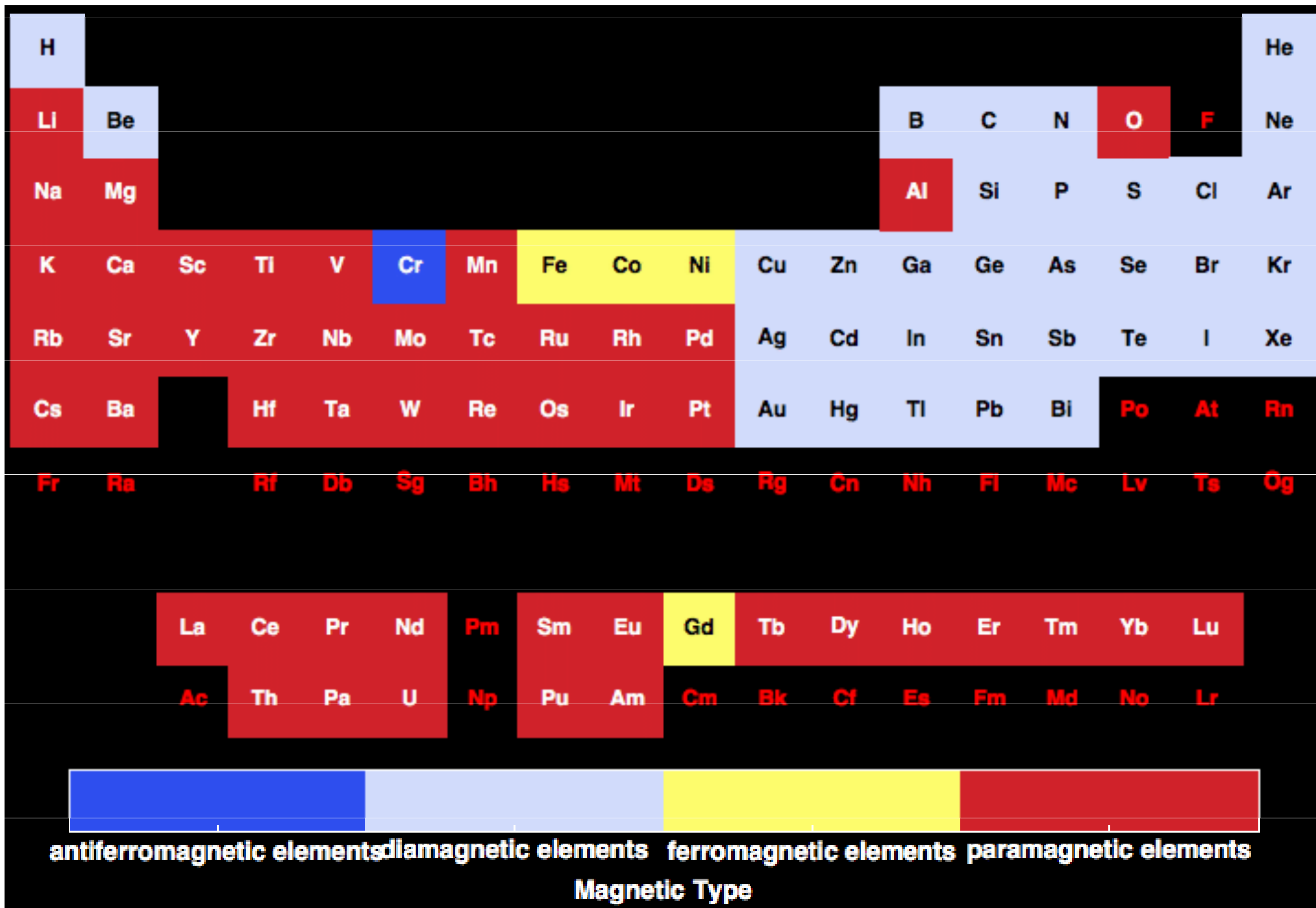
	Dielektrická konstanta (ϵ)	Magnetická susceptibilita (χ)
diamagnetická	$\epsilon < 1$	$\chi < 0$
paramagnetická	$\epsilon > 1$	$\chi > 0$

Type of Magnetism	Susceptibility	Atomic / Magnetic Behaviour	Example / Susceptibility
Diamagnetism	Small & negative.	Atoms have no magnetic moment 	Au -2.74×10^{-6} Cu -0.77×10^{-6}
Paramagnetism	Small & positive.	Atoms have randomly oriented magnetic moments 	R-Sn 0.18×10^{-6} Pt 21.04×10^{-6} Mn 66.10×10^{-6}



Feromagnetické látky: jejich vnitřní magnetické momenty, které mají tendenci spolu silně interagovat. Všechny feromagnetické látky obsahují mikroskopické oblasti, tzv. domény. Uvnitř domén jsou magnetické momenty jednotlivých částic orientovány souhlasně. V nezmagnetovaných vzorcích jsou jednotlivé domény orientovány nahodile, výsledná magnetizace materiálu je nulová. V přítomnosti vnějšího magnetického pole dochází k orientaci domén. Zesílení magnetického pole a orientace domén ve feromagnetické látce je tedy závislé na intenzitě vnějšího pole .





Acidobazické chování

Arrheniova teorie



kyseliny = látky schopné odštěpit proton
teorie nebrala v úvahu funkci rozpouštědla.

Brønstedova–Lowryho teorie

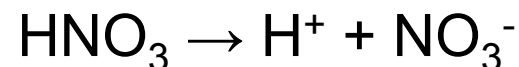


Látky se chovají jako kyseliny jen v přítomnosti zásady a naopak.

solvataci uvolněných protonů
molekulami rozpouštědla,
teorie se týkala pouze
protických rozpouštědel.
kyseliny = donory protonu
zásady = akceptory protonu

Stronger Brønsted base

H_3C^-	H_2N^-	HO^-	F^-
H_3Si^-	H_2P^-	HS^-	Cl^-
H_3Ge^-	H_2As^-	HSe^-	Br^-
H_3Sn^-	H_2Sb^-	HTe^-	I^-

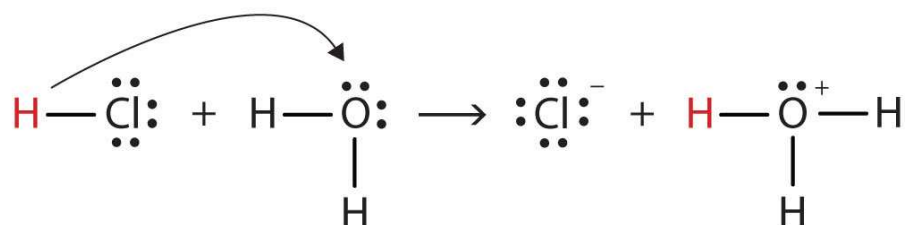
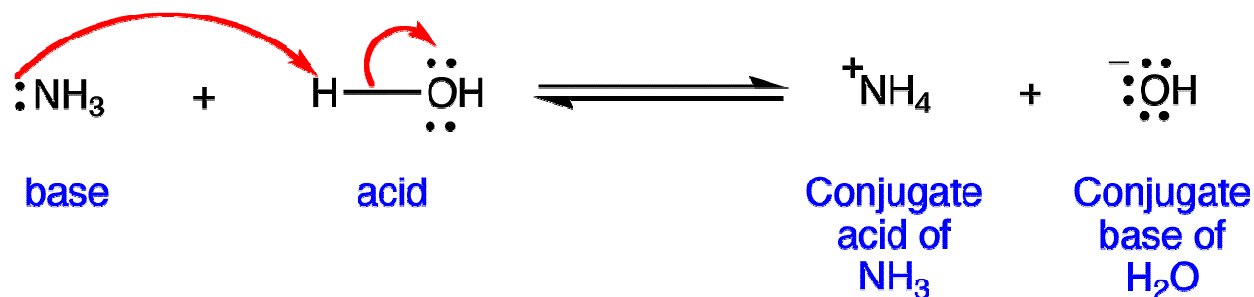
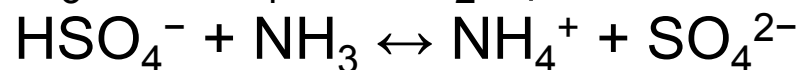


Solvoteorie

rozšíření Brønstedovy teorie pro aprotická rozpouštědla, požadavkem této teorie je autoionizace rozpouštědla.

kyseliny = látky, které při interakci s rozpouštědlem zvyšují koncentraci kationtů produkovaných autoionizací rozpouštědla.

roztok hydrogensíranu v kapalném amoniaku se chová jako kyselina:



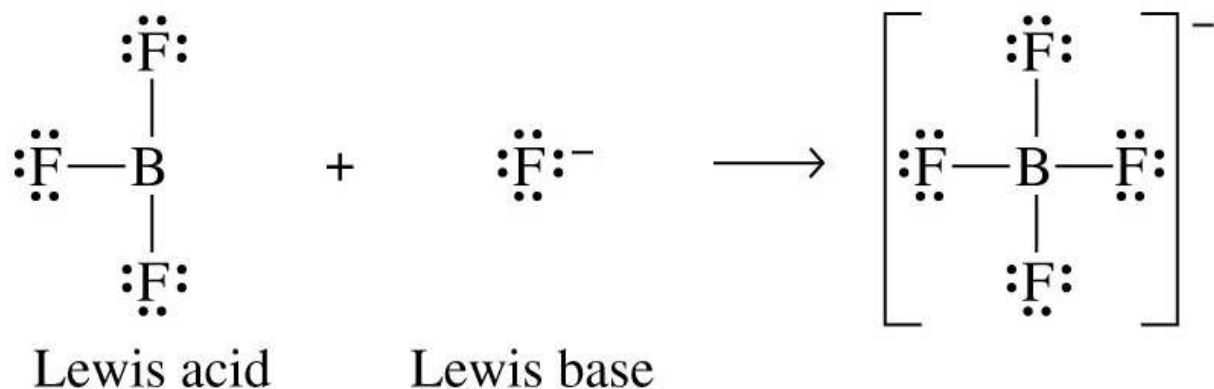
Lewisova teorie

Ize ji aplikovat i na sloučeniny, které neobsahují kyselý proton.

Kyselina = každá částice, která je akceptorem elektronových párů.

Např. kationty, molekuly s násobnými vazbami na centrálním atomu, molekuly s volnými d-orbitaly na centrálním atomu nebo elektronově deficitní molekuly.

Tyto částice jsou schopny přijmout volný elektronový pár jiné částice (báze), tím se vytvoří donor-akceptorní vazba. Jako kyseliny lze tedy chápat všechny elektrofilní částice, např. fluorid boritý, chlorid železitý nebo síranový anion.

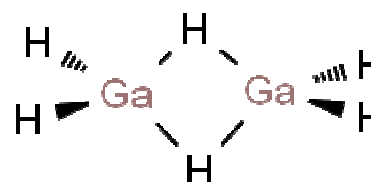
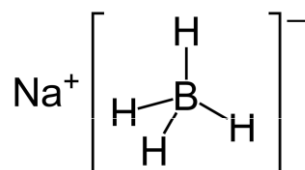
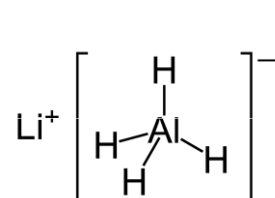


Lewisova teorie

		H_2						He
LiH	BeH ₂	BH ₃	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	Ne	
NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	Ar	
KH	CaH ₂	GaH ₃	GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr	Kr	
RbH	SrH ₂	InH ₃	SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Te	HI	Xe	
CsH	BaH ₂							

Lewis acid
 Lewis base

Lewis acid/base complex



Teorie tvrdých a měkkých, kyselin a zásad ***("hard and soft (Lewis) acids and bases", HSAB)***

„**Tvrký**“ = daná částice je malá, má vysoký náboj (kritérium náboje se vztahuje zejména ke kyselinám, k zásadám jen v menší míře), a je slabě polarizovatelná.

„**Měkký**“ naopak znamená velký poloměr, malý náboj a velkou polarizaci.

vlastnost	HA	SA	HB	SB
elektronegativita	0,7-1,6	1,9-2,5	2,1-3,0	3,4-4,0
iontový poloměr [pm]	< 90	> 90	> 170	~ 120
náboj	≥ +3	≤ +2		

Tvrké Lewisovy kyseliny (HA) mají vysoko položený nejnižší neobsazený molekulový orbital (LUMO).

Měkké Lewisovy kyseliny (SA) mají nízko položený nejnižší neobsazený molekulový orbital (LUMO).

Tvrké Lewisovy zásady (HB) mají nízko položený nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO).

Měkké Lewisovy zásady (SB) vysoko nízko položený nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO).

Energetický rozdíl mezi HOMO/LUMO orbitalem je u komplexu složeného z SA a SB nižší, než u "tvrdých" analogů.

Sirovodíková srážecí metoda kvalitativní analýzy

= tradiční kvalitativní metoda analýzy kationtů je založena na rozpustnosti, resp. nerozpustnosti chloridů a sulfidů kovů a jejich následných reakcích.

1. vysrážení kationtů I. třídy roztokem kyseliny chlorovodíkové

Chloridový anion je tvrdší zásadou, než sulfidový anion (má menší poloměr) a vysráží proto tvrdší Lewisovy kyseliny (které by se srážely i se sulfanem; v prvním kroku je ale chceme oddělit, aby "nestínily" kationty II. třídy). Mezi tyto tvrdší kyseliny počítáme **Ag⁺**, **Pb²⁺** a **Hg₂²⁺**.

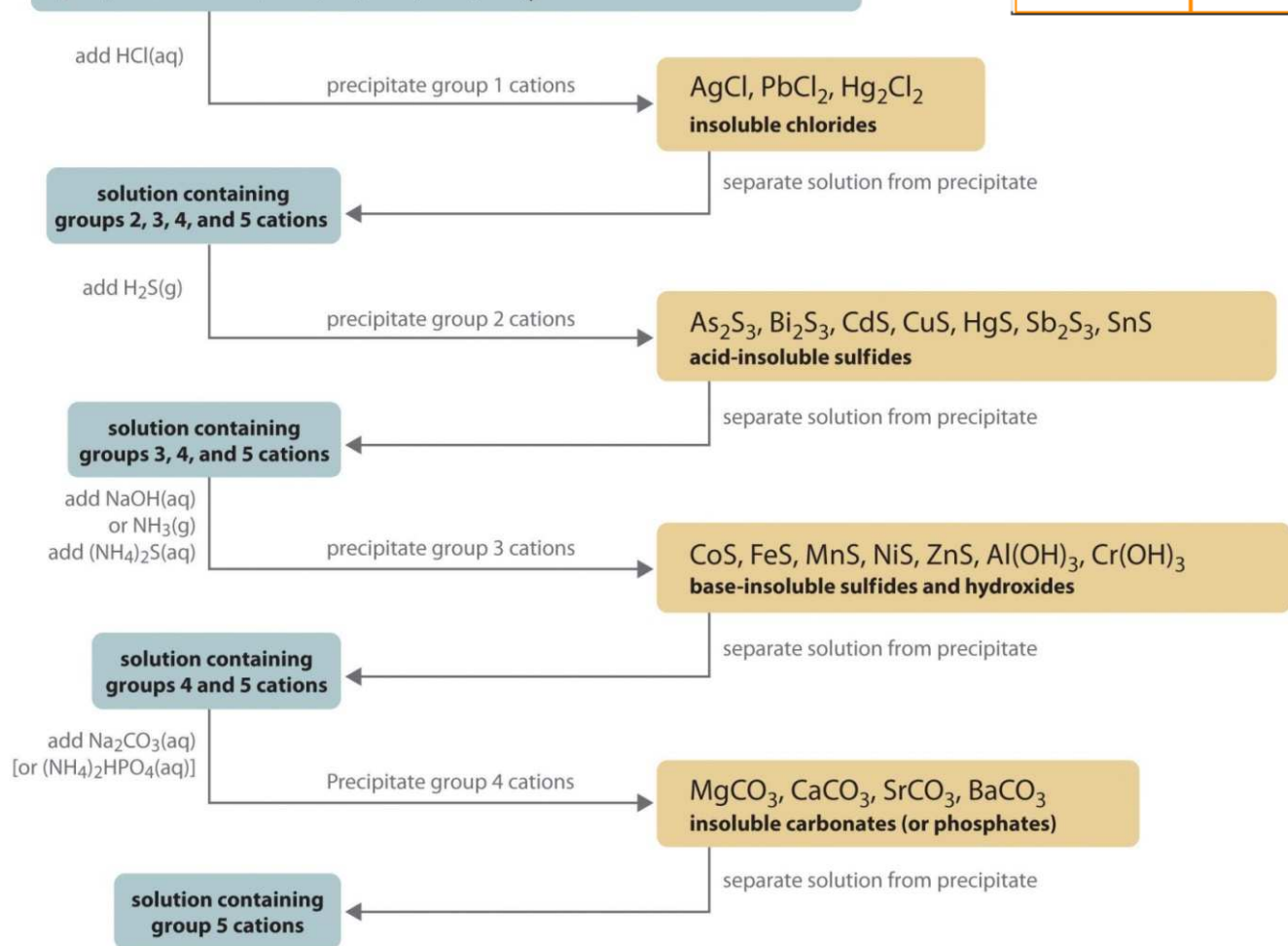
2. vysrážení kationtů II-IV. třídy sulfanovou vodou

Sulfidový anion je měkkou zásadou (SB) a sráží proto kationty měkčí, než kationty I. třídy. Jde o kationty **Bi³⁺**, **Cd²⁺**, **Cu²⁺**, **Hg²⁺**, **As³⁺**, **As⁵⁺**, **Sb³⁺**, **Sb⁵⁺**, **Sn²⁺**, **Sn⁴⁺**. Je zřejmé, že vyšší náboj znamená nižší tvrdost.

3. Od II. třídy tvrdost Lewisových kyselin stoupá, a to až k V. třídě kationtů, která zahrnuje **Mg²⁺**, **Li⁺**, **Na⁺**, **K⁺** a **NH₄⁺**. Zvláště kationty alkalických kovů platí za tvrdé kyseliny (HA), které jsou velmi dobře solvatovány vodou (hydratovány) a jejich soli jsou proto dobře rozpustné. Tyto ionty se rozlišují plamennými zkouškami.

SOLUTION OF CATIONS, GROUPS 1-5

group 1 cations: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}
group 2 cations: As^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+}
group 3 cations: Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}
group 4 cations: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}
group 5 cations: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+



HSAB and Qualitative Analysis					
Separation Table					
	Group-1	Group-2	Group-3	Group-4	Group-5
HSAB acid	Soft	Borderline & soft	Borderline	Hard	Hard
Reagent	HCl	H ₂ S (acidic)	H ₂ S (basic)	(NH ₄) ₂ CO ₃	Soluble
Precipitates	AgCl	HgS	MnS	CaCO ₃	Na ⁺
	PbCl ₂	CdS	FeS	SrCO ₃	K ⁺
	Hg ₂ Cl ₂	CuS	CoS	BaCO ₃	NH ₄ ⁺
		SnS	NiS		
		As ₂ S ₃	ZnS		
		Sb ₂ S ₃	Al(OH) ₃		
		Bi ₂ S ₃	Cr(OH) ₃		

Barevnost solí

Absorpce záření je u komplexů způsobena vnitřními elektronovými přechody o konkrétní energetické hodnotě. Pokud absorbovaná energie odpovídá vlnové délce v oblasti viditelné části spektra (380 až 770 nm), jsou komplexy barevné. Sůl tvořená SA-SB je tmavší než její "tvrdý" analog. Příkladem může být oxid olovnatý PbO (SA-HB), respektive sulfid olovnatý (SA-SB). Zatímco PbO je žluto-oranžová látka, PbS je černý.

Katalytické jedy

Jako katalyzátory se často užívají elementární kovy (platina, nikl ad.), tedy velmi měkké Lewisovy kyseliny (mají nulový náboj). Jako katalytické jedy proto fungují měkké Lewisovy zásady, např. sulfidy. Kovy s nimi zreagují.

Popis vazby mezi ligandy a centrální částicí v koordinační chemii

Teorie HSAB dobře popisuje výběr ligandů k centrálním částicím v komplexních (koordinačních) sloučeninách. Obecně platí, že centrální částice (atom přechodného kovu, případně jeho kation) je Lewisovou kyselinou a ligandy pak zásadami. Stabilní jsou takové komplexy, v nichž se váže tvrdá Lewisova kyselina s tvrdou Lewisovou zásadou (a měkká s měkkou).

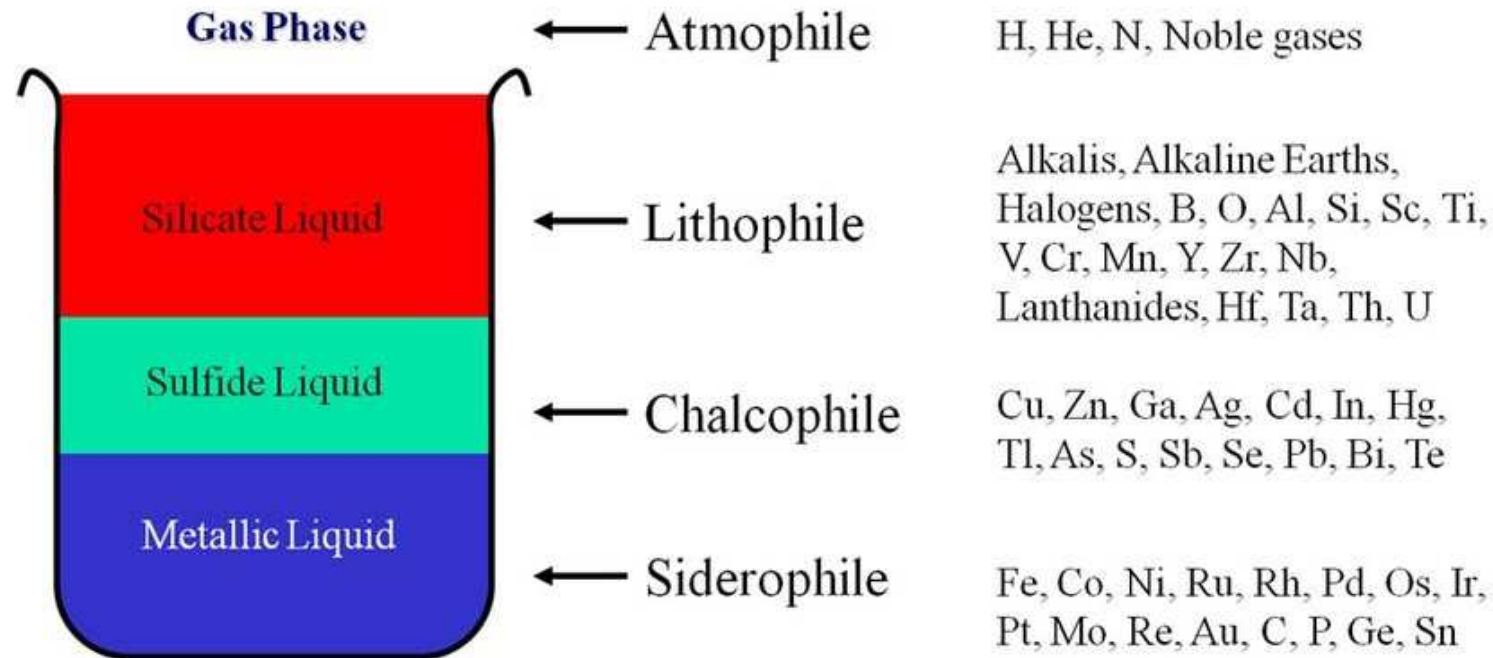
Fajansova pravidla

Fajansova pravidla korespondují s Paulingovým výpočtem iontovosti vazby pomocí elektronegativit a také s HSAB, predikující vlastnosti vazby na základě polarizovatelnosti (založená na velikosti a náboji atomu). Binární sloučeniny **soft acid** a/nebo **soft base** jsou obvykle kovalentní.

compound	Fajans	Pauling	HSAB
NaCl	low + charge, larger cation, smaller anion, ionic	$3.16 - 0.93 =$ 2.19 ionic	hard acid, borderline base; ionic
AlI_3	high + charge, smaller cation, larger anion, covalent	$2.66 - 1.61 =$ 1.05 covalent	hard acid, soft base covalent

Např. vazba v jodovodíku (HI) je téměř nepolární (rozdíl elektronegativit 0,3), jodovodík je však nejsilnější z halogenvodíkových kyselin v důsledku snadné polarizovatelnosti velkého atomu jodu, zvýšení polarizability vazby H-I a následně její elektrolytické disociace

Goldschmidtova klasifikace prvků

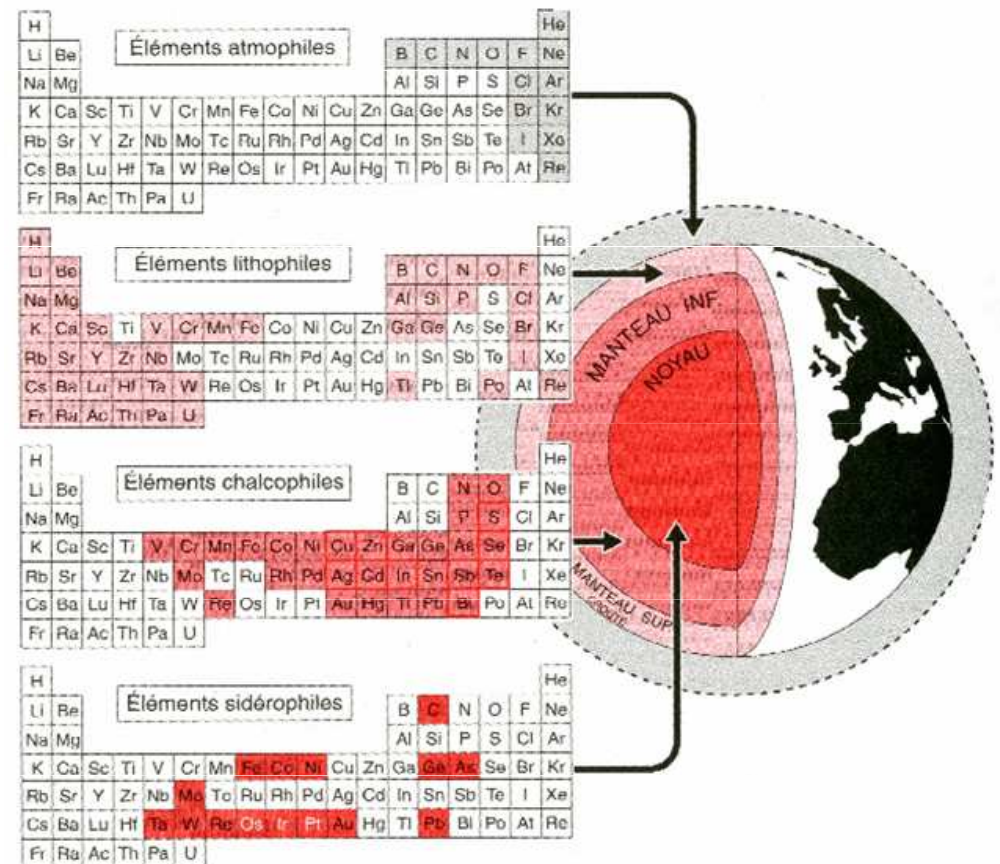


Litofilní prvky vykazují silnou afinitu ke kyslíku, vyskytují se v silikátových minerálech, případně jako halogenidy. Litofilní prvky tedy tvoří kationty, které považujeme za tvrdé Lewisovy kyseliny (HA). Ty se vážou s kyslíkem jakožto π -donorem.

Chalkofilní prvky mají silnou afinitu k síře; tvoří s ní sulfidy. Oproti litofilním prvkům jsou jejich kationty měkčími kyselinami.

Goldschmidtova klasifikace prvků

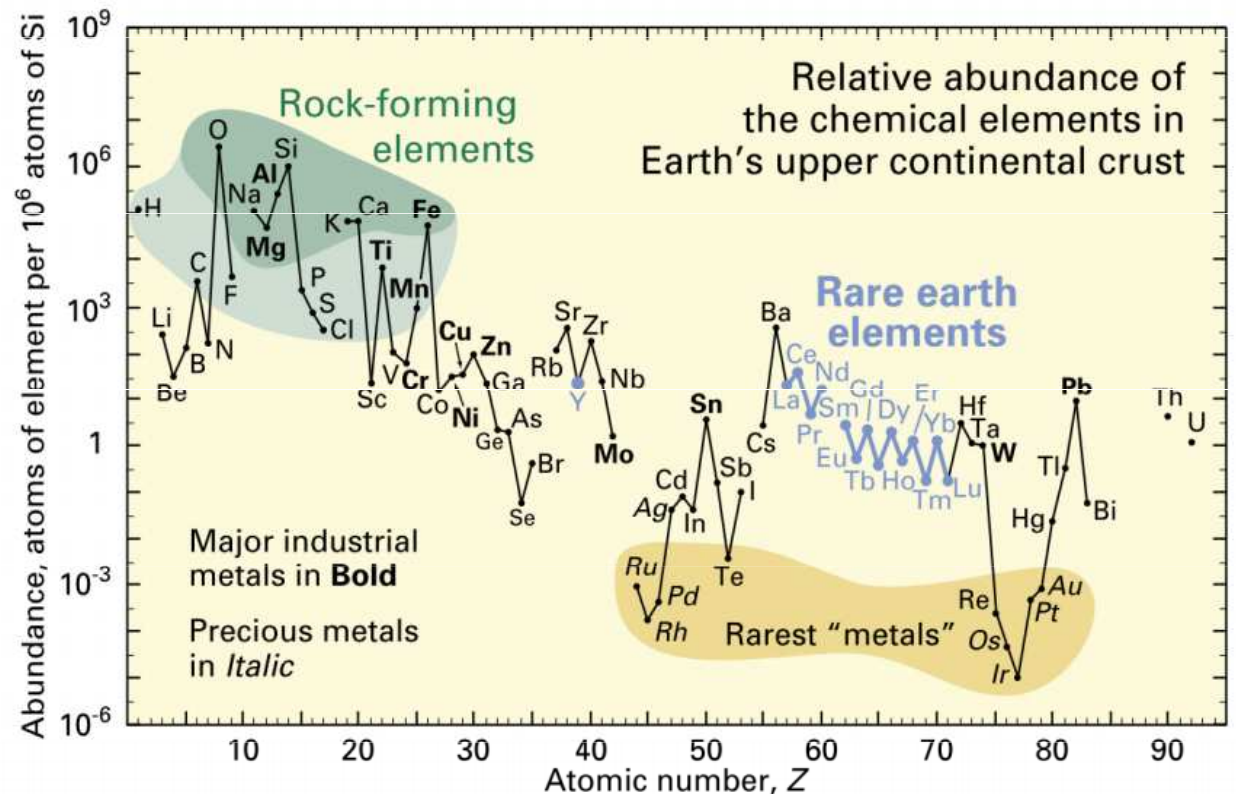
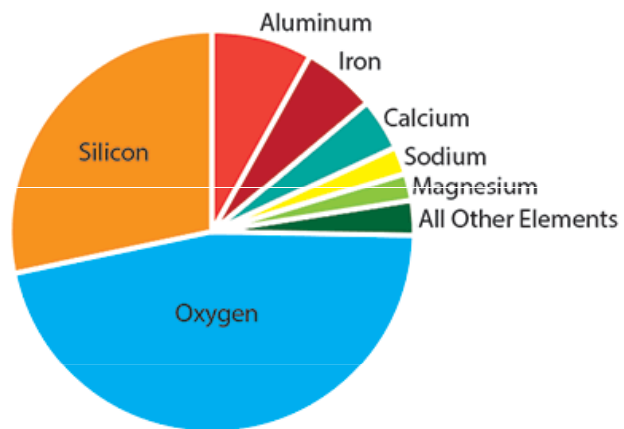
Pomocí konceptu HSAB můžeme vysvětlit, proč se vápník vyskytuje v litosféře jako síran nebo uhličitan (HA-HB, neboť anionty kyslíkatých solí obsahují atomy kyslíku sloužící jako donoři π -elektronů), olovo jako sulfid a zlato jako tellurid anebo ryzí (elementární zlato je nejměkčí kyselinou, což je dáno velikostí, elektronovou strukturou i nulovým nábojem).



Chemické složení zemské kůry

Jedním z rozhodujících činitelů pro rozmístění a výskyt prvků v zemské kůře je jejich postavení v periodickém systému.

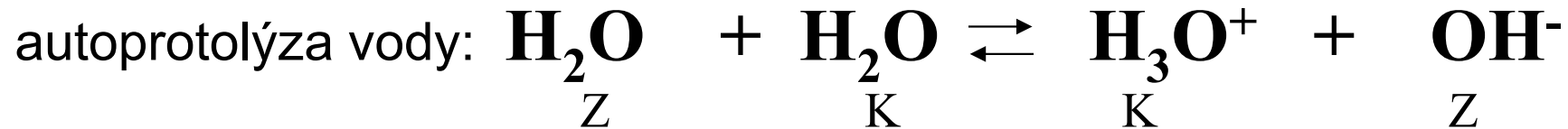
Abundance of Elements in the Earth's Crust



Poloha prvku v periodické soustavě totiž určuje možnost izomorfního zastupování jednotlivých prvků ve sloučeninách, případně vznik určitých sloučenin vůbec.

Autoprotolýza vody

= vzájemná reakce 2 molekul téže látky amfiprotního charakteru, jedna molekula reaguje jako kyselina, druhá jako zásada



ustaví se autoprotolytická rovnováha:
$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

disociuje jen nepatrná část vody, koncentrace vody je v přebytku, může být považována prakticky za konstantní

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$
$$K_v = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \dots \text{iontový součin vody}$$

při 25°C $K_v = 1 \cdot 10^{-14}$

Autoprotolýza vody

v čisté vodě jsou koncentrace obou iontů stejné

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ **neutrální roztok**

můžeme psát:

$$K_v = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

Rovnováha mezi oxoniovými a hydroxidovými anionty se ustavuje ve všech vodných roztocích

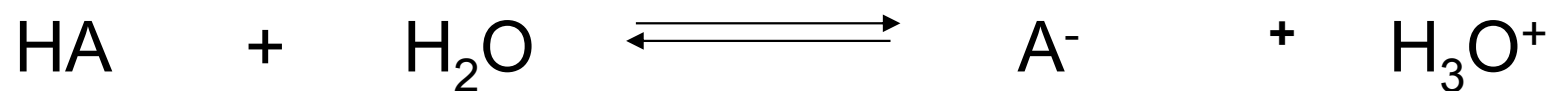
roztoky zásadité : $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$

roztoky kyselé : $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$

Počítání s mocninami je nevýhodné, proto byla zavedena tzv. **stupnice pH**
vodíkový exponent zavedl dánský chemik S. P. Sørensen v r. 1909:

$$\text{pH} = - \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Disociace kyselin ve vodě



Rovnovážná konstanta :

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

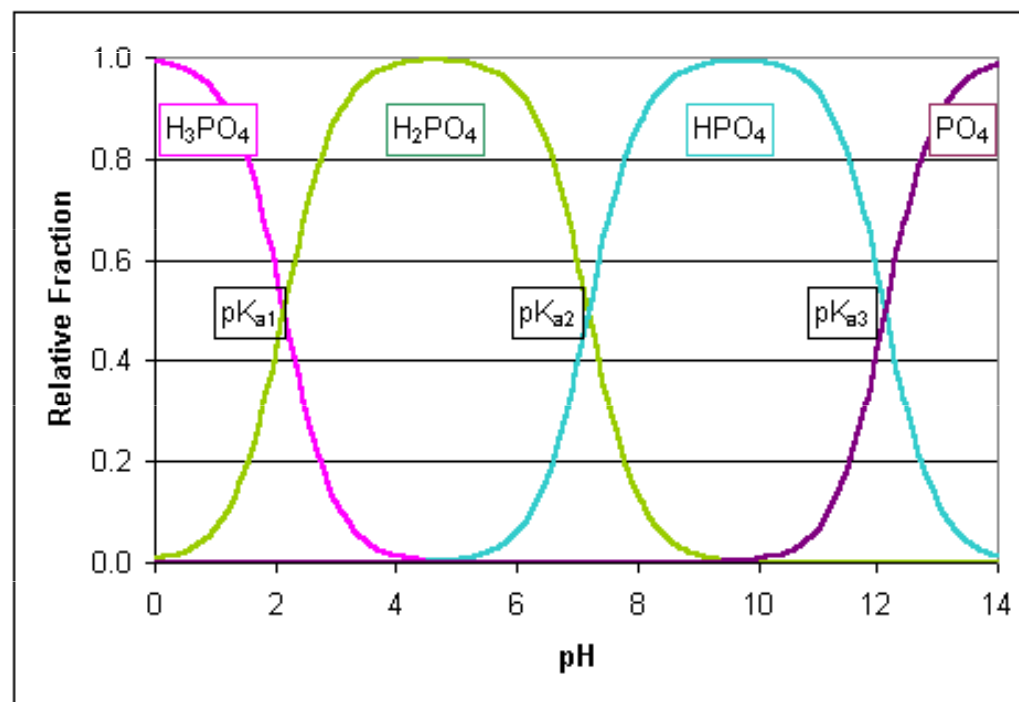
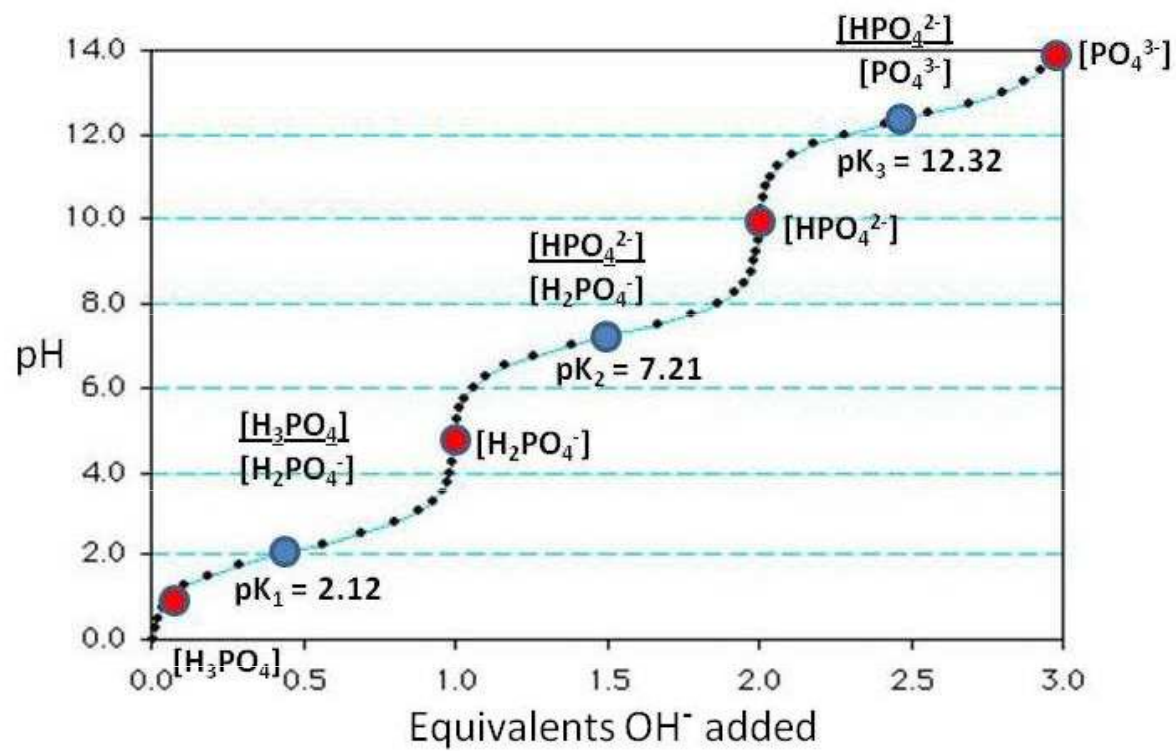
Pokud roztok není příliš koncentrovaný, je voda v nadbytku, její koncentraci můžeme považovat za konstantní a zahrnout ji do konstanty, dostáváme tzv. **disociační konstantu K_A** :

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

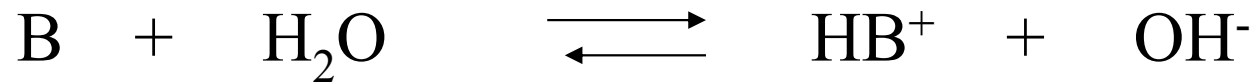
$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Disociace vícesytných kyselin probíhá jako postupné odštěpování protonů z molekuly kyseliny, o rovnovážných koncentracích rozhoduje disociace kyseliny do 1. stupně, platí:

$$K_{A1} \gg K_{A2} \gg K_{A3}$$



Disociace zásad ve vodě



Disociační konstanta K_B : obdobně jako pro kyseliny

$$K_B = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

silné zásady $K_B > 10^{-2}$ *ve vodě jsou úplně disociovány příklady:*
hydroxidy, oxidy, sulfidy a hydridy alkalických kovů a kovů alkalických zemin

středně silné zásady $K_B = 10^{-4} - 10^{-2}$ *ve vodě jsou částečně disociovány příklady:* fosforečnany a uhličitany alkalických kovů

slabé zásady $K_B < 10^{-4}$ *ve vodě jsou nepatrně disociovány příklady:* NH_3 , siřičitany, hydrogenuhlíčitany, hydrogensulfidy

silné kyseliny: $K_A > 10^{-2}$

ve vodě jsou úplně disociovány na oxoniové ionty a příslušné anionty

příklady: HClO_4 , HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HI , HBr

středně silné kyseliny: $K_A = 10^{-4} - 10^{-2}$

ve vodných roztocích jsou koncentrace nedisociovaných molekul a disociací vzniklých iontů srovnatelné

příklady: HF , H_3PO_4 , HNO_2

slabé kyseliny: $K_A < 10^{-4}$

ve vodě jsou disociovány velmi málo, převažují nedisociované molekuly

příklady: H_2CO_3 , H_2S , HCN , HOCl , H_3BO_3

weak acids (HA)

$[HA] \neq [H^+]$

$K_{dis} \leq 10^{-2}$



$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log c_{HA}$$

weak bases (BOH)

$[BOH] \neq [OH^-]$

$K_{dis} = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$



$$pOH = \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log c_{BOH}$$

=> pH of basic solutions:

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 14 - pOH$$

Buffer equations

Weak acid + salt: $[H_3O^+] = K_a \frac{[Acid]}{[Salt]}$

$$pH = pK_a + \log \frac{[Salt]}{[Acid]} = pK_a$$

If $[Acid] = [Salt]$

Weak base + salt: $[OH^-] = K_b \frac{[Base]}{[Salt]}$

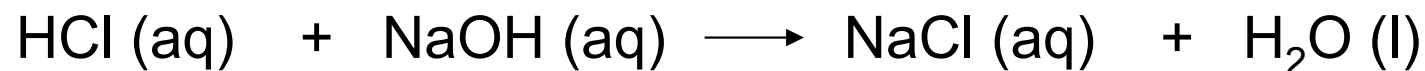
$$pOH = pK_b + \log \frac{[Salt]}{[Base]} = pK_b$$

If $[Base] = [Salt]$

Hendersonova-Hasselbalchova rovnice

Neutralizace

reakce mezi vodnými roztoky kyselin a zásad, *produkty*: **sůl** a **voda**



princip: oxoniové kationty a hydroxylové anionty poskytují molekulu vody



Hydrolýza solí

sůl odvozená od silné kyseliny a silné zásady tvoří roztoky **neutrální**, disociací vznikají stabilní ionty, které nepodléhají hydrolýze

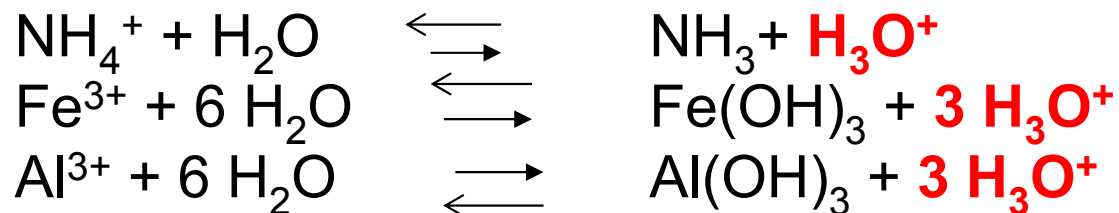
Příklad: NaCl, KNO₃, Na₂SO₄, KBr

Hydrolýza solí

sůl odvozená od silné kyseliny a slabé zásady tvoří roztoky **kyselé**

Příklad: NH_4NO_3 , FeCl_3 , AlCl_3

Kationty slabé zásady jsou nestabilní, reagují jako kyseliny a při reakci s vodou uvolňují ionty H_3O^+ .



obdobně lze pro sůl ze slabé zásady a silné kyseliny odvodit:

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} [\text{p}K_B(B) + \log(c_S)_r]$$

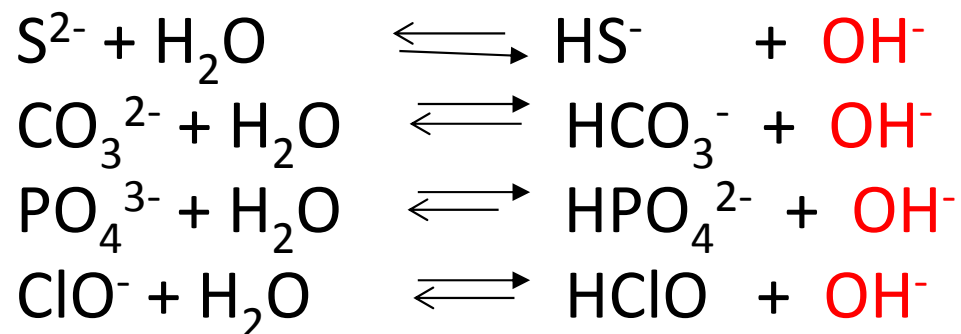
roztok soli vzniklé ze silné kyseliny a slabé zásady je tím kyselejší, čím větší je koncentrace rozpuštěné soli a čím slabší je příslušná zásada

Hydrolýza solí

sůl odvozená od **slabé kyseliny** a **silné zásady** tvoří roztoky **zásadité**

Příklad: Na_2S , Na_2CO_3 , K_3PO_4 , NaClO

Anionty slabé kyseliny jsou nestabilní, reagují jako zásady a při reakci s vodou uvolňují ionty OH^-



Z toho vyplývá obecný výraz pro výpočet pH solí slabých kyselin a silných zásad:

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_v \cdot c(\text{solí})}{K_A} \longrightarrow \text{pOH} = 7 - \frac{1}{2}[\text{p}K_A - \log(c)]$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}[\text{p}K_A + \log(c)]$$

Hydrolýza solí

sůl odvozená od slabé kyseliny a slabé zásady

tvoří roztoky přibližně **neutrální**

Příklad: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Hydrolýze podléhají oba ionty, takže se současně uvolňují ionty H_3O^+ i OH^- , a proto není rovnováha těchto iontů příliš narušena

pro sůl **ze slabé zásady a slabé kyseliny**
lze **odvodit:**

$$pH = 7 + \frac{1}{2} [pK_A(A) - pK_B(B)]$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} [pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}) - pK_B(\text{NH}_3)]$$

hodnota pH roztoku vzniklého ze slabé kyseliny a slabé zásady nezávisí na koncentraci této soli, ale na rozdílu síly kyseliny a zásady

Hammettova funce kyselosti

Hammettova funce kyselosti (H_0) míra kyselosti velmi koncentrovaných roztoků silných kyselin, včetně superkyselin.

$$H_0 = pK_{BH^+} + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$



$$H_0 = -\log \frac{a_{H^+} \gamma_B}{\gamma_{BH^+}}$$
$$= -\log[H^+] = \text{pH}$$

Typical Hammett acidity (H_0) of some strong acids used in catalysis

Acid	H_0^a
Conc. H_2SO_4	~ -12
Anhydrous HF	~ -10
$SiO_2-Al_2O_3$	- 8.2 - 10
SiO_2-MgO	< + 1.5
$SbF_5-Al_2O_3$	< -13.2
Zeolite, H-ZSM-5	-8.2 - 13
Zeolite, RE-H-Y	-8.2 - 13

Pro zředěné roztoky

$a_{H^+} \rightarrow [H^+]$, $\gamma_B \rightarrow 1$ and $\gamma_{BH^+} \rightarrow 1$.

Acid			Base				
 Increasing acid strength	perchloric acid	HClO_4	}	Do not undergo base ionization in water	ClO_4^-	perchlorate ion	 Increasing base strength
	sulfuric acid	H_2SO_4			HSO_4^-	hydrogen sulfate ion	
	hydrogen iodide	HI			I^-	iodide ion	
	hydrogen bromide	HBr			Br^-	bromide ion	
	hydrogen chloride	HCl			Cl^-	chloride ion	
	nitric acid	HNO_3			NO_3^-	nitrate ion	
	hydronium ion	H_3O^+	H_2O	water			
	hydrogen sulfate ion	HSO_4^-	SO_4^{2-}	sulfate ion			
	phosphoric acid	H_3PO_4	H_2PO_4^-	dihydrogen phosphate ion			
	hydrogen fluoride	HF	F^-	fluoride ion			
	nitrous acid	HNO_2	NO_2^-	nitrite ion			
	acetic acid	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	CH_3CO_2^-	acetate ion			
	carbonic acid	H_2CO_3	HCO_3^-	hydrogen carbonate ion			
	hydrogen sulfide	H_2S	HS^-	hydrogen sulfide ion			
	ammonium ion	NH_4^+	NH_3	ammonia			
	hydrogen cyanide	HCN	CN^-	cyanide ion			
	hydrogen carbonate ion	HCO_3^-	CO_3^{2-}	carbonate ion			
	water	H_2O	OH^-	hydroxide ion			
	hydrogen sulfide ion	HS^-	}	Undergo complete base ionization in water	S^{2-}	sulfide ion	
	ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$			$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	ethoxide ion	
ammonia	NH_3	NH_2^-			amide ion		
hydrogen	H_2	H^-			hydride ion		
methane	CH_4	CH_3^-			methide ion		

Superkyseliny

Superkyseliny jsou látky, které jsou kyselější než 98% kyselina sírová. Mají nižší hodnotu Hammettovy kyselostní funkce než -12. Patří mezi ně:

Kyselina fluoroantimoničná (nejsilnější) ($H_0 = -31,3$)

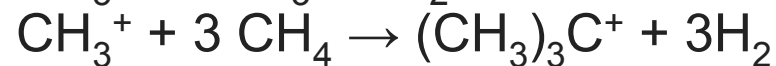
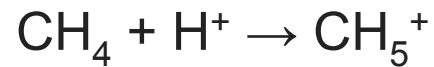
Magická kyselina (směs fluorsírové a fluoridu antimonického) ($H_0 = -19,2$)

Kyselina fluorosírová ($H_0 = -15,1$)

Kyselina trifluormethansulfonová ($H_0 = -14,9$)

Kyselina chloristá ($H_0 = -13,0$)

Tyto kyseliny jsou schopny esterifikace a jsou schopny reagovat s methanem podle rovnice:



Acidobazické chování oxidů

s atomovým číslem vzrůstá ve skupinách zásadotvorný/zásaditý charakter oxidů, hydroxidů, oxokyselin a klesá v periodách.

basicity increases ↓	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅		F ₂ O
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀	SO ₃	Cl ₂ O ₇
	K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅	SeO ₃	Br ₂ O
	Rb ₂ O	SrO	In ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	TeO ₃	I ₂ O ₅
	Cs ₂ O	BaO	Tl ₂ O ₃	PbO ₂	Bi ₂ O ₅		

← acidity increases →

1A (1)							8A (18)
	2A (2)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	
1							
2	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅ N ₂ O ₃		
3	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀ P ₄ O ₆	SO ₃ SO ₂	Cl ₂ O ₇ Cl ₂ O
4	K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅ As ₄ O ₆	SeO ₃ SeO ₂	Br ₂ O
5	Rb ₂ O	SrO	In ₂ O ₃ In ₂ O	SnO ₂ SnO	Sb ₂ O ₅ Sb ₄ O ₆	TeO ₃ TeO ₂	I ₂ O ₅
6	Cs ₂ O	BaO	Tl ₂ O	PbO ₂ PbO	Bi ₂ O ₃	PoO ₂ PoO	
7	Fr ₂ O	RaO					

Strongly basic

Weakly basic

Amphoteric

Strongly acidic

Moderately acidic

Weakly acidic

Acidobazické chování oxokyselin

Čím slabší je O-H bond tím silnější je kyselina. O-H bond je oslabována v důsledku rostoucí elektronegativity centrálního atomu.

Zvýšení počtu atomu kyslíku zvyšuje oxidační číslo centrálního atomu. Vyšší oxidační číslo na centrálním atomu reprezentuje pozitivní náboj na atomu.

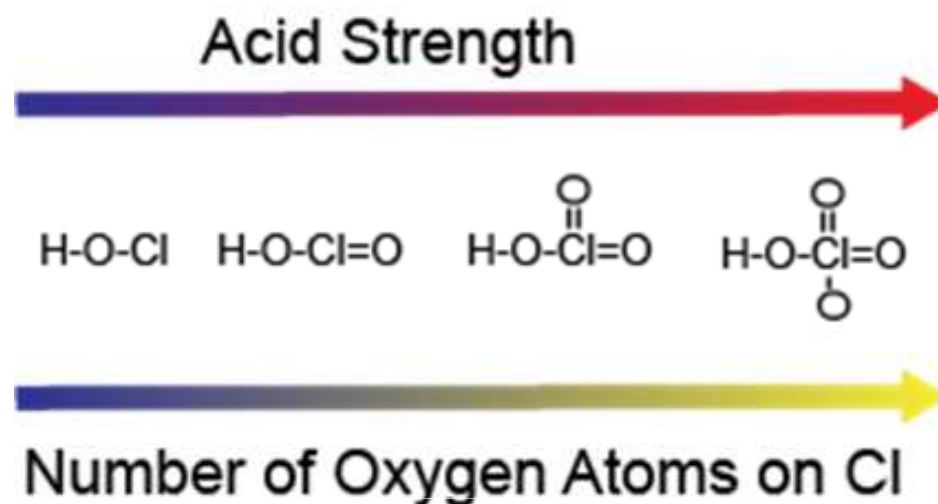
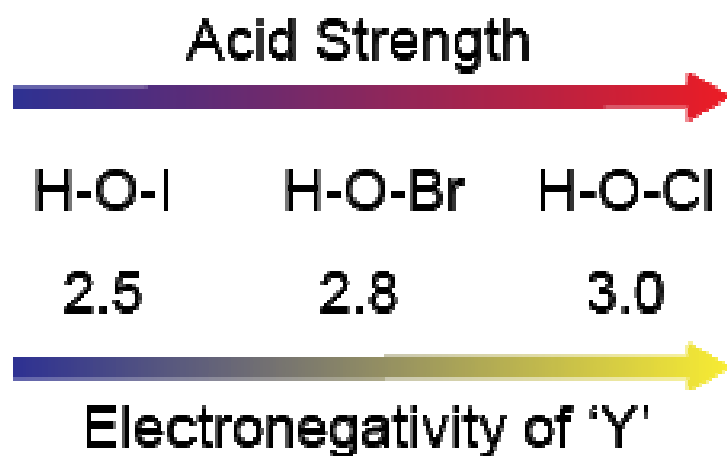
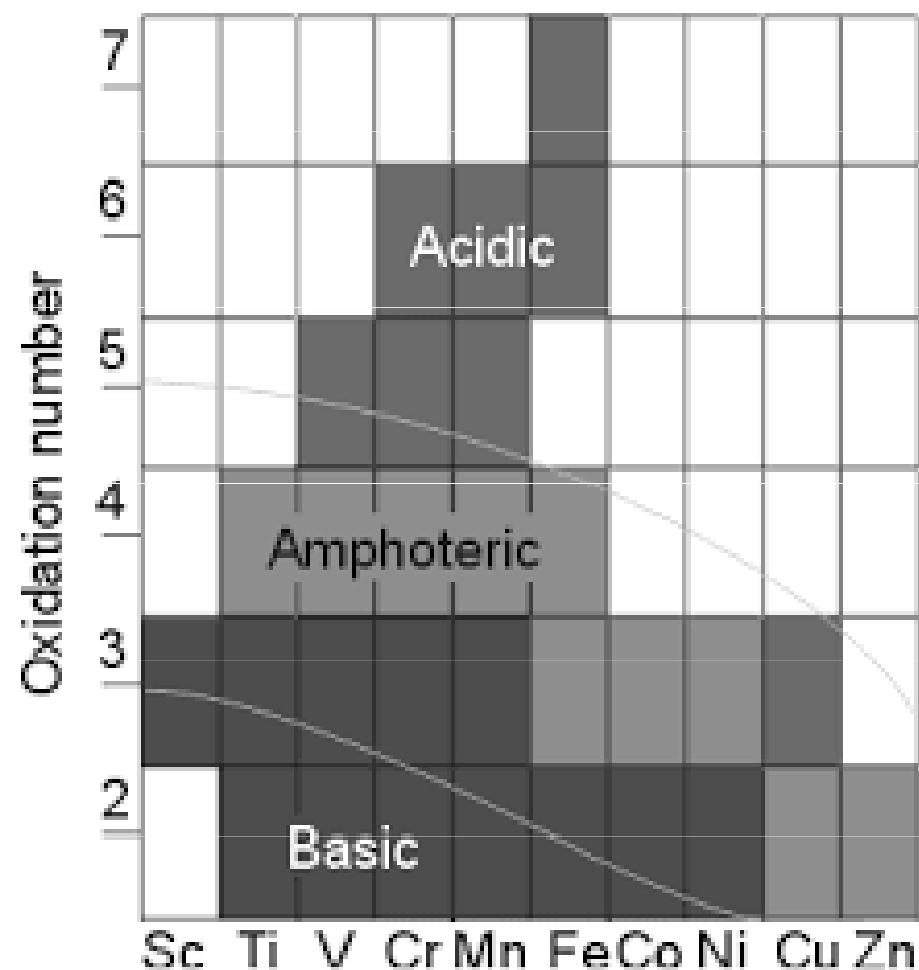


TABLE 16.6 Electronegativity Values (EN) of Y and Acid-Dissociation Constants (K_a) of the Hypohalous Acids, H—O—Y

Acid	EN of Y	K_a
HClO	3.0	3.0×10^{-8}
HBrO	2.8	2.5×10^{-9}
HIO	2.5	2.3×10^{-11}

Acid	Formula	Chlorine oxidation state	pK_a
<u>Hypochlorous acid</u>	HClO	+1	+7.5
<u>Chlorous acid</u>	HClO ₂	+3	+2.0
<u>Chloric acid</u>	HClO ₃	+5	-1.0
<u>Perchloric acid</u>	HClO ₄	+7	-10

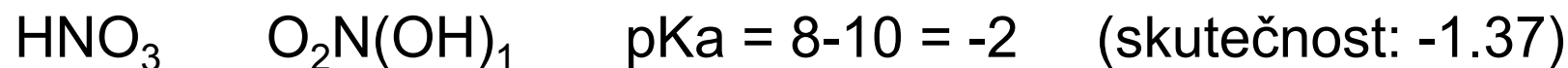
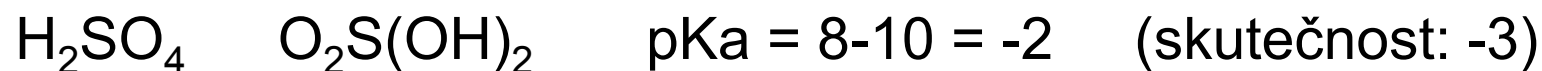
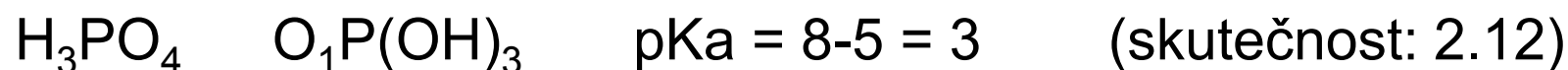


Síla kyseliny roste s vyšším poměrem kyslíků vzhledem k vodíkům:

- HClO nejslabší
- HNO₂
- H₂CO₃
- H₂SO₄
- HNO₃
- HMnO₄ nejsilnější

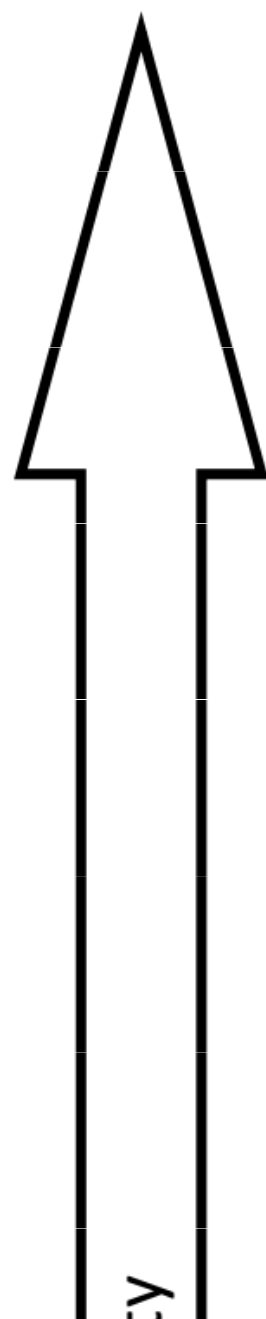
Paulingova pravidla

1. pro pKa kyseliny (O)_pE(OH)_q platí: $pK_a = 8 - 5p$



2. s každou ionizací do dalšího stupně se hodnota pKa zvyšuje o 5:





pKa	Chemical Formula	Name
-10	HClO ₄	Perchloric acid
-7	HCl	Hydrochloric acid
-3.0	H ₂ SO ₄	Sulfuric acid
-1.74	H ₃ O ⁺	Hydronium
-1.37	HNO ₃	Nitric acid
+1.96	HSO ₄ ⁻	Bisulfate ion
+1.90	H ₂ SO ₃	Sulfurous acid
+2.16	H ₃ PO ₄	Phosphoric acid
+2.46	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	-
+3.18	HF	Hydrofluoric acid
+4.75	CH ₃ COOH	Acetic acid
+4.97	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	-
+6.35	H ₂ CO ₃	Carbonic acid
+6.74	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	-
+6.99	H ₂ S	Dihydrogen sulfide
+7.20	HSO ₃ ⁻	Sulfurous acid
+7.21	H ₂ PO ₄ ⁻	Dihydrogen phosphate
+8.96	[Zn(H ₂ O) ₆] ²⁺	-
+9.21	HCN	Hydrogen cyanide
+9.25	NH ₄ ⁺	Ammonium
+10.33	HCO ₃ ⁻	Bicarbonate

TABLE 7.4 Stepwise Dissociation Constants for Several Common Polyprotic Acids

Name	Formula	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Phosphoric acid	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	6.2×10^{-8}	4.8×10^{-13}
Arsenic acid	H_3AsO_4	5×10^{-3}	8×10^{-8}	6×10^{-10}
Carbonic acid*	H_2CO_3	4.3×10^{-7}	4.8×10^{-11}	
Sulfuric acid	H_2SO_4	Large	1.2×10^{-2}	
Sulfurous acid	H_2SO_3	1.5×10^{-2}	1.0×10^{-7}	
Hydrosulfuric acid†	H_2S	1.0×10^{-7}	$\approx 10^{-19}$	
Oxalic acid	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	6.5×10^{-2}	6.1×10^{-5}	
Ascorbic acid (vitamin C)	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	7.9×10^{-5}	1.6×10^{-12}	

*This is really $\text{CO}_2(\text{aq})$.

†The K_{a2} value for H_2S is quite uncertain. Its small size makes it very difficult to measure.

Tabella 14.7 Valori delle $\text{p}K_a$ di acidi poliprotici

Acido	$\text{p}K_{a1}$	$\text{p}K_{a2}$	$\text{p}K_{a3}$
Acido solforico, H_2SO_4	Forte	1,92	
Acido ossalico, $(\text{COOH})_2$	1,23	4,19	
Acido solforoso, H_2SO_3	1,81	6,91	
Acido fosforoso, H_2PO_3	2,00	6,59	
Acido fosforico, H_3PO_4	2,12	7,21	12,67
Acido tartarico, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	3,22	4,82	
Acido carbonico, H_2CO_3	6,37	10,25	
Acido solfidrico, H_2S	6,88	14,15	

Součin rozpustnosti a HSAB

Rozpustnost ve vodě

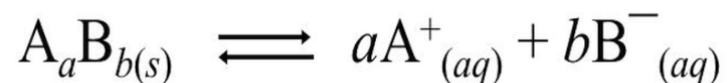
Voda rozpouští látky, které disponují alespoň jednou "tvrdou" částí. Sloučenina vznikající kombinací soft acid-soft base je málo rozpustná v polárních rozpouštědlech jako voda.

Sulfid olovnatý není rozpustný ve vodě (sulfidový anion je měkčí zásadou než oxidový anion; olovnatý kation je měkkou Lewisovou kyselinou).

Sulfid sodný ale rozpustný ve vodě je, protože sodný kation je tvrdou Lewisovou kyselinou, kterou voda dobře solvatuje.

Jodid stříbrný je nerozpustný ve vodě díky kombinaci soft acid, Ag^+ and soft base, I^- .

Jodid lithný je výsledek kombinace Li^+ (hard acid) a I^- (soft base) a tedy rozpustný ve vodě.



$$K_c = \frac{[\text{A}^+]^a[\text{B}^-]^b}{[\text{A}_a\text{B}_b]}$$

$$\mathbf{K_{sp} = [\text{A}^+]^a[\text{B}^-]^b}$$

Table 5-7

Solubility-Product Constants, K_{sp} , at 25°C

Fluorides		Chromates (<i>cont.</i>)		Hydroxides (<i>cont.</i>)	
BaF ₂	2.4×10^{-6}	Ag ₂ CrO ₄	1.9×10^{-12}	Ni(OH) ₂	1.6×10^{-16}
MgF ₂	8×10^{-8}	PbCrO ₄	2×10^{-16}	Zn(OH) ₂	4.5×10^{-17}
PbF ₂	4×10^{-8}	Carbonates		Cu(OH) ₂	1.6×10^{-19}
SrF ₂	7.9×10^{-10}	NiCO ₃	1.4×10^{-7}	Hg(OH) ₂	3×10^{-26}
CaF ₂	3.9×10^{-11}	CaCO ₃	4.7×10^{-9}	Sn(OH) ₂	3×10^{-27}
Chlorides		BaCO ₃	1.6×10^{-9}	Cr(OH) ₃	6.7×10^{-31}
PbCl ₂	1.6×10^{-5}	SrCO ₃	7×10^{-10}	Al(OH) ₃	5×10^{-33}
AgCl	1.7×10^{-10}	CuCO ₃	2.5×10^{-10}	Fe(OH) ₃	6×10^{-38}
Hg ₂ Cl ₂ ^a	1.1×10^{-18}	ZnCO ₃	2×10^{-10}	Co(OH) ₃	2.5×10^{-43}
Bromides		MnCO ₃	8.8×10^{-11}	Sulfides	
PbBr ₂	4.6×10^{-6}	FeCO ₃	2.1×10^{-11}	MnS	7×10^{-16}
AgBr	5.0×10^{-13}	Ag ₂ CO ₃	8.2×10^{-12}	FeS	4×10^{-19}
Hg ₂ Br ₂ ^a	1.3×10^{-22}	CdCO ₃	5.2×10^{-12}	NiS	3×10^{-21}
Iodides		PbCO ₃	1.5×10^{-15}	CoS	5×10^{-22}
PbI ₂	8.3×10^{-9}	MgCO ₃	1×10^{-15}	ZnS	2.5×10^{-22}
AgI	8.5×10^{-17}	Hg ₂ CO ₃ ^a	9.0×10^{-15}	SnS	1×10^{-26}
Hg ₂ I ₂ ^a	4.5×10^{-29}	Hydroxides		CdS	1.0×10^{-28}
Sulfates		Ba(OH) ₂	5.0×10^{-3}	PbS	7×10^{-29}
CaSO ₄	2.4×10^{-5}	Sr(OH) ₂	3.2×10^{-4}	CuS	8×10^{-37}
Ag ₂ SO ₄	1.2×10^{-5}	Ca(OH) ₂	1.3×10^{-6}	Ag ₂ S	5.5×10^{-51}
SrSO ₄	7.6×10^{-7}	AgOH	2.0×10^{-8}	HgS	1.6×10^{-54}
PbSO ₄	1.3×10^{-8}	Mg(OH) ₂	8.9×10^{-12}	Bi ₂ S ₃	1.6×10^{-72}
BaSO ₄	1.5×10^{-9}	Mn(OH) ₂	2×10^{-13}	Phosphates	
Chromates		Cd(OH) ₂	2.0×10^{-14}	Ag ₃ PO ₄	1.8×10^{-18}
SrCrO ₄	3.6×10^{-6}	Pb(OH) ₂	4.2×10^{-15}	Sr ₃ (PO ₄) ₂	1×10^{-31}
Hg ₂ CrO ₄ ^a	2×10^{-9}	Fe(OH) ₂	1.8×10^{-15}	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1.3×10^{-32}
BaCrO ₄	8.5×10^{-11}	Co(OH) ₂	2.5×10^{-16}	Ba ₃ (PO ₄) ₂	6×10^{-39}
				Pb ₃ (PO ₄) ₂	1×10^{-54}

^aAs Hg₂²⁺ ion. $K_{sp} = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{X}^-]^2$

Systematická část

VODÍK

- nejlehčí a nejjednodušší plynný chemický prvek, tvořící převážnou část hmoty ve vesmíru (přes 90 at. %). Plynný vodík se v našem prostředí vyskytuje ve formě dvouatomových molekul H_2 , je však známo, že v mezihvězdném prostoru je přítomen z převážné části jako atomární vodík H.

- v zemské kůře třetí nejrozšířenější prvek (po O a Si): 15 at. % , resp. 0.9 hmotnostních % ; většina vodíku v přírodě je vázána v molekulách vody.

- vodík vytváří sloučeniny se všemi prvky periodické tabulky (s výjimkou vzácných plynů), zejména pak s uhlíkem, kyslíkem, sírou a dusíkem, které tvoří základní stavební jednotky života na Zemi.

- vodík je schopen tvořit zvláštní typ chemické vazby, nazývaný vodíková vazba nebo také vodíkový můstek, kde vázaný atom vodíku vykazuje afinitu i k dalším atomům, s nimiž není poután klasickou chemickou vazbou. Mimořádně silná je vodíková vazba s atomy kyslíku, což vysvětluje anomální fyzikální vlastnosti vody (vysoký bod varu a tání atd.).

První prvek periodického systému;

el. konfigurace: $1s^1$

nejednoznačné zařazení, nejčastěji zařazován do 1. nebo 7. hlavní podskupiny

$H\cdot$ = chybí 1 elektron do konfigurace nejbližšího vzácného plynu

H_2

H^+ = proton

H^-

- oxidační číslo: +I a -I,

- typická tvorba kovalentní vazby jako u prvků ze středu 2. periody

- **vysoká ionizační energie:** + 13.6 eV (1312 kJ / mol) srovnatelná s nejelektronegativnějšími prvky (důsledek nepatrného rozměru atomu) \Rightarrow kovalentní vazby

- **izotopy:** (lehký) vodík 1H ; deuterium (těžký vodík) 2H či D; tritium 3H či T (radioaktivní).

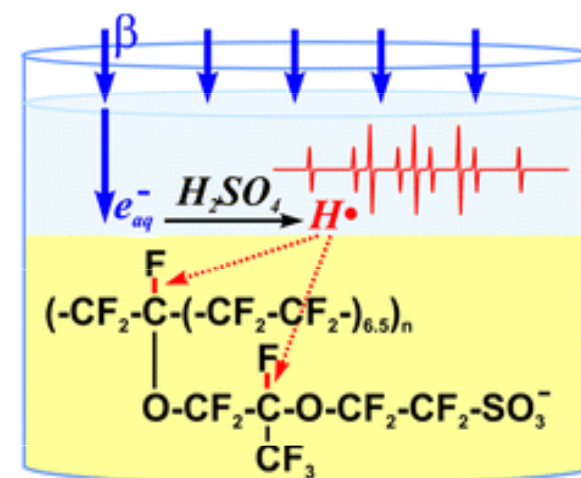
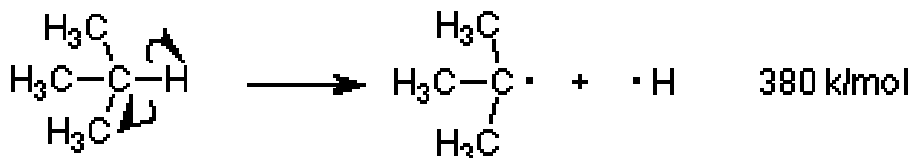
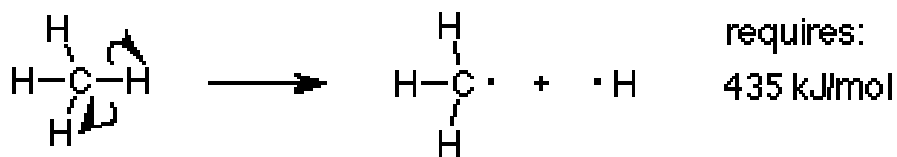
Atomární vodík ($1s^1$)

= vodíkový radikál. Chybí 1 elektron do konfigurace nejbližšího vzácného plynu, samostatně je přítomen v mezihvězdném prostoru .

H_2 - obtížně štěpitelný na atomy H ($\Delta H = +430.53$ KJ/mol)

- pouze vlivem elektrického výboje nebo krátkovlnným zářením
- rychlá rekombinační reakce za uvolnění velkého množství tepla

Odštěpuje se při radiálních reakcích uhlovodíků



Svařování atomárním vodíkem

= proces obloukového svařování, kdy elektrický oblouk hoří mezi dvěma wolframovými elektrodami v atmosféře vodíku. Proud vodíku prochází elektrickým obloukem, který disociuje molekuly H_2 na atomy díky absorpci velkého množství energie z oblouku:

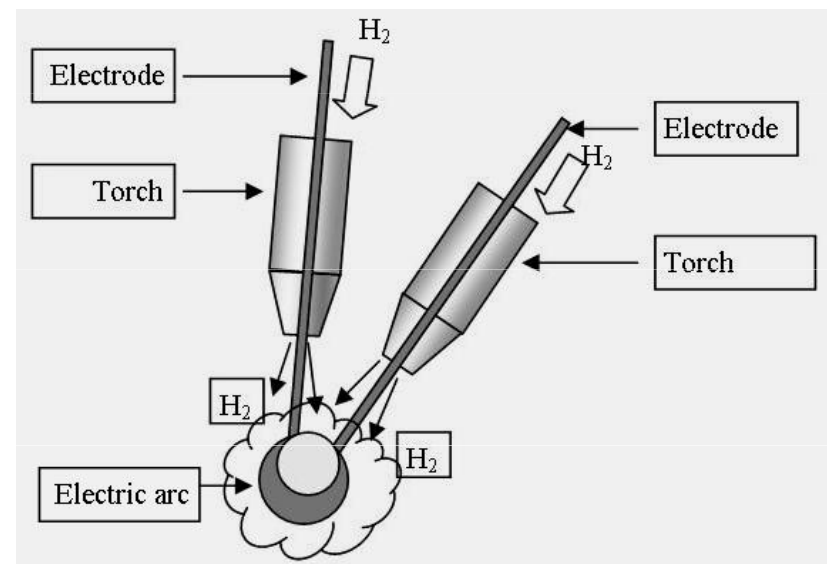


V okamžiku kdy atomy vodíku dopadnou na relativně chladný podklad (např. svarový kov), dojde k jejich rekombinaci :



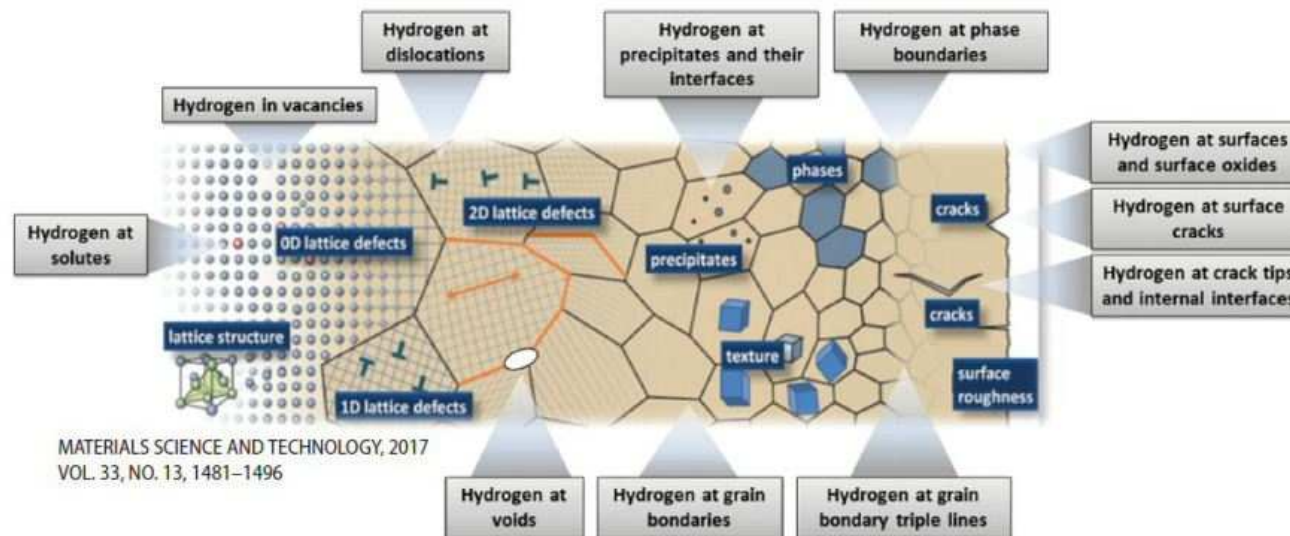
Teplota plamene dosahuje 3400 - 4000 °C. Dosahovaná teplota je postačující pro tavení wolframu a jiných těžkovitělných prvků. Vodík také působí mj. jako ochranná atmosféra, která chrání roztavený kov před kontaminací nežádoucími prvky, zejména uhlíkem, dusíkem a kyslíkem.

Molekuly H_2 vyhoří také, ale za uvolnění nižšího objemu tepla.



Vodíkové křehnutí

= proces, kdy se kovy, zejména ocel, stávají křehkými následkem difuze vodíku do krystalové mřížky kovu, například při svařování (tzv. fish eye vada). Při svařování dojde k difuzi vodíku do svaru (ať nedostatečnou ochranou atmosférou svaru, nebo špatným technologickým postupem) a jeho uvěznění v mřížce kovu. Po čase dojde k rekombinaci vodíku a vodík se změní z 2H na H_2 , a tím zvětší svůj objem, takže vzniknou vnitřní napětí. Při zatížení svaru pak dojde k jeho prasknutí.

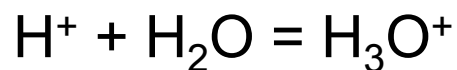


Vodík „ve stavu zrodu“ ("in statu nascendi")

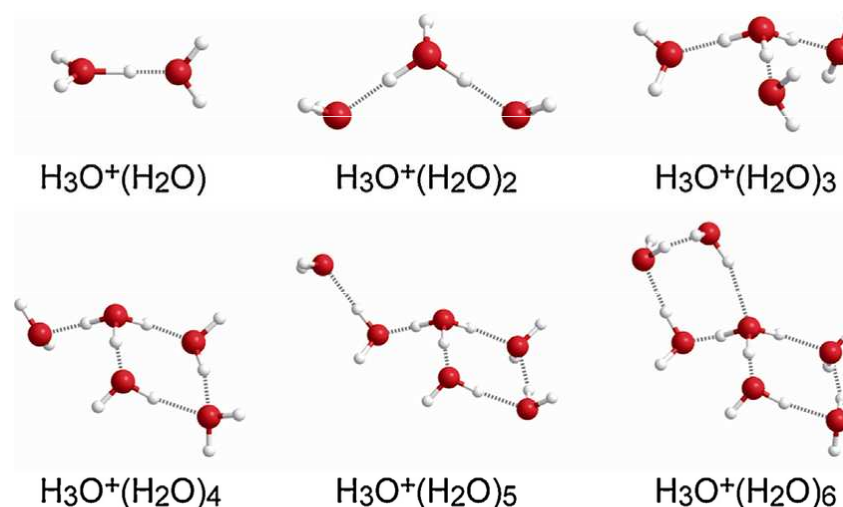
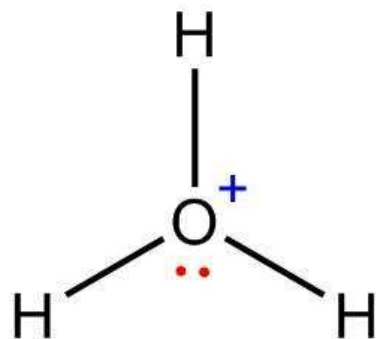
= vysoce reaktivní, s velmi silnými redukčními vlastnostmi. Nejedná se o atomární vodík, zvýšená aktivita souvisí spíše s kinetickými efekty.

H⁺ (1s⁰)

Vzniká ztrátou valenčního elektronu (podobně vznikají kationty alkalických kovů)
 Vznik H⁺ je přes vysokou ionizační energii možný, zejména v prostředí, které je schopno solvatovat protony a tím kompenzovat energii potřebnou k roztržení vazby a ionizaci - proto H⁺ existuje ve vodě pouze jako hydratovaný .



$$\Delta H = -1075 \text{ kJ/mol}$$



ΔG_{solv}	Benzene	Toluene	Methanol	DMSO	Water
ϵ	2.25	2.38	32.63	46.70	78.40
$\Delta G(\text{H}^\cdot)$	-1344.1	-1344.1	-1344.1	-1344.1	-1344.1
$\Delta G_{\text{solv}}(\text{H}^+)$	-857.5	-883.2	-1014.9	-1094.0	-1004.0
$\Delta G_{\text{solv}}(\text{e}^-)$	-1.6	-5.5	-77.6	-129.0	-89.3

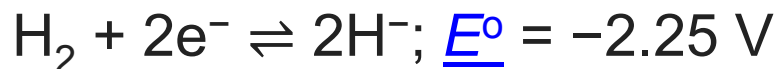
H⁻ (1s²)

Existuje iontových hydridech, zaujímá konfiguraci nejbližšího vzácného plynu.

Vodík má poměrně nízkou **elektronovou afinitu** (72.77 kJ/mol) and jako silná **Lewisova báze** reaguje exotermicky s protonem



Nízká **elektronová afinita** a energie H–H vazby ($\Delta H_{\text{BE}} = 436 \text{ kJ/mol}$) ukazuje, že hydridový ion je silné reduční činidlo



H₂

Vodík je bezbarvý, lehký plyn, obtížně zkapalnitelný, bez chuti a zápachu. Je hořlavý, hoří namodralým plamenem, ale hoření nepodporuje. Je 14,38× lehčí než vzduch a vede teplo sedmkrát lépe než vzduch.

Vodík je za normální teploty stabilní, za pokojové teploty se slučuje pouze s fluorem. Je značně reaktivnější při zahřátí, především s kyslíkem a halogeny se slučuje velmi bouřlivě, i když pro spuštění této reakce je nutná inicializace (např. jiskra, která zapálí kyslíko-vodíkový plamen).

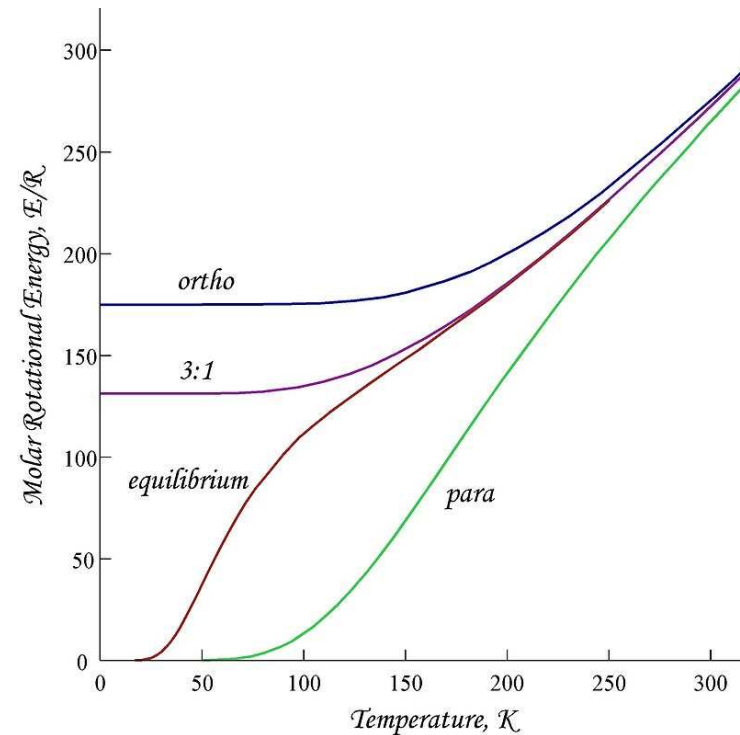
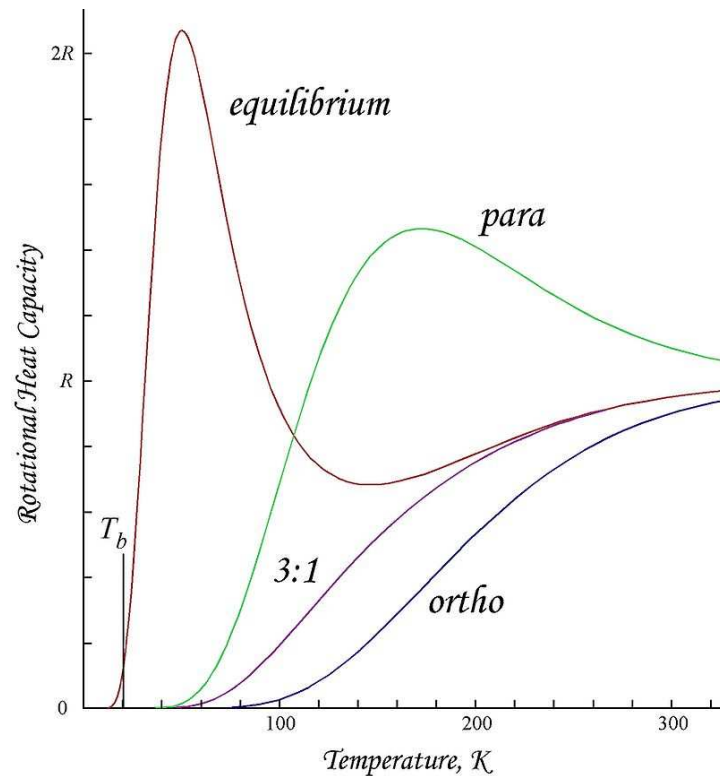
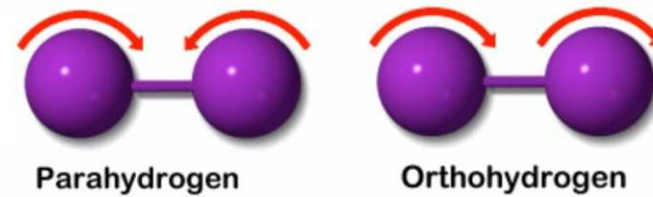
Vodík je velmi málo rozpustný ve vodě, ale některé kovy ho pohlcují (nejlépe palladium nebo platina), které poté fungují jako katalyzátory chemických reakcí. Je to způsobeno tím, že má vodík velmi malé molekuly, které jsou schopny procházet různými materiály.

Elementární vodík je na Zemi přítomen jen vzácně, nejvíce se vyskytuje v blízkosti sopek v sopečných plynech. V zemské atmosféře se vyskytuje jen ve vyšších vrstvách a díky své mimořádně nízké hmotnosti postupně z atmosféry vyprchává. Je jednou z podstatných složek zemního plynu, vyskytuje se i v ložiscích uhlí.

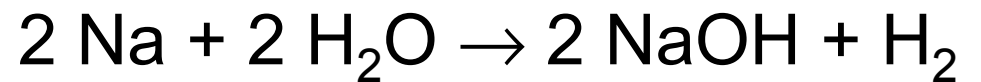
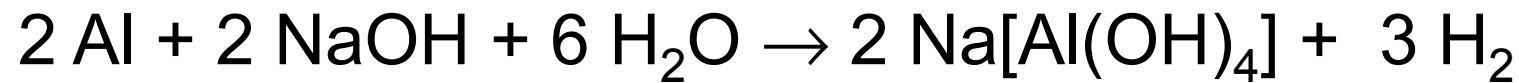
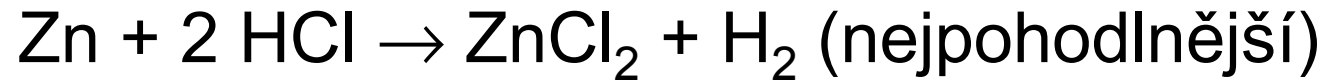
Spinové izomery vodíku

Molekulový vodík existuje ve 2 izomerních formách:

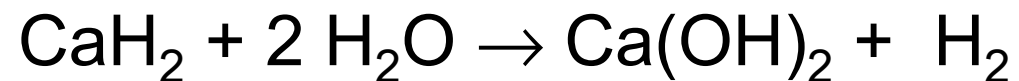
ortho-vodík $\uparrow\uparrow$ a *para*-vodík $\uparrow\downarrow$ (dle spinu jader), za laboratorní teploty cca 75% orthovodíku a 25% paravodíku.



Příprava



(vzhledem k bouřlivému průběhu je třeba užít Na amalgam místo kovového Na)



Výroba

1) Redukce vodní páry koksem za červeného žáru (Boschův proces):



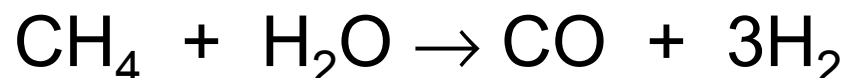
- vzniklý vodní plyn se nechá reagovat s vodní párou za katalýzy Fe_2O_3



- CO_2 se odstraňuje vypíráním vodou

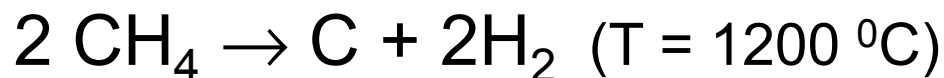
2) Výroba z ropných produktů:

a) parním reformováním



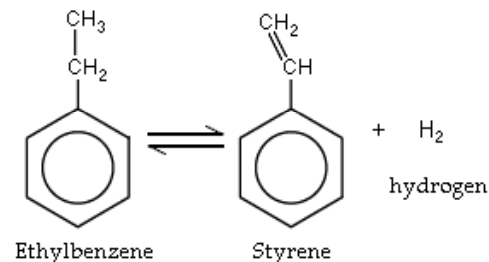
-katalýza $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 3 \text{ MPa}$

b) tepelným štěpením

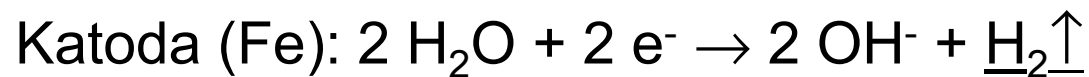


c) katalytickou (Pt) dehydrogenací

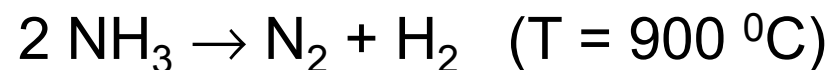
- např. při konverzi ethylbenzenu na styren



3) vedlejší produkt při výrobě NaOH elektrolýzou vodného roztoku NaCl

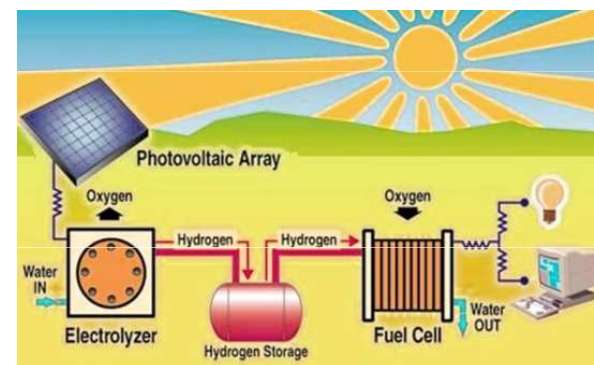
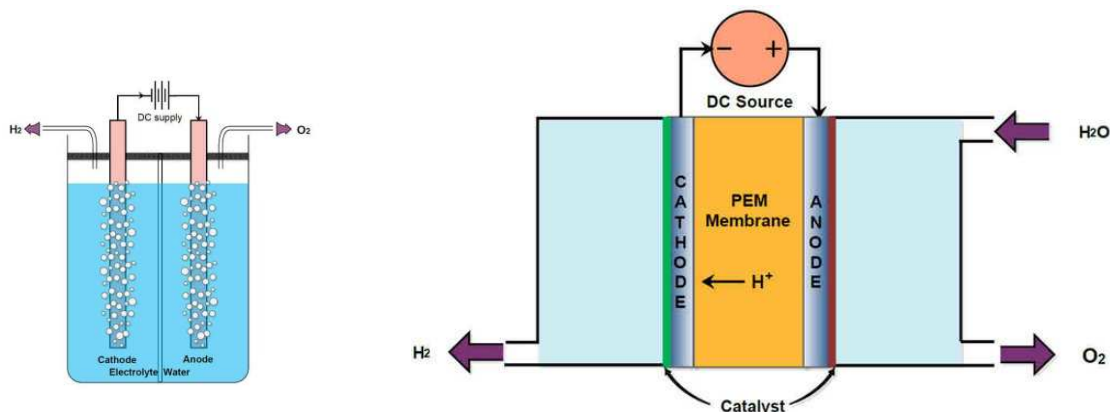


4) Tepelné štěpení NH₃



5) Elektrolýza vody

(pouze jako vedlejší produkt - drahé)



Biotechnologická příprava vodíku

Fotobiologické štěpení vody pomocí řas

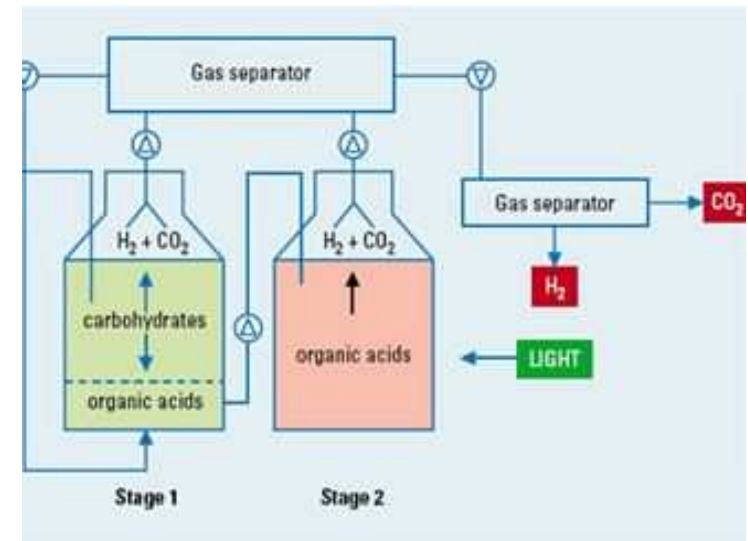
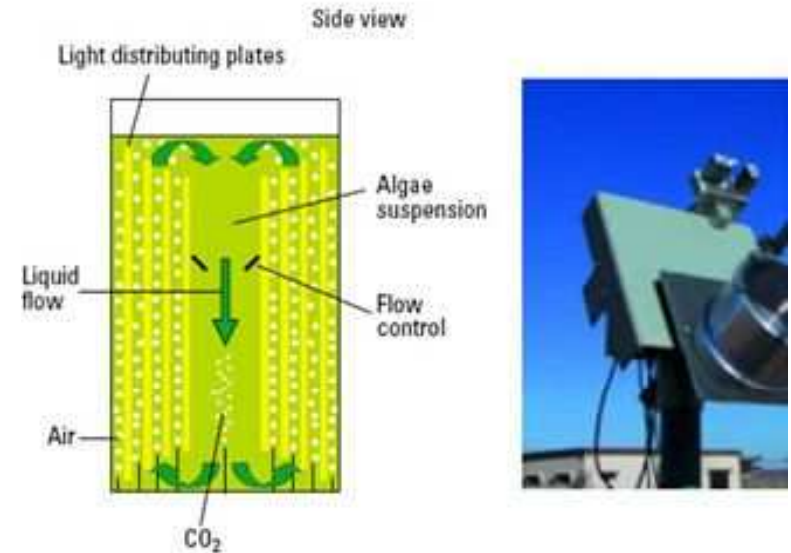
Fermentace resp. fotofermentace biomasy pomocí anaerobních bakterií

Enzymatický rozklad celulózy

Biokatalytická elektrolýza

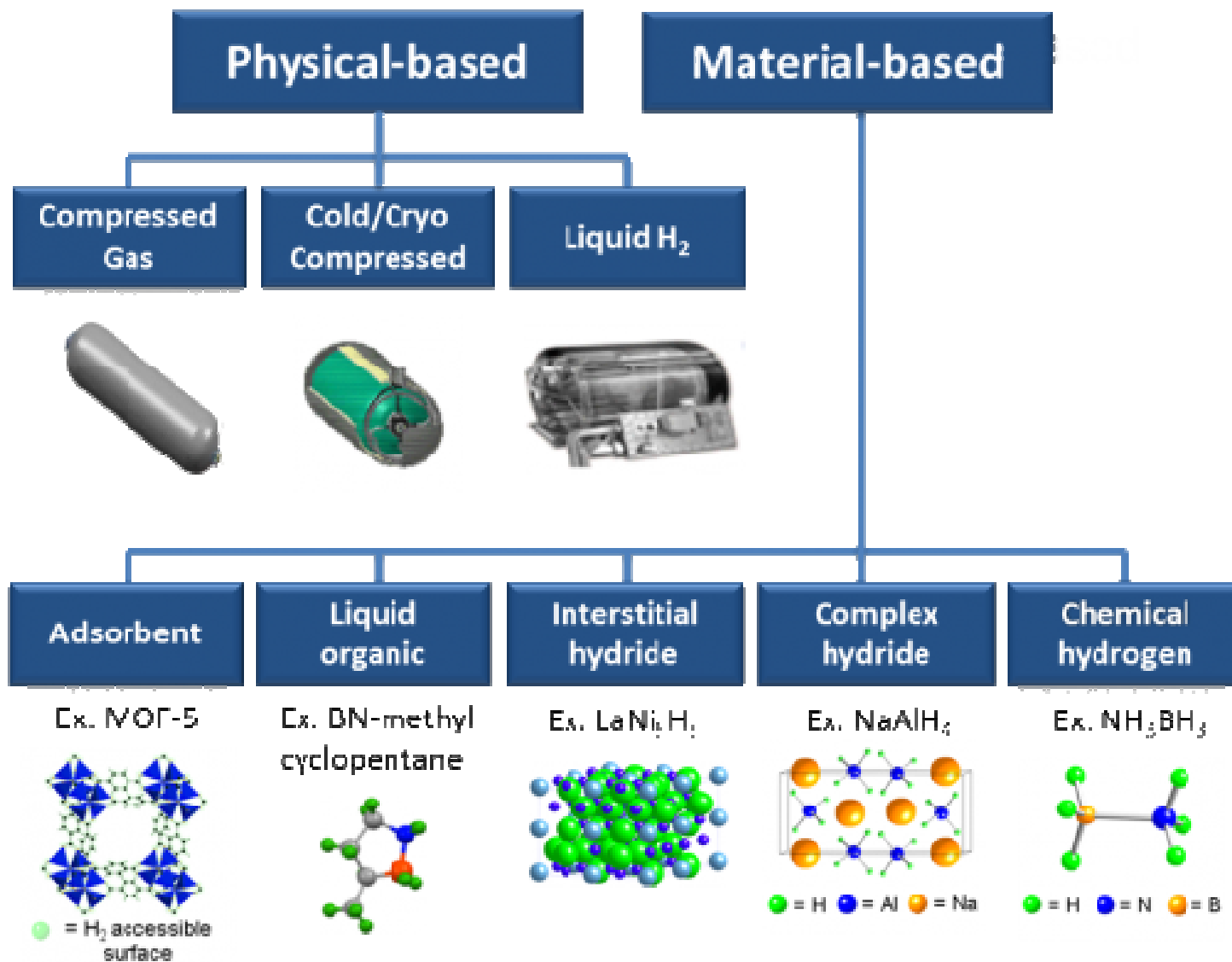
Další metody

fotokatalytický, termický nebo radiolytický rozklad vody, ferrosilikonová metoda, ...



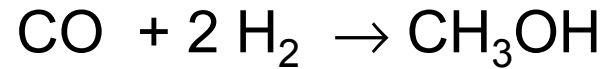
- komerčně se H_2 dodává v tlakových lahvích (15 MPa) označených **červeným** pruhem

How is hydrogen stored?

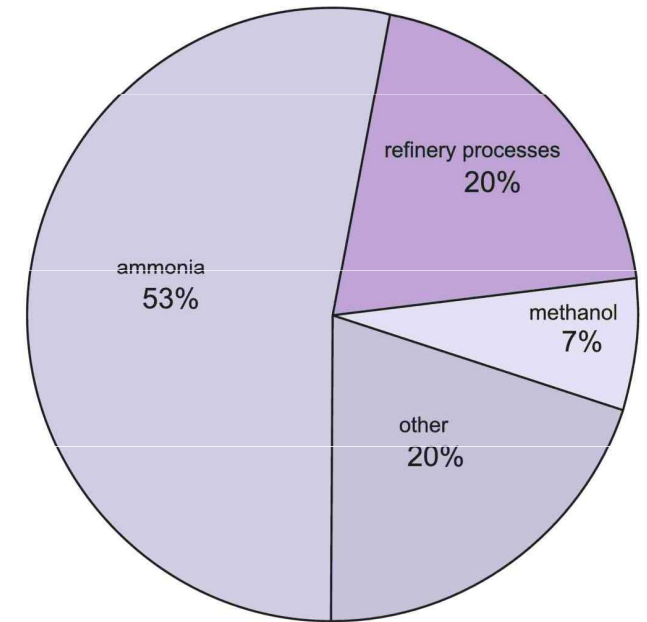
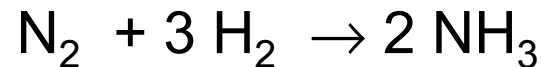


Průmyslové využití H₂

Syntéza methanolu:



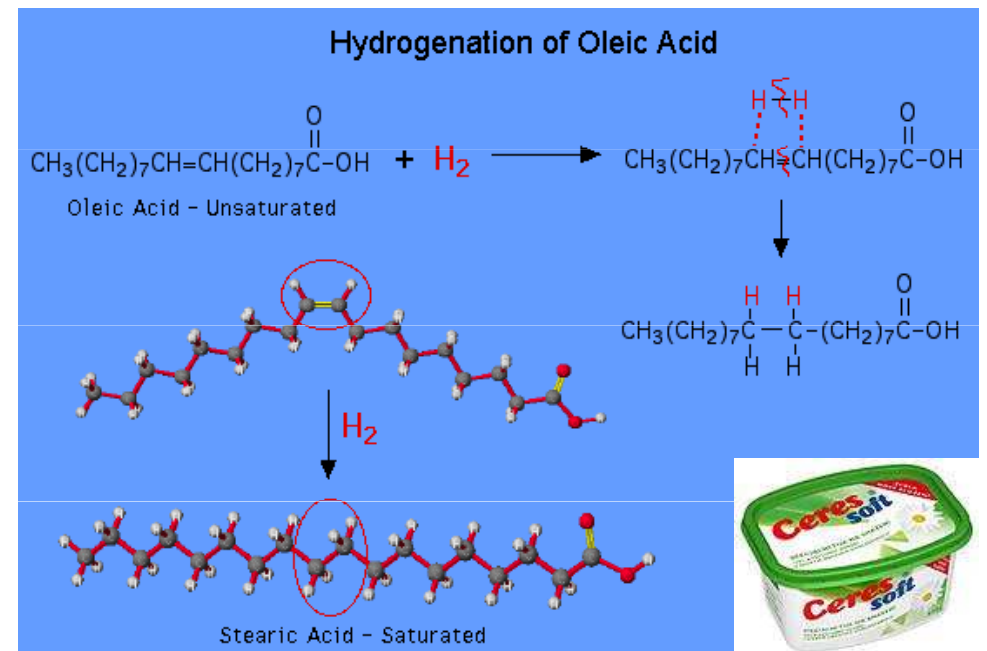
Syntéza amoniaku z prvků (Haber – Boschův proces)



Hydrogenace (např. ztužování tuků)

Hydrokrakování těžkých ropných frakcí

Svařování a řezání kovů



Vodík je plyn mnohem lehčí než vzduch, proto se dříve používal k **plnění vzducholodí**. 6. května 1937 došlo ale k havárii. Vzducholod' Hindenburg během několika vteřin shořela a zahynulo 36 lidí. Dnes se používá k plnění vzducholodí helium.



Vodík se používá k plnění meteorologických balonů, které vynášejí přístroje do vyšších vrstev atmosféry.



Kapalný vodík

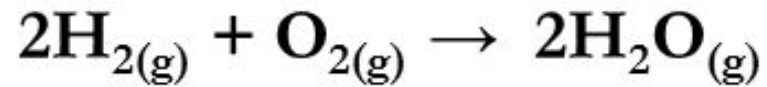
Aby byl vodík v přítomen tekuté formě (70.99 g/L při 20 K) za atmosférického tlaku musí být ochlazen na 20.28 K (−252.87 °C). Uchovává se v tlakových tepelně izolovaných nádobách.

Za pokojové teploty je plynný vodík tvořen hlavně v *ortho* formou, která ve zkapalněné formě podléhá pomalé exotermické přeměně na *para* isomer. Uvolňované teplo způsobuje var kapalného vodíku a tím i jeho ztráty. Z tohoto důvodu se před zkapalněním provádí přeměna *ortho* na *para* formu katalyzovaná např. Fe_2O_3 , aktivní uhlí, REE, sloučeniny uranu, niklu a chromu).

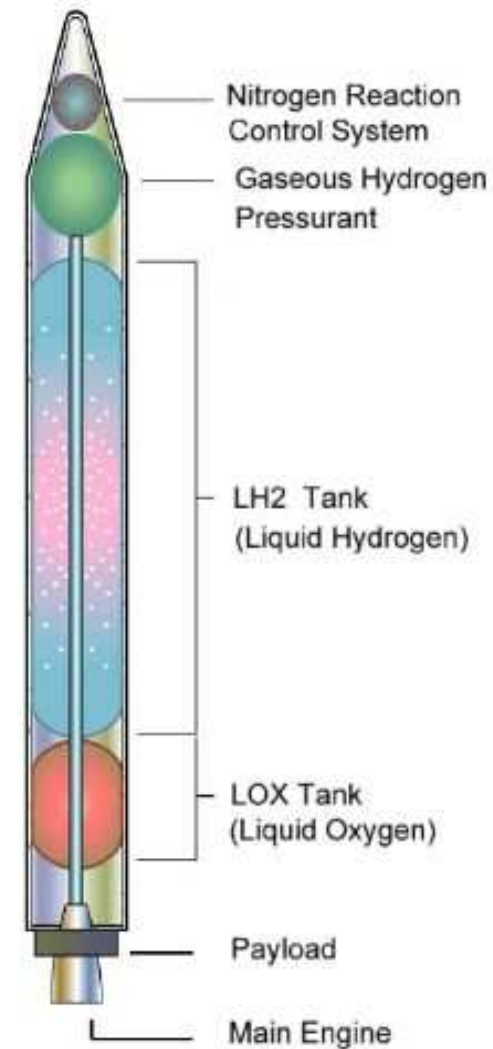
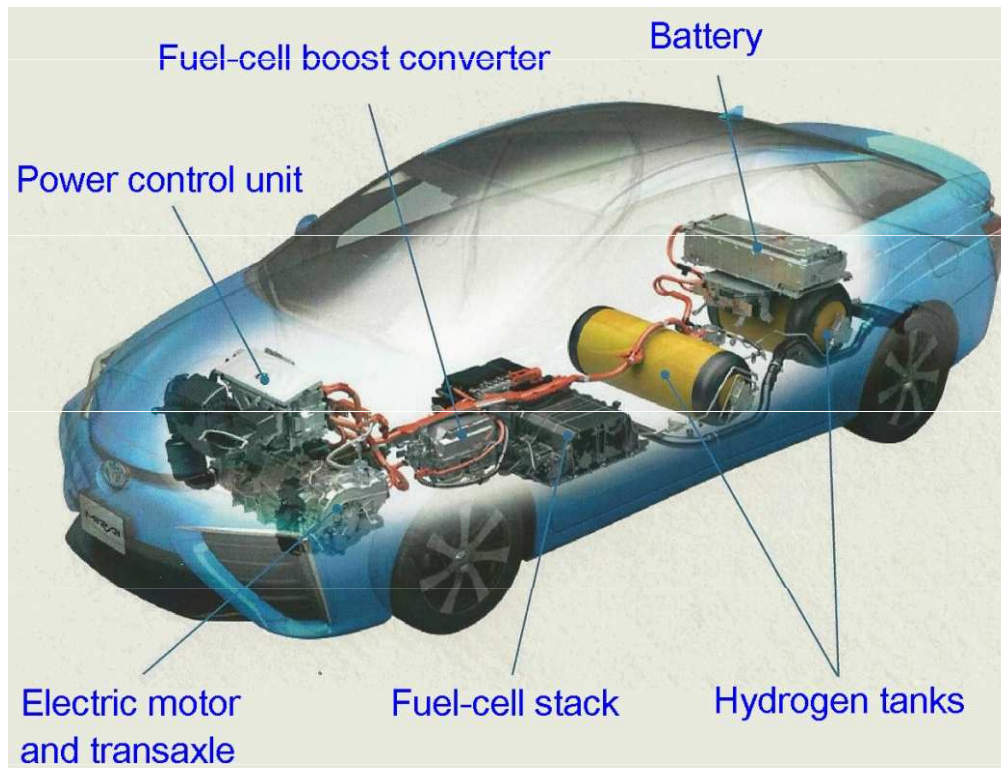
Kapalný vodík slouží jako **palivo do raketových motorů**. Při hoření vodíku se uvolňuje obrovské množství tepla, které slouží k pohonu.



Kapalný vodík



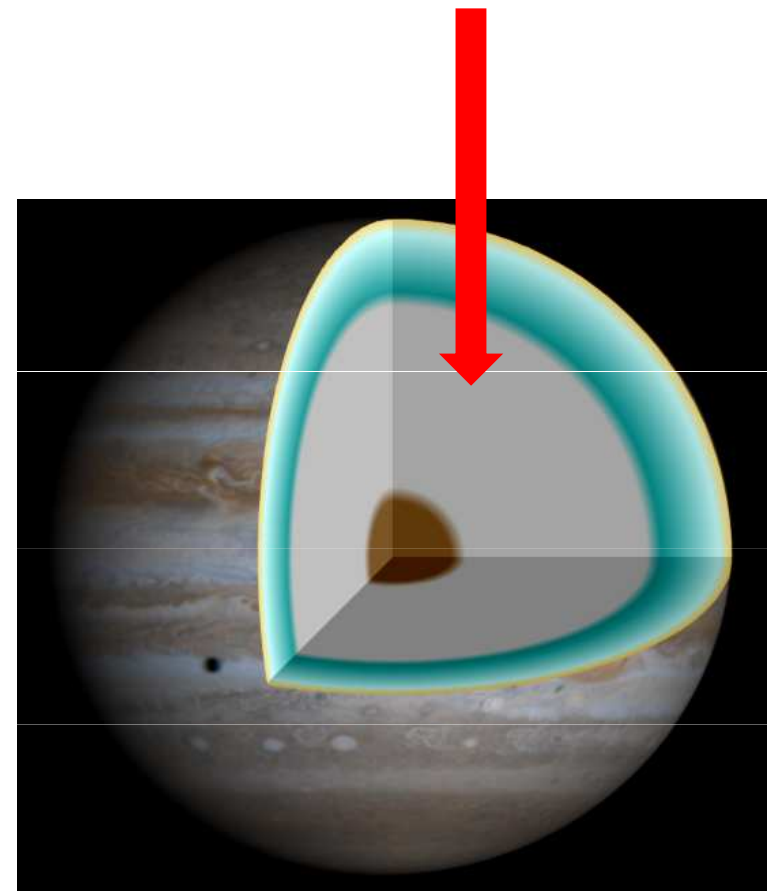
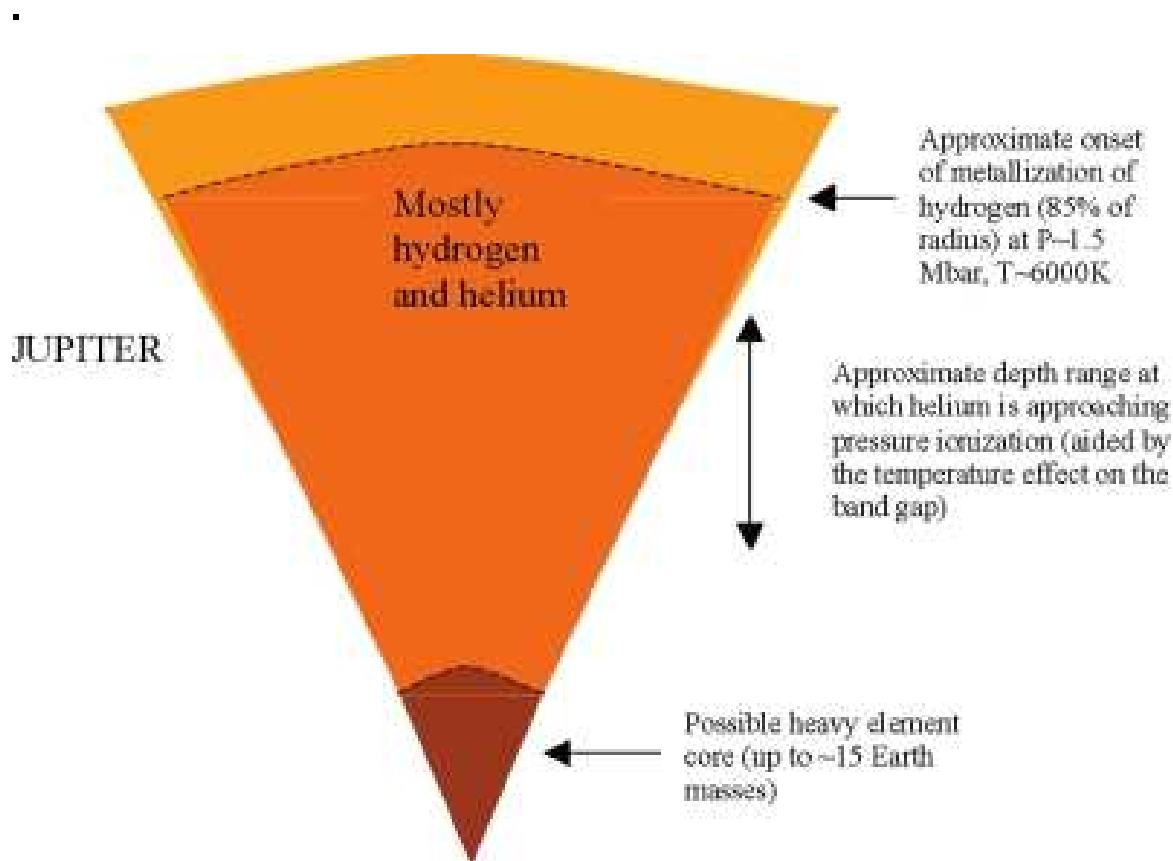
$$\Delta H^\circ = -484 \text{ kJ}$$



Při hoření vodíku vzniká pouze voda, která nijak nezatěžuje životní prostředí.

„Kovový“ vodík

= fáze vodíku vznikající při vysokých tlacích a při hustotách okolo $5 \times 10^3 \text{ g.cm}^{-3}$, chovající se jako elektrický vodič. Ve sluneční soustavě se vyskytuje v nitru Jupiteru a Saturnu (v důsledku gravitačního stlačení), kde generuje jejich magnetická pole



Reakce vodíku

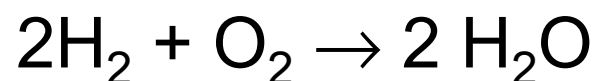
- vodík se slučuje s mnohými prvky, ve sloučeninách vodíku převažuje kovalentní charakter vazeb.

- přímo se slučuje se všemi halogeny,

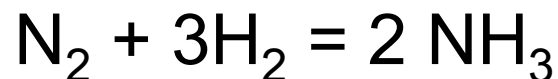


(zejména u lehkých halogenů je průběh často explozivní, radikálová reakce)

- směs s kyslíkem tvoří třaskavý plyn:

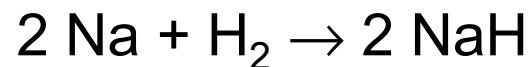


- s dusíkem se slučuje za vysokého tlaku a teploty:



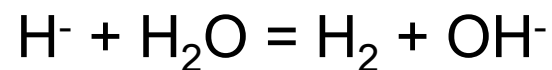
(Haber -Boschova metoda výroby amoniaku)

- roztavené vysoce elektropozitivní kovy (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba) tvoří s vodíkem iontové hydridy:

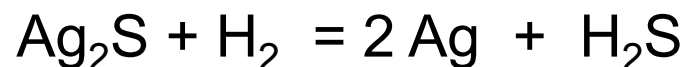
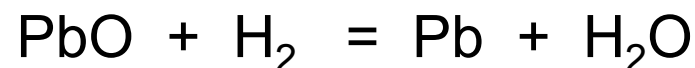


(jediný případ oxidačního působení vodíku)

H^- velmi silná zásada:



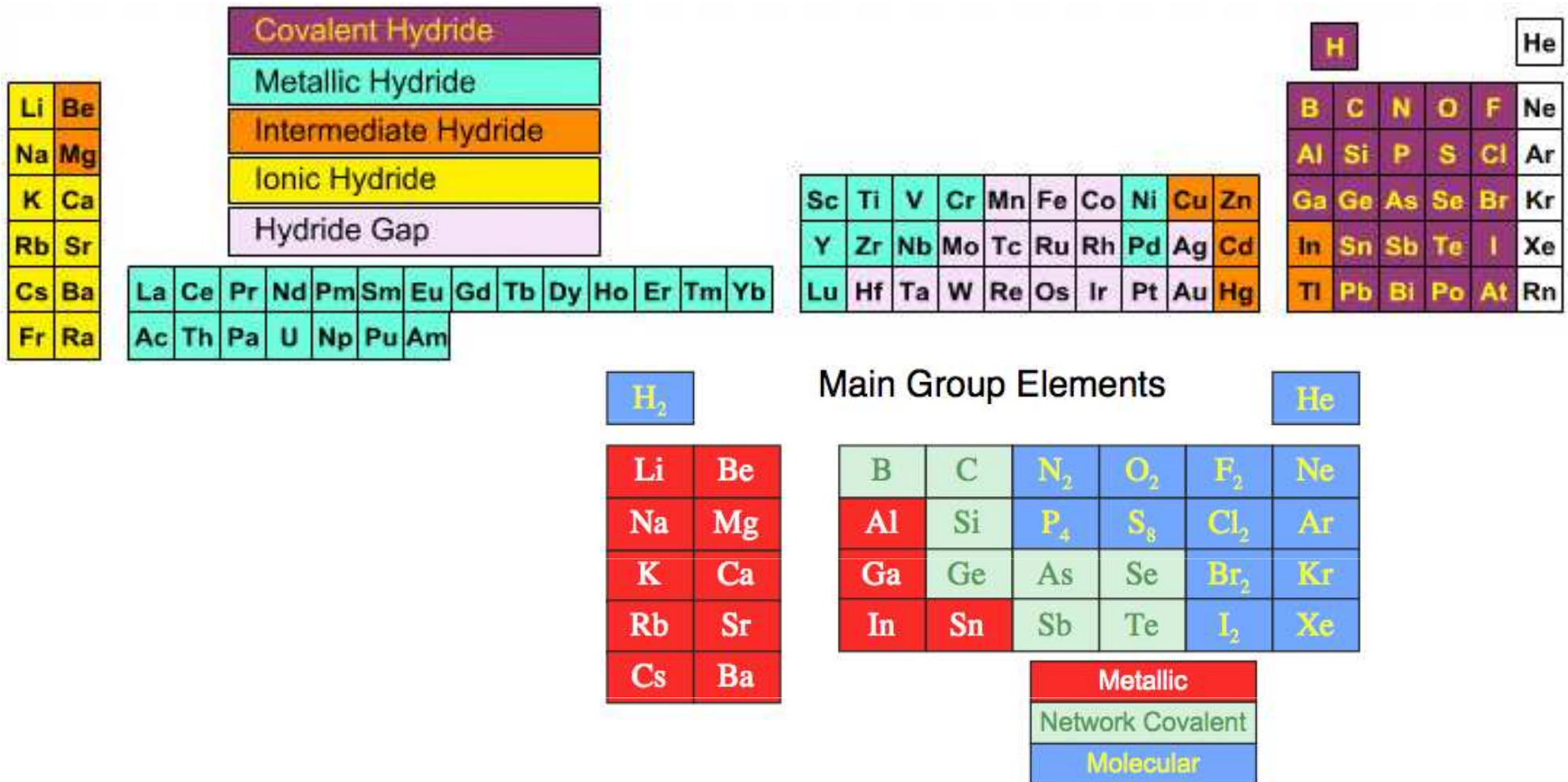
- vůči většině látek (s výjimkou alkalických kovů a kovů alkalických zemin) vystupuje vodík jako redukční činidlo (mimořádně reaktivní je atomární H); např.:



- významná je schopnost adice H_2 na nenasycené vazby - hydrogenace nenasycených uhlovodíků

Hydridy

= binární sloučeniny prvků s vodíkem;



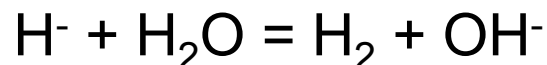
1. Iontové hydridy

(kation kovu a anion H^-)

Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba

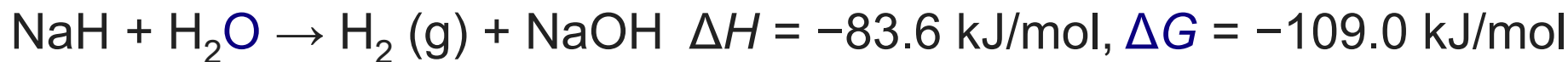
- bezbarvé, krystalické látky, silná redukční činidla.

- některé se samovolně zapalují na vlhkém vzduchu v důsledku silně exotermické reakce:

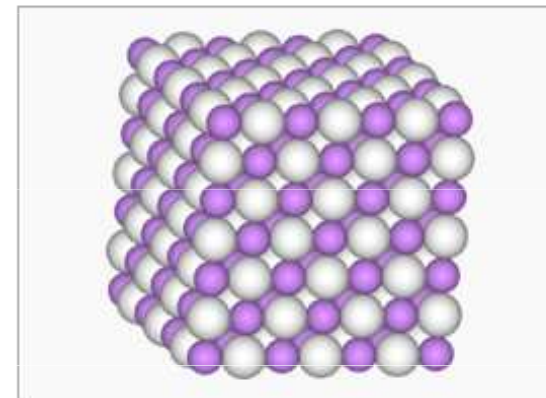


(NaH se explozivně rozkládá vodou, RbH a CsH jsou samozápalné i na suchém vzduchu)

Hydridový ion je silnější báze než OH^- .

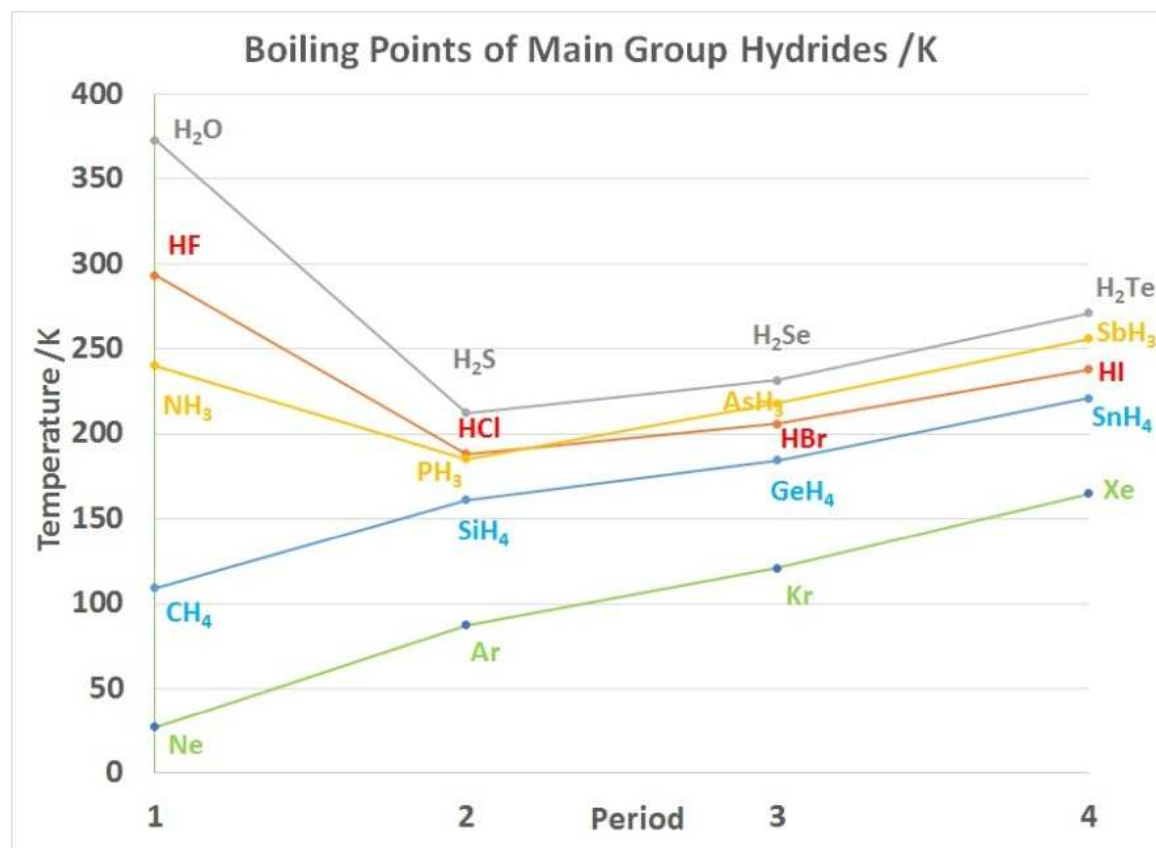
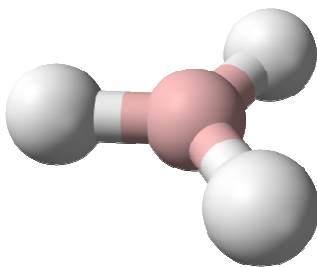
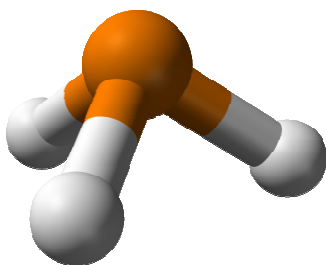


Lithium hydride



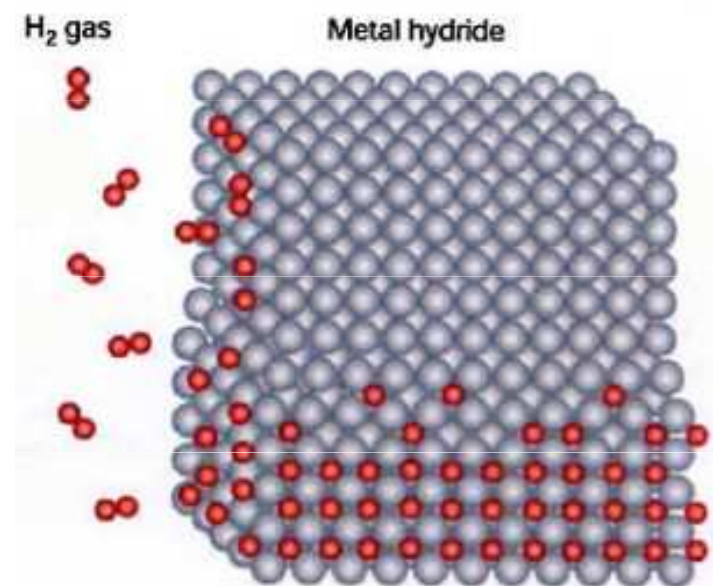
2. Kovalentní hydridy

- u sloučenin vodíku se všemi nekovy a polokovy
- atomy vázané polárními kovalentními vazbami v přesně definovaných molekulách; tvoří je halogeny, chalkogeny, prvky 5. a 4. hlavní podskupiny
- vodíku přísluší kladné oxidační číslo +1

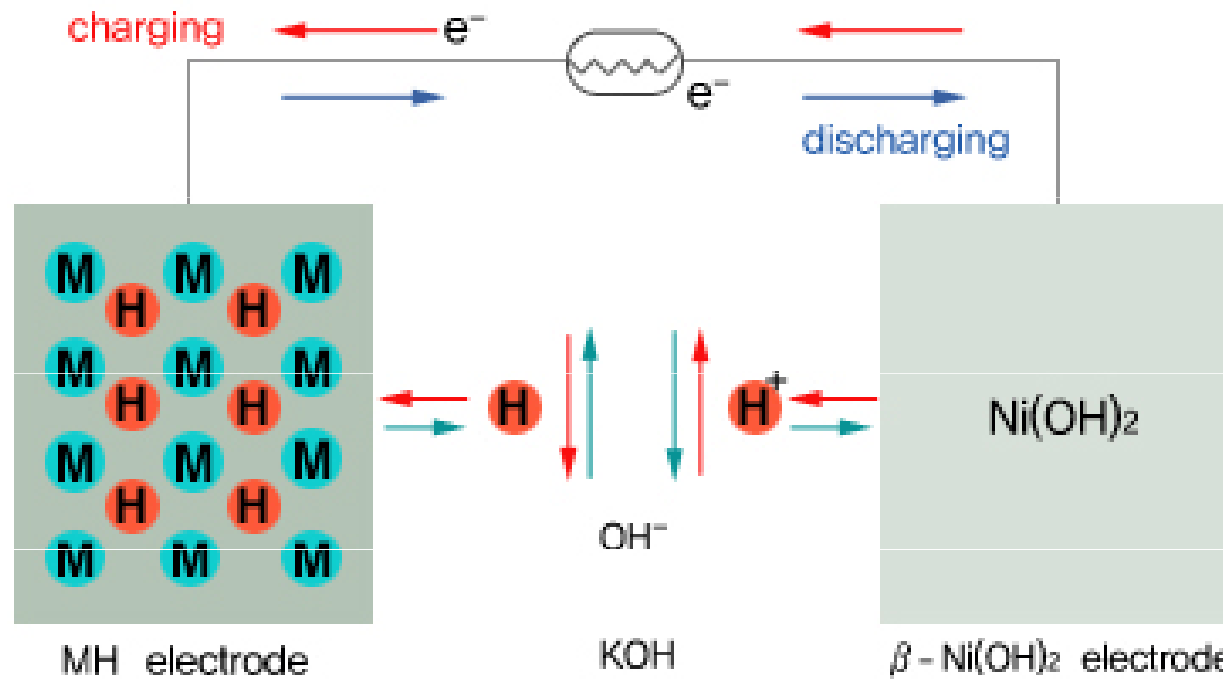


3. Kovové hydridy:

- vznikají exotermní adsorpcí vodíku příslušným kovem.
- vodík je zabudován v krystalické mřížce kovů v nestechiometrickém poměru, který závisí na tlaku vodíku a teplotě.
- tyto hydridy tvoří přechodné prvky, lanthanoidy a aktinoidy
- nejvíce vodíku pohltí Pd (900 násobek obj.) a Pt.
- vesměs netěkavé látky kov. vlastností
- velmi významné v heterogenní katalýze
- (katalytická hydrogenace)

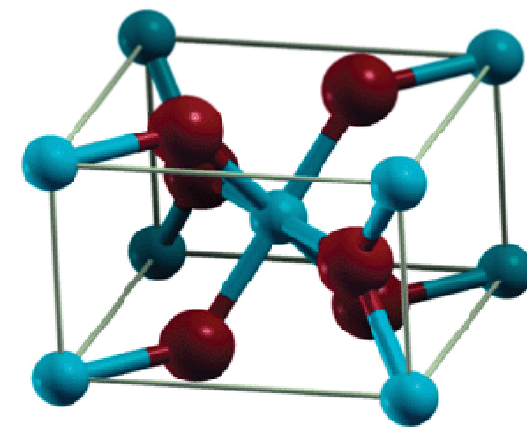


Nickel–metal hydride battery

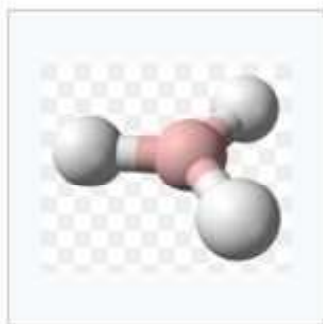


4. Polymerní hydridy:

- přechodný, iontově kovalentní charakter vazby, polymerní molekuly
- tyto hydridy tvoří Be, Mg, B, Al a Ga
- většinou tuhé látky



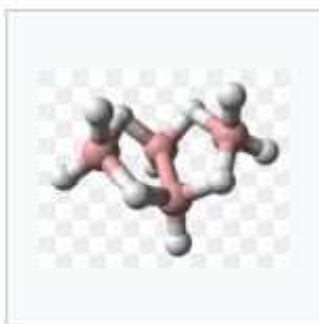
MgH₂



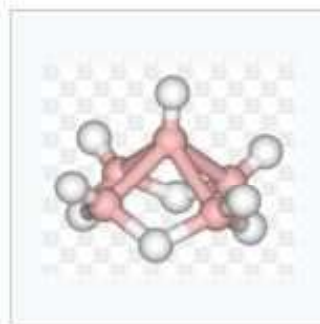
Borane, BH₃, a highly reactive and rarely observed borane.



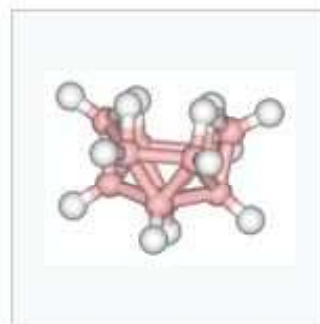
Diborane, B₂H₆



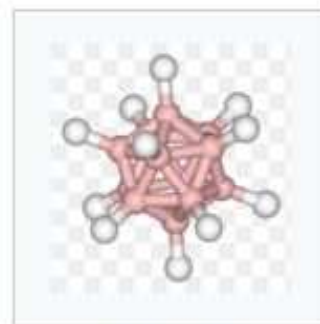
Tetraborane, B₄H₁₀



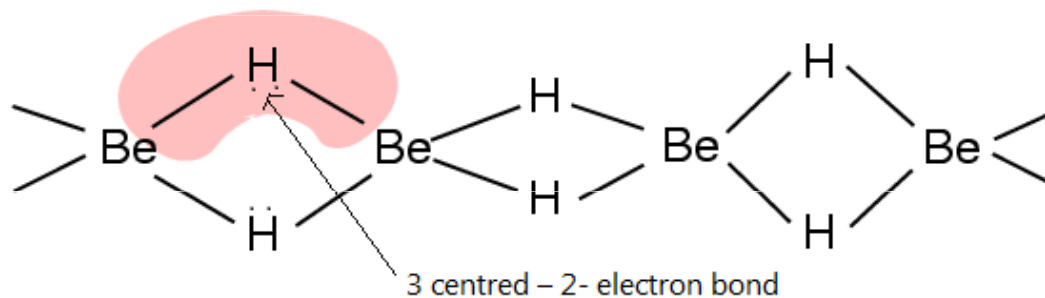
Pentaborane-[9], B₅H₉



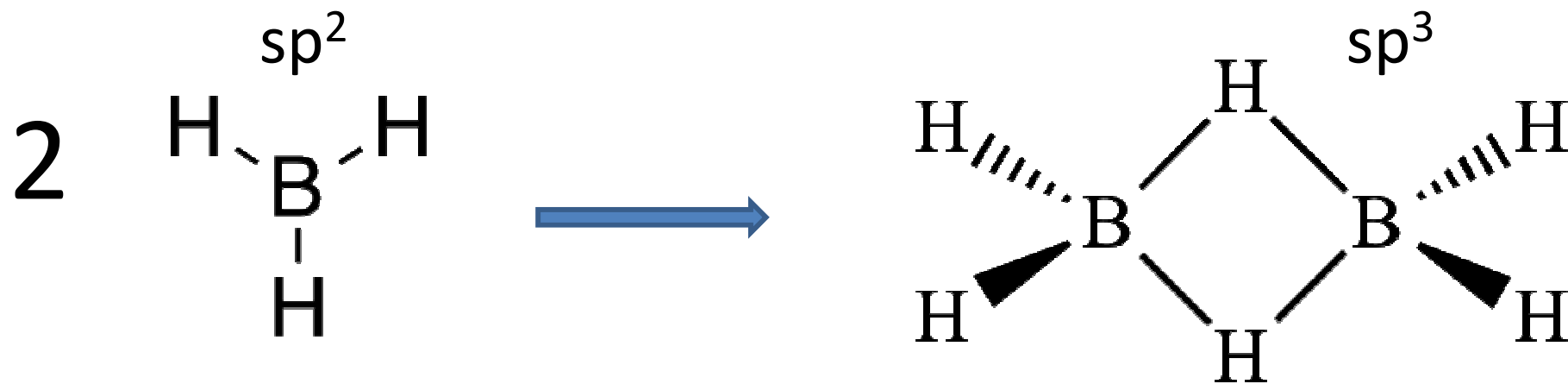
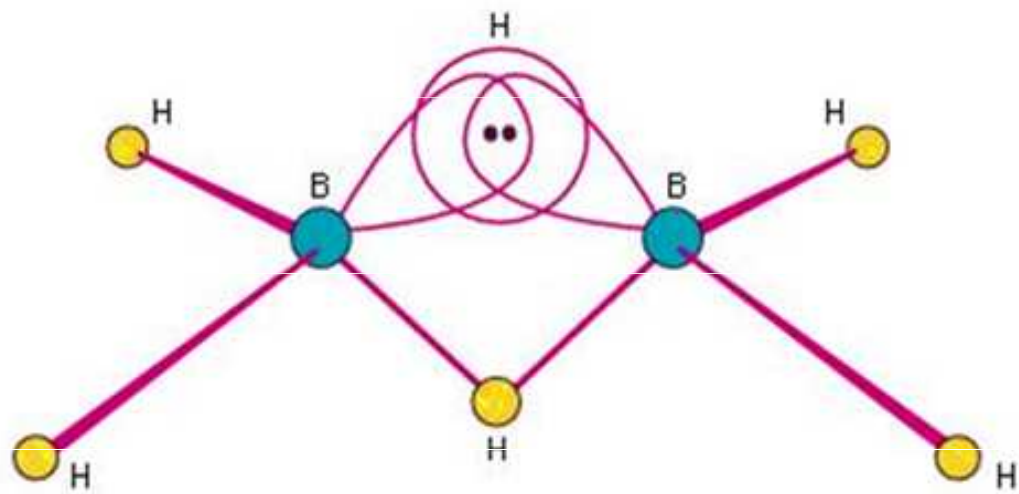
Decaborane-[14], B₁₀H₁₄



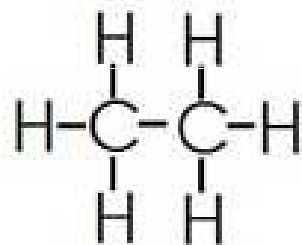
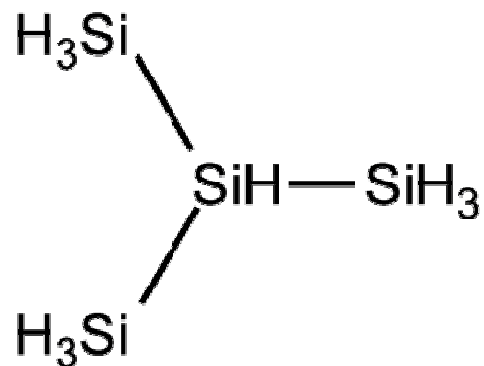
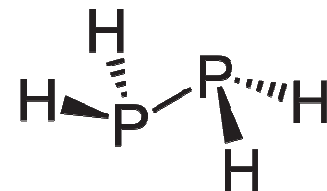
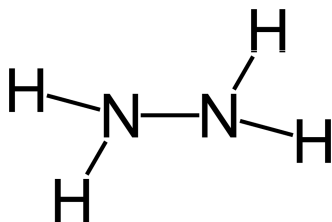
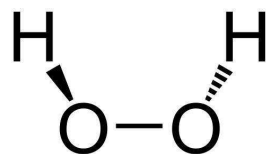
B₁₂H₁₂²⁻



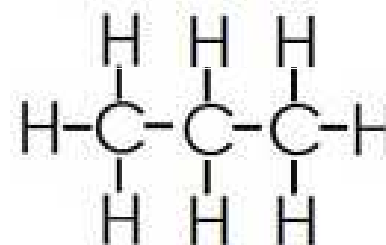
Třístředová dvouelektronová vazba



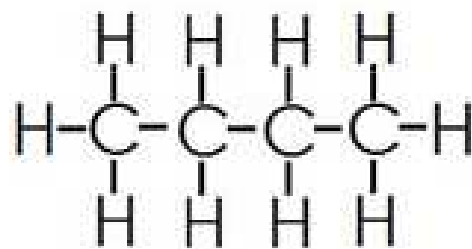
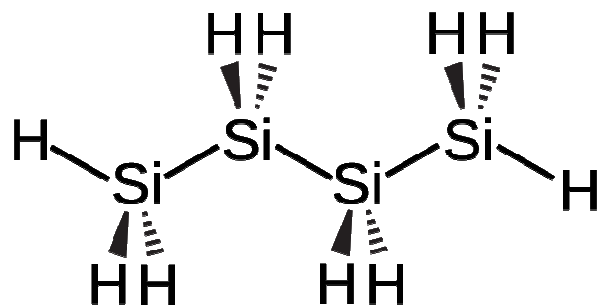
Polymerní hydridy



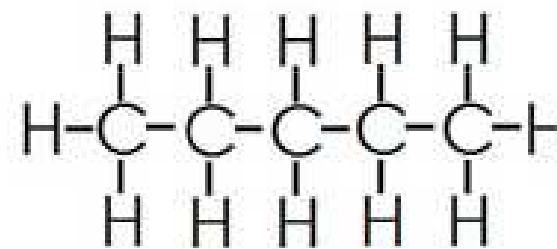
ethane



propane



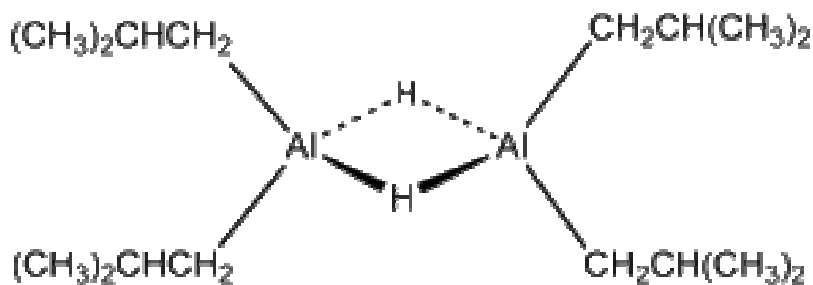
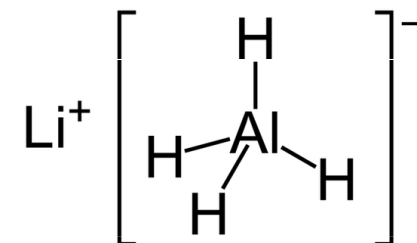
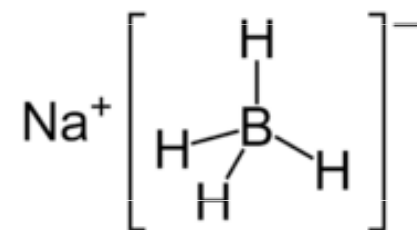
butane



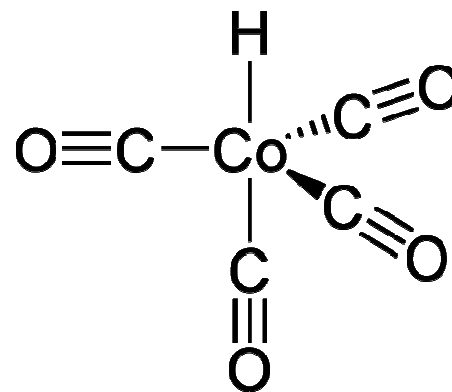
pentane

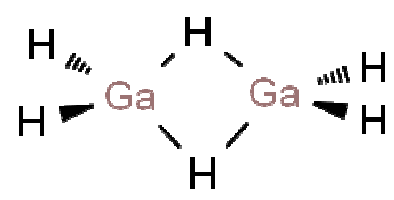
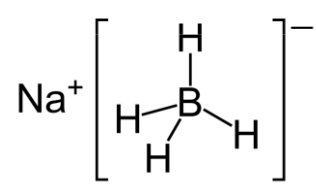
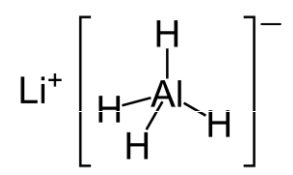
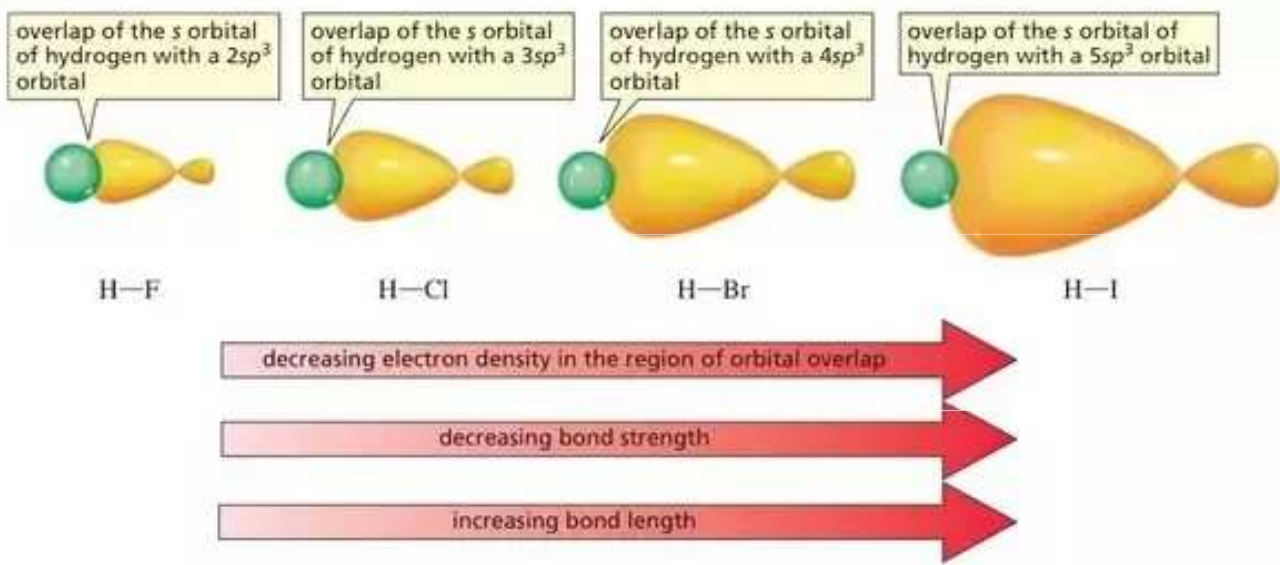
5. Komplexní hydridy:

- typ $[\text{XH}_4]^-$ (X= B, Al, Ga), H^- koordinované na ionty kovů
- nejběžnější jsou hydridové komplexy B a Al, např.: $\text{Na}[\text{BH}_4]$, $\text{Li}[\text{AlH}_4]$
- většinou rozpustné v org.rozpouštědlech
- krystalické nebo kapalně látky
- silná redukční činidla
- bouřlivá reakce s vodou:



Diisobutylaluminium hydride





H₂ Main Group Elemental Hydrides **He**

LiH	BeH ₂
NaH	MgH ₂
KH	CaH ₂
RbH	SrH ₂
CsH	BaH ₂

BH ₃
AlH ₃
GaH ₃
InH ₃

CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	Ne
SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	Ar
GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr	Kr
SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Te	HI	Xe

Lewis Acids
Lewis Bases
Lewis Acid/Base Complexes

S řadou prvků vodík netvoří binární sloučeniny, tyto prvky s velice nízkou afinitou k vodíku jsou v periodické tabulce někdy označovány jako **vodíková mezera**. Mezi typické prvky vodíkové mezery patří např. mangan, železo, kobalt, stříbro a zlato.

Periodic Table of Elemental Hydride Types

		Covalent Hydride															
		Metallic Hydride															
		Intermediate Hydride															
		Ionic Hydride															
		Hydride Gap															
Li	Be											H	He				
Na	Mg											B	C	N	O	F	Ne
K	Ca											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Rb	Sr	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Cs	Ba	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Fr	Ra	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am									

Deuterium ^2H

= stabilní izotop, nepodléhá radioaktivní přeměně. V přírodě připadá na jeden atom deuteria cca 6 000 atomů normálního vodíku.

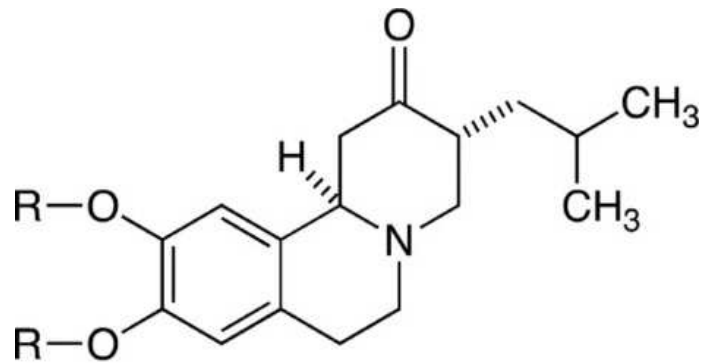
Ve spojení s kyslíkem tvoří deuterium tzv. těžkou vodu, D_2O . Tato sloučenina má významné využití v jaderném průmyslu. Je velmi účinným moderátorem, tedy látkou zpomalující rychlost neutronů. Této vlastnosti se již od druhé světové války využívá v určitém typu jaderných reaktorů k přípravě plutonia z uranu.

Deuterium je využíváno také jako účinný stopovač (tracer) biochemických reakcí. Pokud je k výzkumu distribuce určité sloučeniny v organismu použita látka, která má atomy vodíku nahrazeny deuteriem, lze vysledovat její biochemické přeměny analýzou vzniklých metabolitů.

x pomalejší kinetika reakce vlivem těžšího izotopu

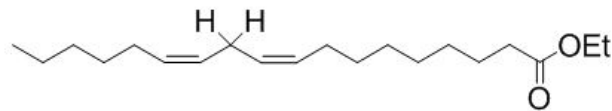
Deuterovaná léčiva

Díky kinetickému izotopovému efektu mohou mít léčiva obsahující deuterium významně pomalejší metabolismus a tím pádem i delší poločas setrvání látky organismu.

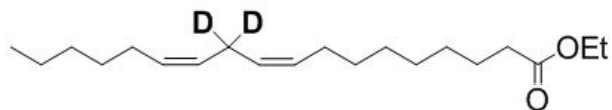


Deuterovaná forma tetrabenazinu, používaná k léčbě tardivní dyskinesie a Huntingtonovy chorey.

- 1 R = CD₃ (deutetetrabenazine; Austedo)
- 2 R = CH₃ (tetrabenazine)



Ethyl Linoleate



Ethyl 11,11-D₂-Linoleate

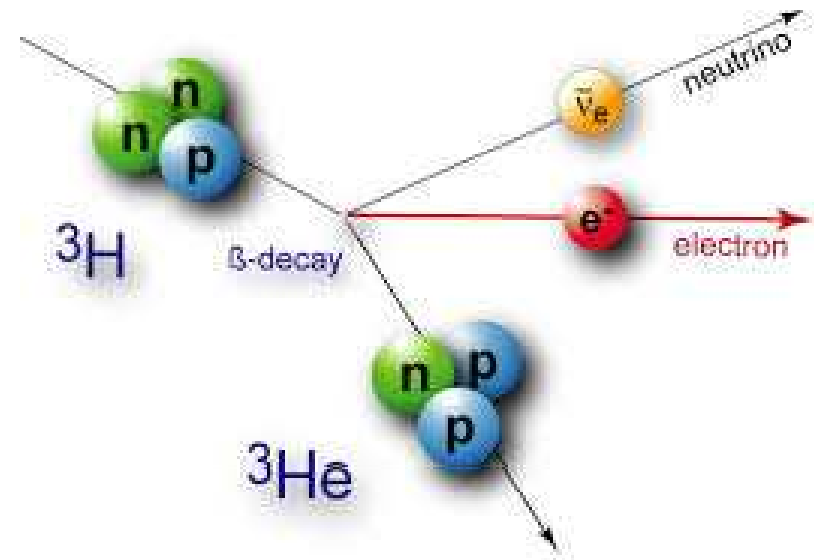
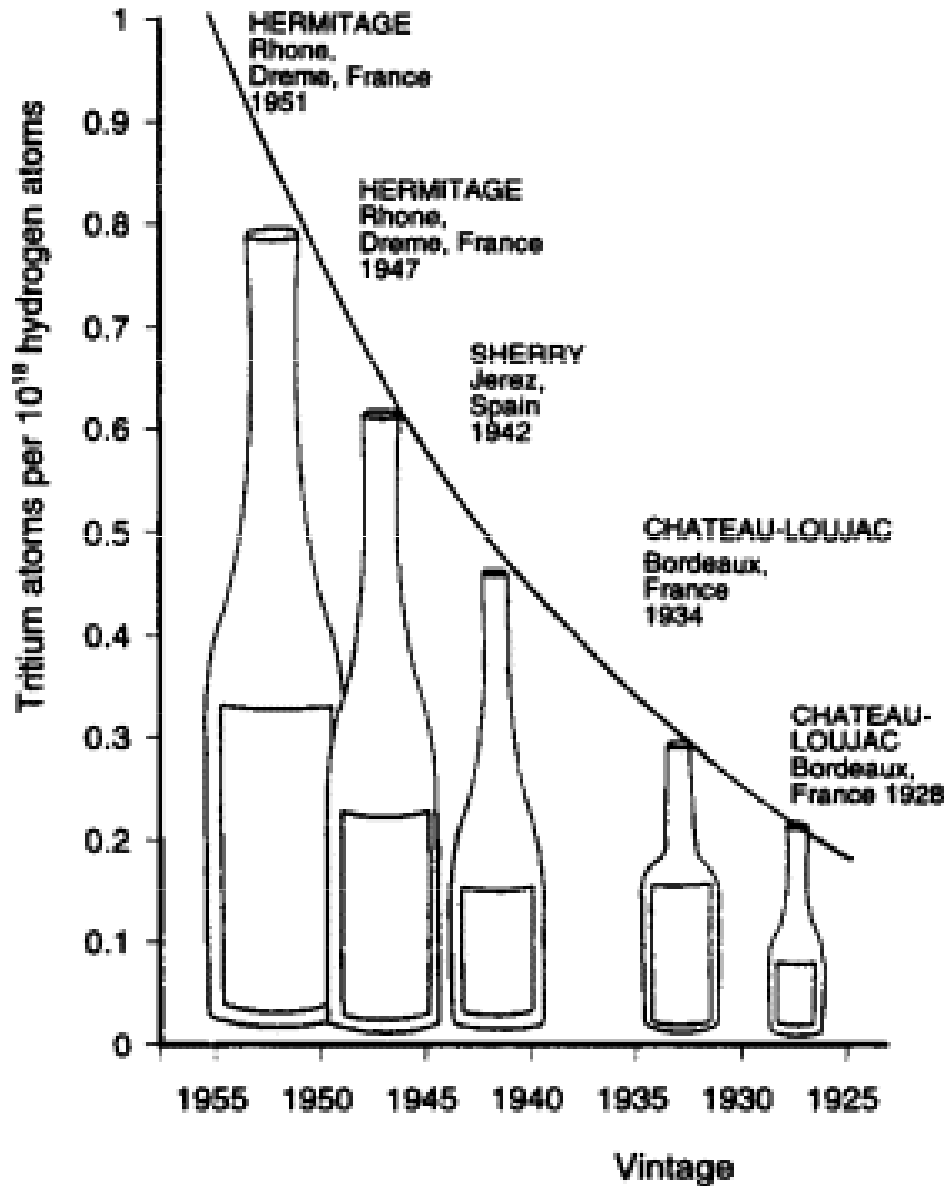
Doplněk stravy pro léčení neurodegenerativních chorob jako je Friedreichova ataxie a dětská neuroaxonální dystrofie.

Tritium ^3H

- vzniká v přírodě působením kosmického záření. Tvoří asi 10^{-17} - 10^{-18} % přírodního vodíku
- používá se jako značkovací izotop v medicíně

Vlastnost	Normální voda (H_2O)	Těžká voda (D_2O)	Tritiová voda (T_2O)
Molární hmotnost	18,0153 g/mol	20,0294 g/mol	22,0315 g/mol
Teplota tání	0 °C	3,82 °C	4,48 °C
Teplota varu (při normálním tlaku)	100 °C	101,42 °C	101,51 °C
Maximální hustota	0,9997 g/cm ³	1,1072 g/cm ³	1,85 g/cm ³
Maximální hustota je při	3,98 °C	11,2 °C	
Hodnota pK _w při 25 °C	14,000	14,869	
pH (při 25 °C)	7,00	7,41	

Tritium



Poločas rozpadu $T_{1/2} = 12.46$ roku

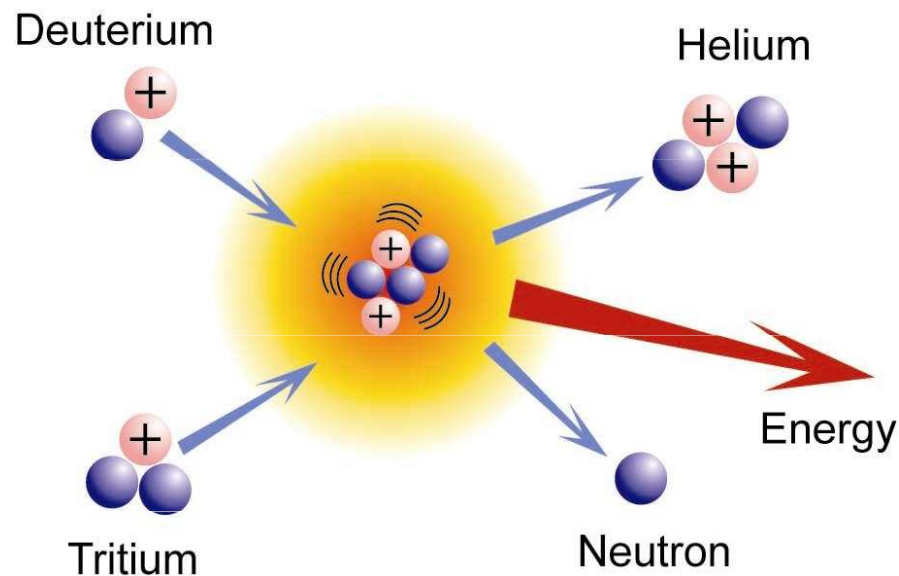
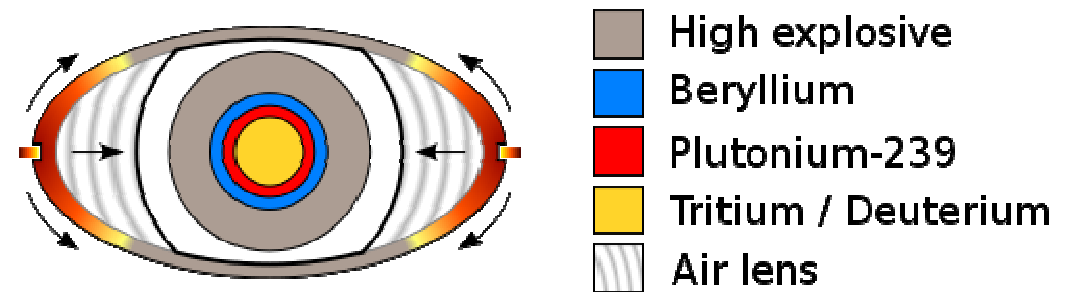
Datování vína a koňaku.

Vodíková bomba

- patří mezi zbraně hromadného ničení. Její účinky jsou mnohem ničivější než účinky atomové bomby.

První vodíková bomba: 1. 11. 1952, Marshallovy ostrovy, síla několik megatun TNT.

U.S. Swan Device - 1956



Primary Reactions in a Fusion Bomb



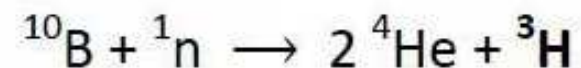
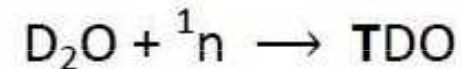
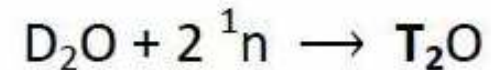
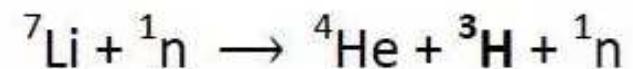
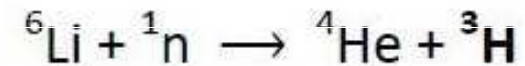
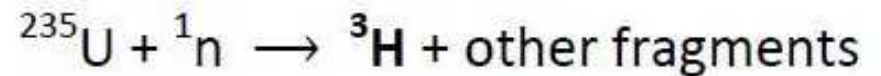
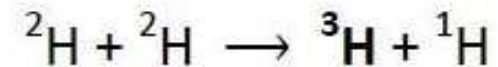
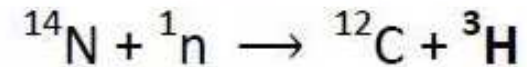
The temperature and pressure in a fusion bomb can be as high as 100 million K and 64 billion atm.

Jaderná fúze

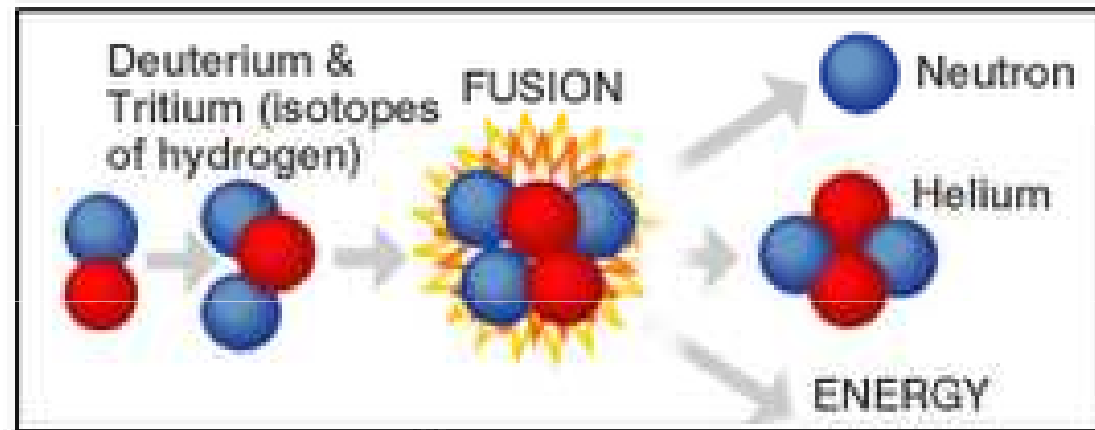
V reaktoru vzniká při záchytu neutronů na lehkých prvcích obsažených v jaderném palivu nebo chladivu.

V **chladivu** vzniká přímo záchytem na deuteriu (u současných lehkovodných reaktorů zanedbatelný) reakcí atomů bóru, který se používá k regulaci výkonu reaktoru ve formě kyseliny borité.

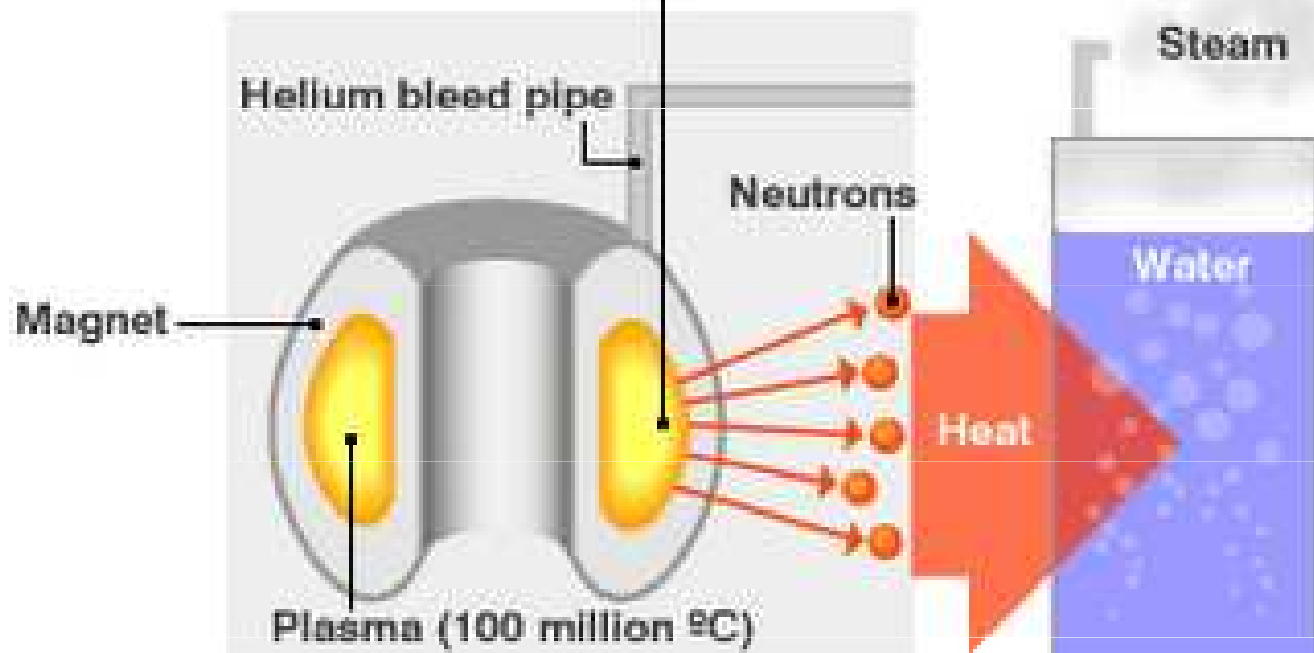
Většina tritia se přeměňuje na tzv. tritiovou vodu a stává se součástí normálního koloběhu vody.



NUCLEAR FUSION



Thermonuclear reactor



VZÁCNÉ PLYNY

He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

konfigurace $ns^2 np^6$ - velmi stálá

velmi vysoké ionizační energie

málo deformabilní, diamagnetické, monoatomické plyny

slabé van der Waalsovy síly \Rightarrow plyny se obtížně zkapalňují

všechny vlastnosti se mění monotónně:

- velikost atomů roste se stoupajícím proton. č.
- IE klesá se stoupajícím proton. č.
- body tání a varu se zvyšují se stoupajícím proton. č.

(s velikostí atomů roste polarizibilita a schopnost interakce atomů navzájem, i s jinými atomy \Rightarrow zvyšování bodu varu a tání)

málo rozpustné v polárních i nepolárních rozpouštědlech

malá adsorpční schopnost

bez chuti, zápachu, bezbarvé

chemicky netečné (známo pouze několik sloučenin, hlavně u těžších homologů)

Property	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon	Radon
Density (g/dm ³)	0.1786	0.9002	1.7818	3.708	5.851	9.97
Boiling point (K)	4.4	27.3	87.4	121.5	166.6	211.5
Melting point (K)	0.95	24.7	83.6	115.8	161.7	202.2
Enthalpy of vaporization (kJ/mol)	0.08	1.74	6.52	9.05	12.65	18.1
Solubility in water at 20 °C (cm ³ /kg)	8.61	10.5	33.6	59.4	108.1	230
Atomic number	2	10	18	36	54	86
Atomic radius (calculated) (pm)	31	38	71	88	108	120
Ionization energy (kJ/mol)	2372	2080	1520	1351	1170	1037
Allen electronegativity	4.16	4.79	3.24	2.97	2.58	2.60

Helium

$1s^2$

Bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu, chemicky zcela inertní, ve vodě velmi málo rozpustný. Přírodní helium je směsí dvou stabilních izotopů: 0,0001 % ^3He a 99,999 % ^4He . Uměle byly připraveny radioaktivní izotopy helia s nukleonovými čísly 5 až 10.

Helium je jediná látka, která při nízkých teplotách a normálním tlaku zůstává kapalná až k teplotě absolutní nuly. Pevné helium lze získat pouze za zvýšeného tlaku. Helium má ze všech známých látek nejnižší bod varu.

Helium a i ostatní vzácné plyny mají malé elektrické průrazné napětí, snadno se ionizují a dobře vedou elektrický proud. Toho se využívá při výrobě výbojek. Helium září intenzivně žlutě.

Helium

Helium tvoří druhou nejvíce zastoupenou složku vesmírné hmoty. Na Zemi je přítomno jen velmi vzácně. Vzniká jako produkt radioaktivního rozpadu některých prvků. V zemské atmosféře se vyskytuje jen ve vyšších vrstvách a díky své mimořádně nízké hmotnosti postupně z atmosféry vyprchává do meziplanetárního prostoru. V atmosféře Země (do výšky 200 km) tvoří 0,000524 objemových procent (tj. 5,24 ppm).

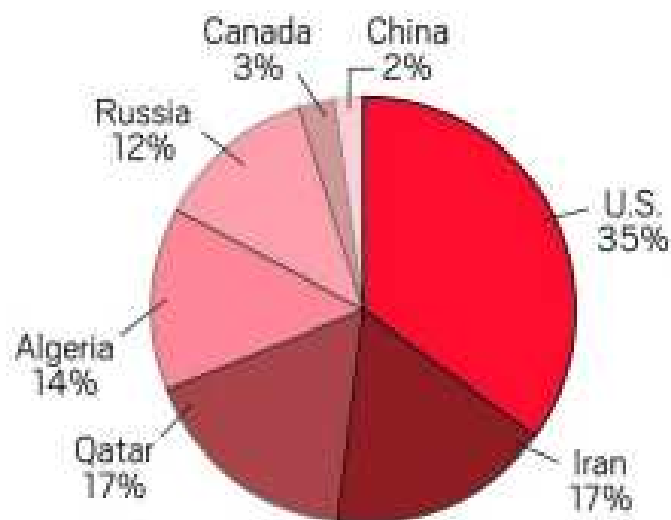
V menším množství až 9 % se nachází v zemním plynu, z něhož se také získává vymrazováním. Vzácně vyvěrá helium i trhlinami v zemi, nejznámější oblasti těchto vývěrů leží ve Skalistých horách v USA a v Kanadě. Předpokládá se, že veškeré toto helium je produktem jaderného rozpadu prvků v zemské kůře (částice alfa jsou jádru atomů helia).

Helium

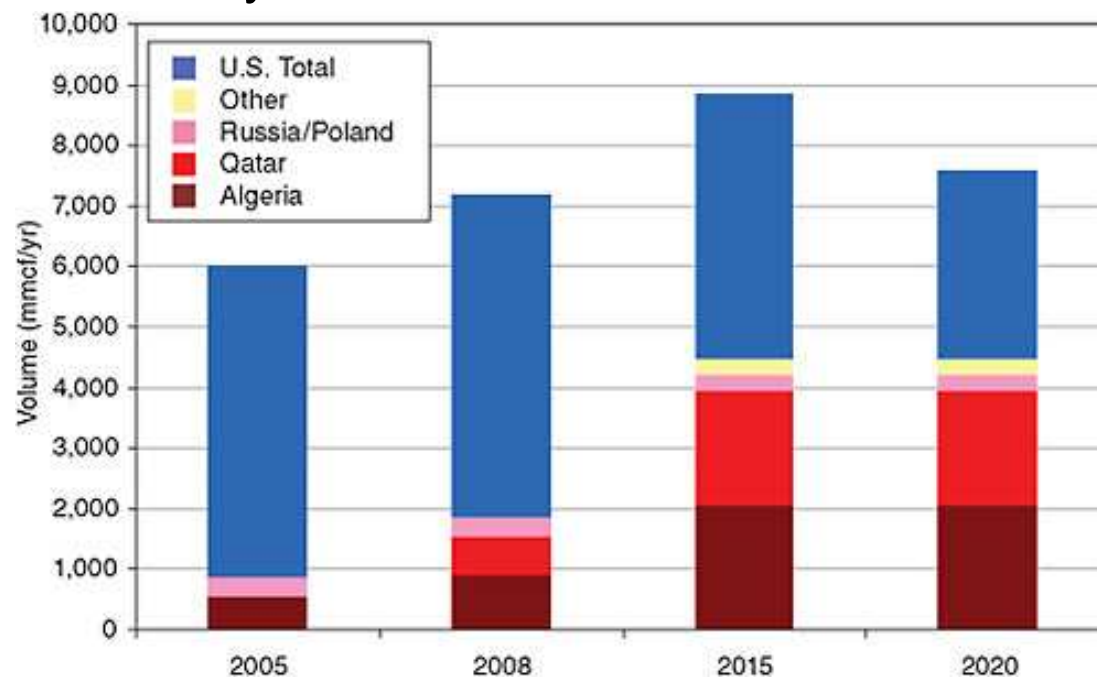
Od roku 1917 se v Severní Americe získává helium z ložisek zemního plynu (zemní plyn z oblasti Texasu, Kansasu a Oklahomy obsahuje až 7 % helia). Od methanu a ostatních plynů se odděluje frakční destilací.

Další možnost je zahřívání minerálů, ve kterých se helium vyskytuje (cleveit, monazit a thorianit), na teplotou cca 1 200 °C.

Celkové zásoby zemního plynu s obsahem helia se v USA odhadují na 4 miliardy m³, v Alžírsku na 1,8 a v Rusku na 1,7 miliardy m³.

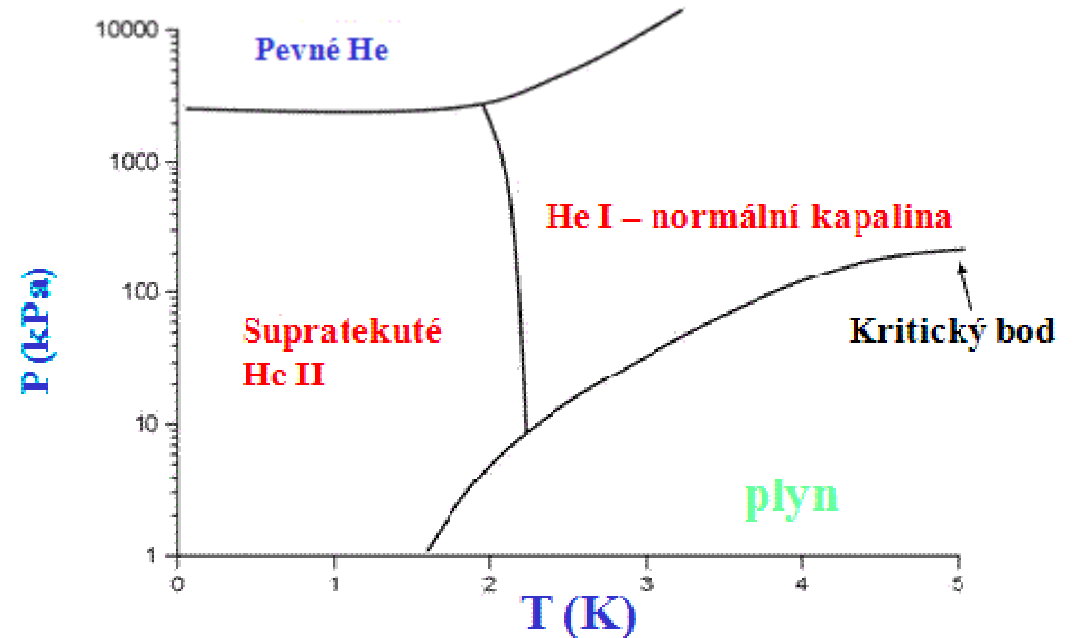
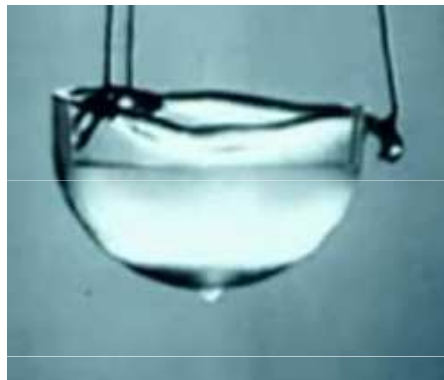
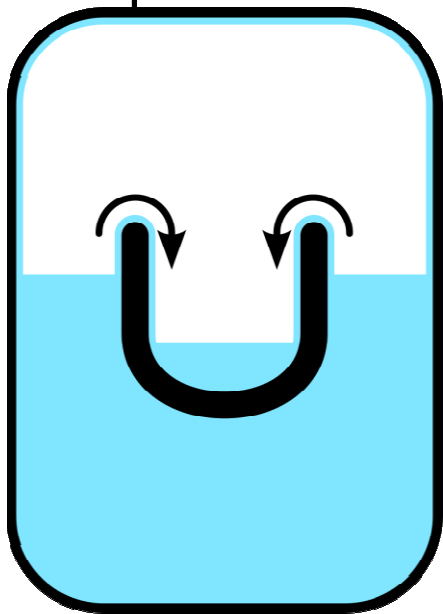


Global helium resources = 59 billion m³



Kapaln  helium

Kapaln  helium se vyskytuje ve dvou formách – **helium I** při teplotách 2,1768–4,21 K a **helium II** při teplotách nižších než 2,1768 K (za normálního tlaku) (tzv. lambda bod). Obě formy helia se nemohou vyskytovat v jedné n dob  sou asn  vedle sebe: nad lambda teplotou se m u e vyskytovat pouze helium I a pod lambda teplotou pouze helium II. Helium I se chová jako b u n  tekutiny, helium II je supratekut  - nemá prakticky  adn  vnit rn  t ren , teče nesm rn  rychle, díky kapilárnímu jevu přetéká st ny nádob, vyt k  horním koncem do něj pono en  kapiláry (jev zvan  fontánový efekt). Má také největší tepelnou vodivost ze všech doposud známých látek.



Vzhledem ke své extrémně nízké hustotě a inertnímu chování se helium používá k **plnění balónů a vzducholodí** (náhrada hořlavého vodíku). Nevýhodou je vysoká cena. Navíc má atom helia velmi malý průměr, snadno difunduje skrze pevné materiály a dochází tak ke ztrátám.

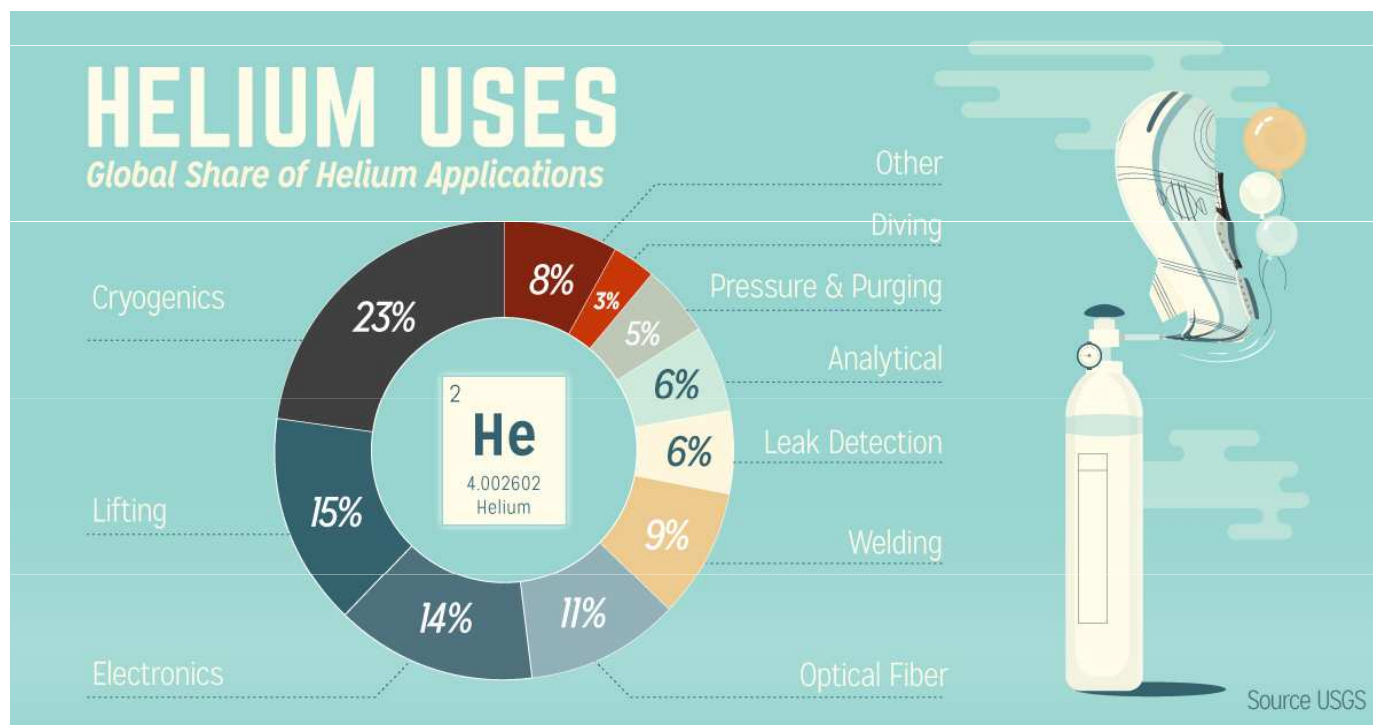
Směsí helia, kyslíku a dusíku se plní **tlakové láhve** s dýchací směsí (helox), určenou **pro potápění do velkých hloubek**. Na rozdíl od dusíku totiž ani pod velkým tlakem nezpůsobuje tzv. hloubkové opojení, omezuje vznik otravy kyslíkem a současně zmenšuje riziko kesonové nemoci.



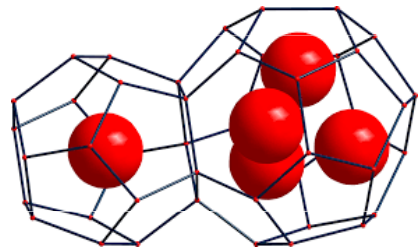
Pokud člověk nadechne helium, rezonanční frekvence dýchacích cest se změní a to ovlivní zbarvení hlasu.

Mimořádně nízká teplota varu předurčuje kapalné helium jako jedno ze základních médií pro **kryogenní techniky**, především pro výzkum i praktické využití supravodivosti a supratekutosti různých materiálů.

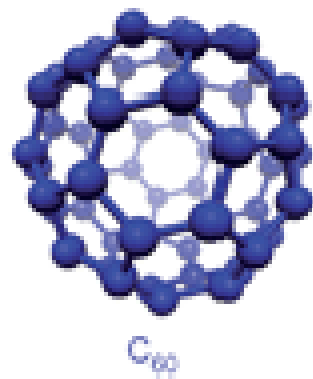
Helium se ve směsi s neonem používá k plnění **reklamních osvětlovačů**, obloukových lamp a doutnavek. Výboj v heliu má intenzivně žlutou barvu.



Sloučeniny helia



hydráty

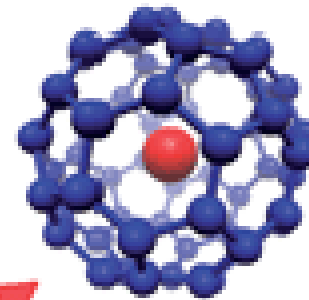


C₆₀

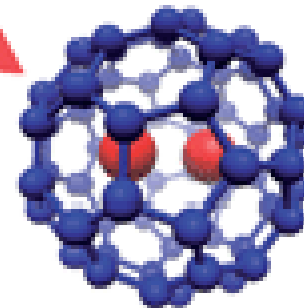
Adukty s fullerenem

Explosion

He atmosphere



He@C₆₀



He₂@C₆₀

He proniká také do struktury silikátů a perovskitů

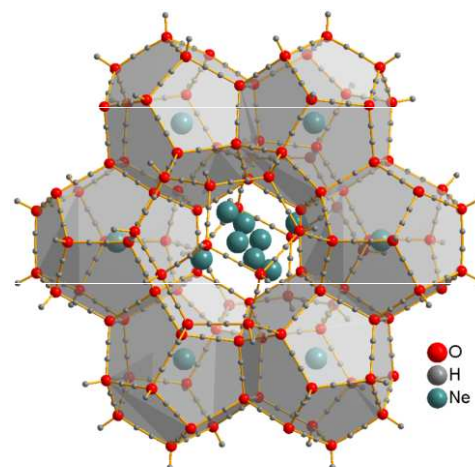
Neon

[He] 2s² 2p⁶

Bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu, nereaktivní, naprosto inertní. Přírodní neon je směsí tří stabilních izotopů, největší podíl (90,92%) zaujímá izotop ²⁰Ne.

Neon se snadno ionizuje, a v ionizovaném stavu intenzivně září.

Chemické sloučeniny neonu nejsou známy, ale vytváří hydráty



Je přítomen v zemské atmosféře v koncentraci přibližně 0,001 8 % (Ve 100 litrech vzduchu je přibližně 1,82 ml neonu), je tedy po argonu druhým nejrozšířenějším vzácným plynem v zemské atmosféře a pátým nejrozšířenějším plynem v suchém vzduchu.

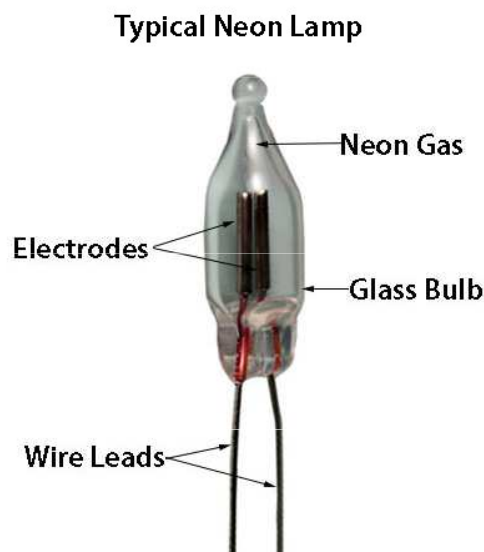
Je získáván frakční destilací zkapalněného vzduchu nebo frakční adsorpcí na aktivní uhlí, při teplotách kapalného vzduchu.

Elektrickým výbojem v prostředí neonu o tlaku několik torrů (okolo 1% atmosférického tlaku) vzniká intenzivní světelné záření oranžově-červené (šarlatové) barvy. Tohoto jevu se využívá při výrobě výbojek (tzv. neonek).

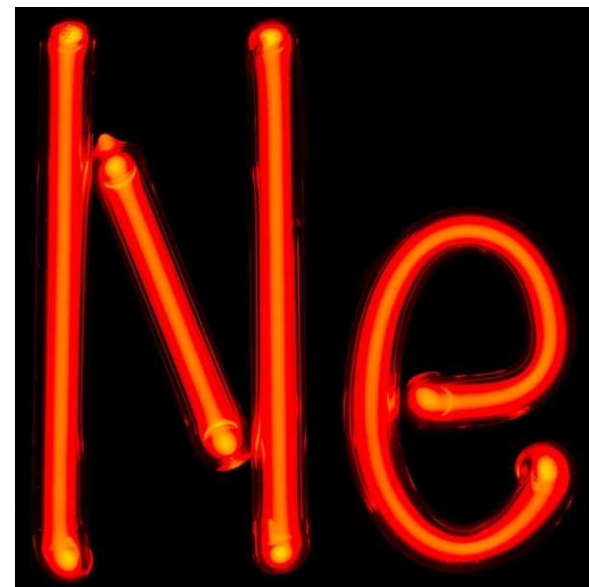
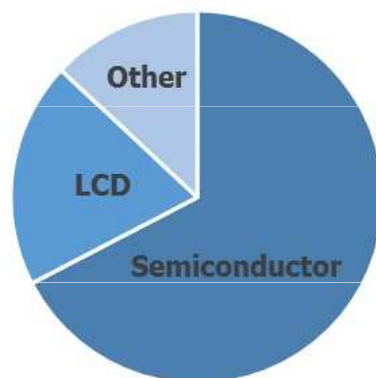
Neonové trubice se používají v různých oblastech elektrotechniky (usměrňovače, pojistky, reduktory napětí...).

Kapalný neon se využívá v **kryogenní technice** jako náhrada dražšího a obtížněji připravitelného kapalného helia.

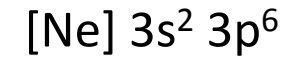
Neon slouží i jako **náplň do** některých typů **laserů**.



Neon Demand by Application



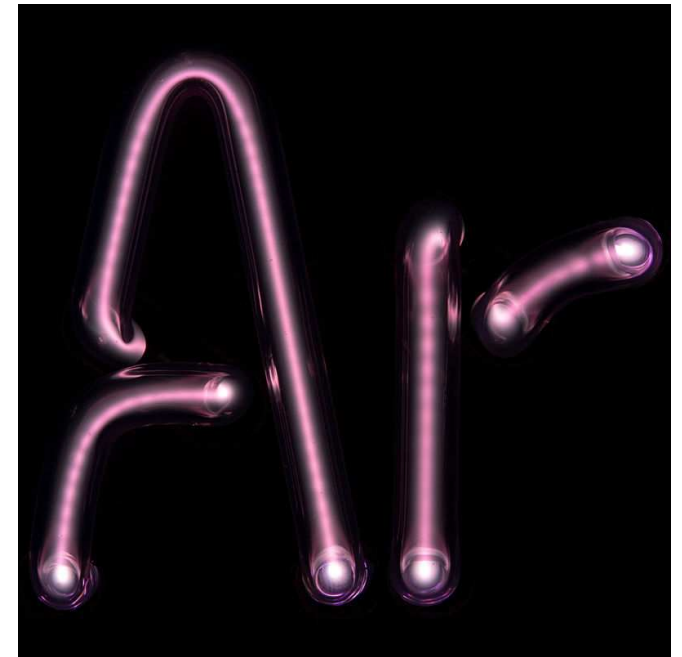
Argon



Bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu, velmi málo reaktivní. Rozpustný ve vodě (rozpustnější než kyslík). Lépe se rozpouští v nepolárních organických rozpouštědlech. Argon lze adsorbovat na aktivním uhlí.

Argon se stejně jako ostatní vzácné plyny snadno ionizuje, a v ionizovaném stavu září. Toho se využívá v osvětlovací technice. Argon září při větší koncentraci červeně, při nižších přechází přes fialovou a modrou až k bílé barvě.

Argon je hojně zastoupen v zemské atmosféře. Tvoří přibližně její 1 % (ve 100 l vzduchu je 934 ml argonu) je proto poměrně snadno získáván frakční destilací zkapalněného vzduchu nebo frakční adsorpcí na aktivní uhlí při teplotě kapalného vzduchu.



Sloučenina argonu – **HArF**. Vzniká reakcí argonu s fluorovodíkem při teplotě 8 K. Je stabilní do teploty 40 K.

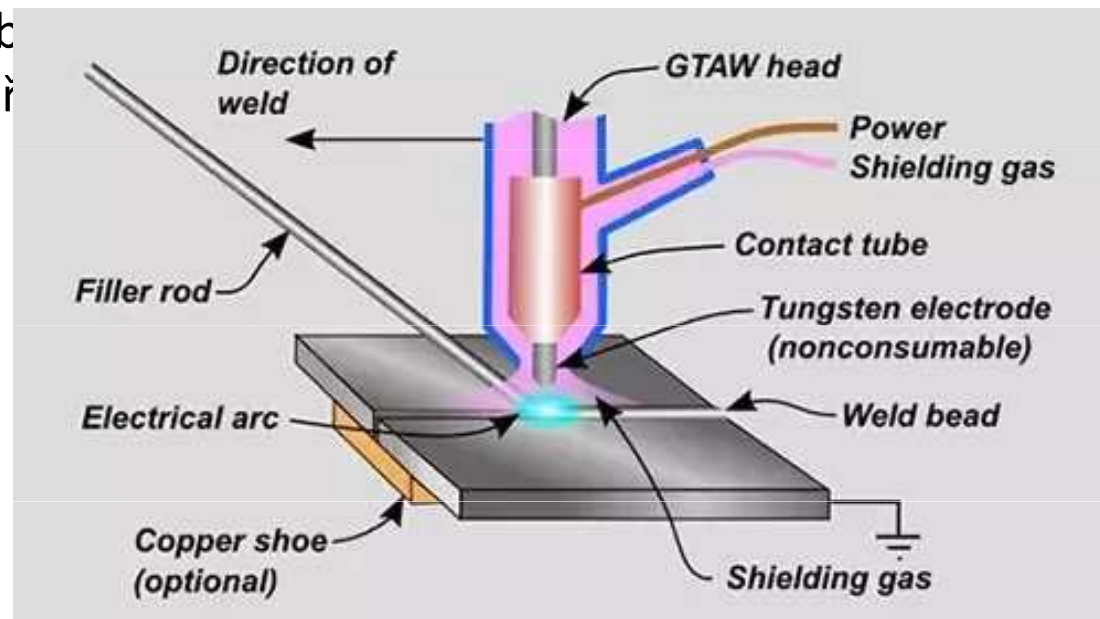
Inertních vlastností argonu se využívá při **svařování kovů**, kde tvoří **ochrannou atmosféru** kolem roztaveného kovu (zabraňuje vzniku oxidů a nitridů a tím zhoršování mechanických vlastností svaru). V **metalurgii** se ochranná atmosféra argonu nasazuje při tavení slitin hliníku, titanu, mědi, platinových kovů a dalších.

Růst krystalů superčistého křemíku a germania pro výrobu polovodičových součástek pro výpočetní techniku se uskutečňuje v atmosféře velmi čistého argonu.

Argon se ve směsi s dusíkem používá jako ochranná atmosféra žárovek a

jako prostředí pro uchovávání potravin. V této směsi se také používá k plnění sáčků (například brambůrek), které jsou takto ochráněny před zvlhnutím a před rozmačkáním.

Čistého argonu se používá ve výrobě
podle koncentrace dokáže vytvořit



ch, kde

Krypton

[Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p⁶

Bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu, nereaktivní, téměř inertní.

Chemické sloučeniny tvoří pouze vzácně s fluorem a kyslíkem, všechny jsou velmi nestálé a jsou mimořádně silnými oxidačními činidly.

KrF₂, bílá krystalická látka, silné fluorační činidlo

Krypton se na rozdíl od předchozích vzácných plynů rozpouští dobře ve vodě a ještě lépe v nepolárních organických rozpouštědlech. Krypton je možno při velmi nízkých teplotách zachytit na aktivním uhlí.

Krypton se stejně jako ostatní vzácné plyny snadno ionizuje, a v ionizovaném stavu září. Toho se využívá v osvětlovací technice. Světlo vzniklé výbojem v kryptonu má zelenavě až světle fialovou barvu, která zředováním kryptonu

Krypton je přítomen v zemské atmosféře v koncentraci přibližně 0,0001 %. Je získáván frakční destilací zkapalněného vzduchu. Vzniká také jako jeden z produktů radioaktivního rozpadu uranu a lze jej nalézt v plynných produktech jaderných reaktorů. Další možností získání kryptonu je frakční adsorpce na aktivní uhlí za teplot kapalného vzduchu.

Krypton má řadu izotopů, z nich 6 je stabilních a další z nich podléhají radioaktivní přeměně. Určení vzájemného poměru různých izotopů kryptonu může v určitých případech sloužit k datování stáří hornin nebo podzemních vod.

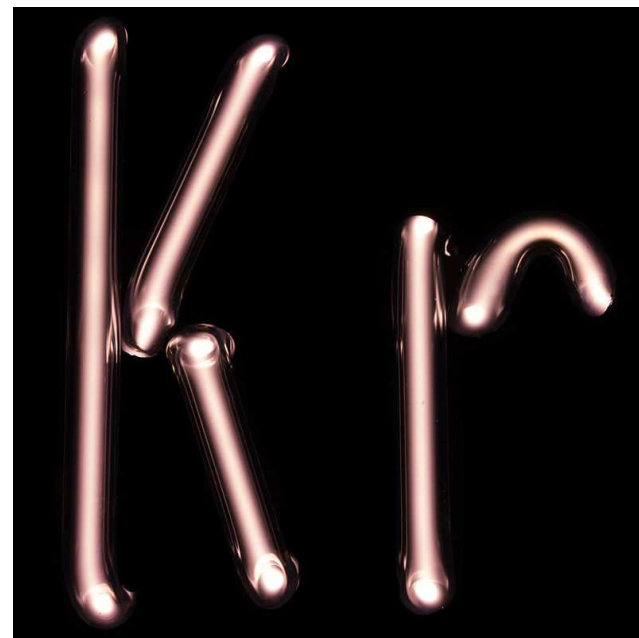
Protože izotopy kryptonu vznikají i při výbuchu nukleárních bomb, výzkum zastoupení vybraných izotopů lze použít k posouzení velikosti depozice produktů jaderných zkoušek ve zkoumaných lokalitách.

Krypton-83 se používá při zobrazování dýchacích cest magnetickou rezonancí (MRI)

Krypton nachází uplatnění hlavně v osvětlovací technice, kde se ho využívá k plnění kryptonových žárovek a některých zářivek. Krypton se dá dále použít ve výbojkách, obloukových lampách a doutnavých trubicích. Světlo vzniklé výbojem v kryptonu má zelenavě až světle fialovou barvu, která se jeho ředěním v nádobě vytrácí a při velkém zředění začne vydávat bílé světlo.

Krypton se také spolu s některými dalšími inertními plyny používá pro plnění izolačních dvojskel.

Vdechování směsi kyslíku s kryptonem i za normálního tlaku během několika minut vyvolává silné narkotické účinky.



Xenon

Bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu, nereaktivní. Je velmi dobře rozpustný ve vodě a ještě lépe rozpustný v nepolárních organických rozpouštědlech.

Xenon se stejně jako ostatní vzácné plyny snadno ionizuje, a v ionizovaném stavu září. Toho se využívá v osvětlovací technice. Xenon září fialovou barvou, ale ředěním xenonu ve výbojové trubici barva ztrácí na plnosti a při velkém zředění vydává xenon pouze bílé světlo.

Xenon má řadu izotopů, z nich šest je stabilních, tři mají poločas přeměny delší než 10^{14} let, a přibližně dvacet nestabilních, podléhajících další radioaktivní přeměně. Určení vzájemného poměru různých izotopů xenonu v horninách slouží ke *studiu geologických přeměn zemské kůry*. Studium izotopů xenonu vázaného v meteoritech přispívá k pochopení *formování našeho sluneční soustavy*.

Xenon je přítomen v zemské atmosféře v koncentraci přibližně 5×10^{-6} %.
Byl nalezen i v některých pramenech minerálních vod, kam se dostává jako produkt rozpadu izotopů uranu a plutonia.

Je získáván frakční destilací zkapalněného vzduchu nebo frakční adsorpcí na aktivním uhlí za teplot kapalného vzduchu.

Xenon se využívá k výrobě výbojek, obloukových lamp a doutnavých trubic.

Vdechování směsi kyslíku s xenonem i za normálního tlaku během několika minut vyvolává silné narkotické účinky.

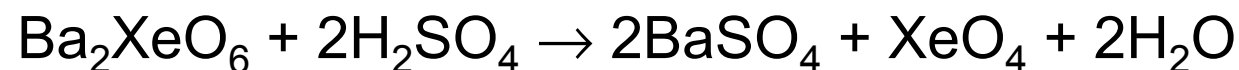
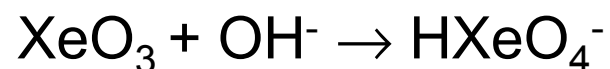
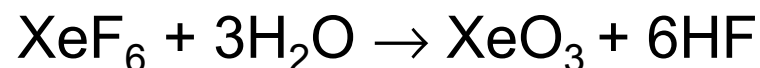
Ruští sportovci na Zimních olympijských hrách 2014 údajně inhalovali xenon jako doping



Sloučeniny Xe

sloučeniny tvoří pouze vzácně s fluorem, chlorem a kyslíkem, všechny jsou velmi nestálé a jsou mimořádně *silnými oxidačními činidly*.

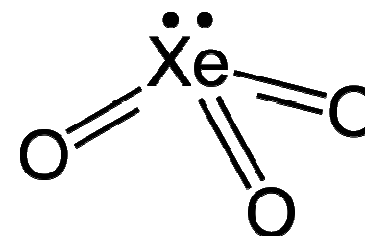
XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 - vznikají přímou reakcí prvků



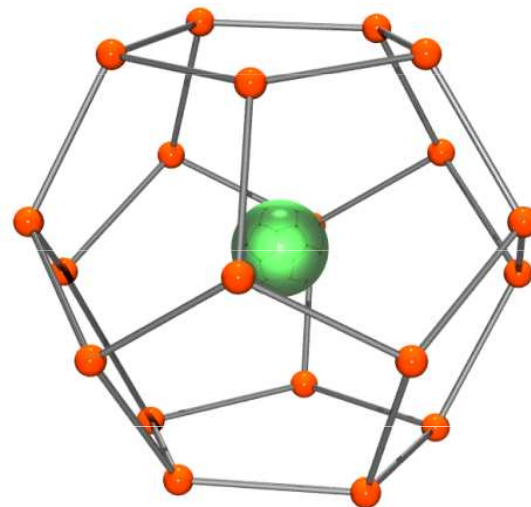
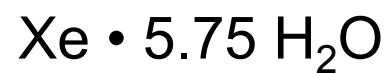
Trioxid xenonu (oxid xenonový) je silně explozivní.



XeF_4



Hydráty:



Klathráty:

Kr a Xe pronikají do dutin v krystalické mřížce melanophlogitu



Radon

= nejtěžší přirozeně se vyskytující chemický prvek ve skupině vzácných plynů, je radioaktivní a nemá žádný stabilní izotop.

Bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu, nereaktivní. Vzniká jako produkt radioaktivního rozpadu radia a uranu a díky své nestálosti postupně zaniká dalším radioaktivním rozpadem. Je známo přibližně dvacet nestabilních izotopů radonu.

Radon je velmi dobře rozpustný ve vodě (okolo 51 % svého objemu) a ještě lépe se rozpouští v nepolárních organických rozpouštědlech a při velmi nízkých teplotách jej lze zachytit na aktivním uhlí.

Chemické sloučeniny tvoří stejně jako krypton a xenon pouze vzácně s fluorem (RnF_2 , RnF_4) a kyslíkem (RnO_3), všechny jsou velmi nestálé a jsou mimořádně silnými oxidačními činidly.

Radon

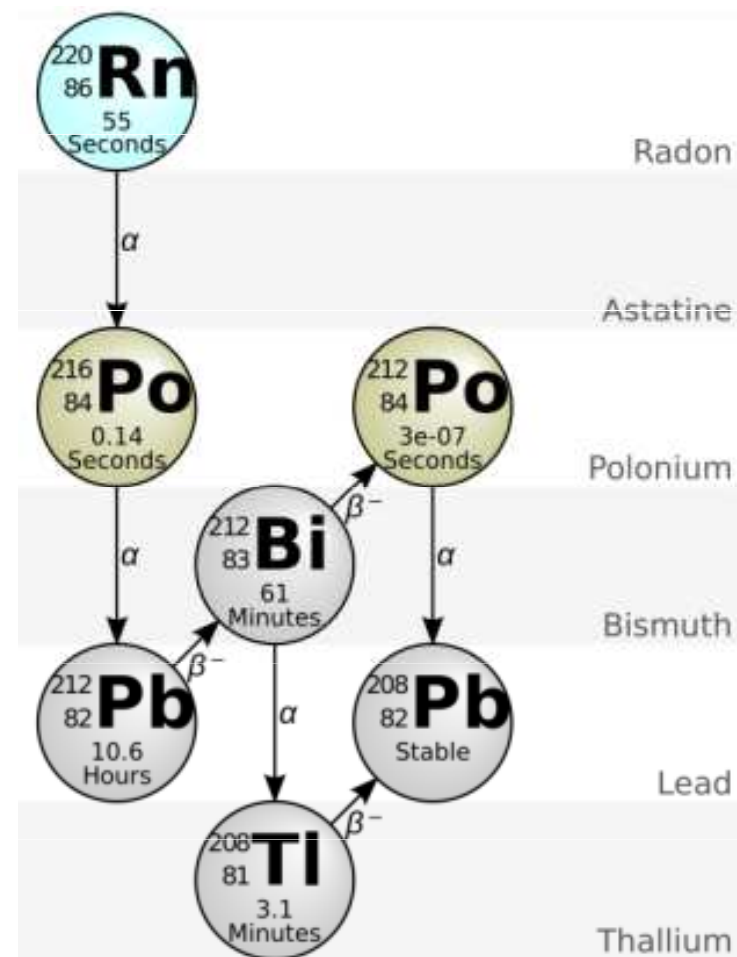
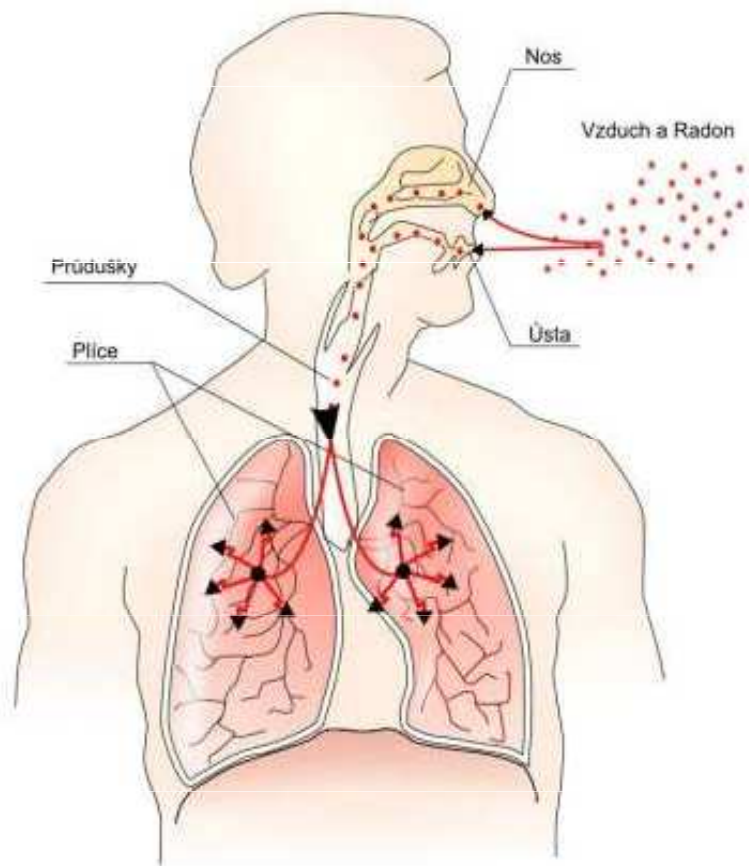
V geologii slouží studium obsahu izotopů radonu v podzemních vodách k určení jejich původu a stáří.

Medicínské využití radonu je založeno na skutečnosti, že převážná většina jeho izotopů fungují jako alfa zářiče s poměrně krátkým poločasem přeměny (nestabilnější izotop ^{222}Rn má poločas rozpadu 3,82 dne, další izotopy už jen: ^{220}Rn 54,5 s a ^{219}Rn 3,92 s). Používají se proto někdy pro krátkodobé *lokální ozařování* vybraných tkání.

Radonová voda (voda obsahující rozpuštěný radon) se používá rovněž v balneologii, například v jáchymovských lázních, kam je dopravována potrubím z bývalého uranového dolu Svornost,

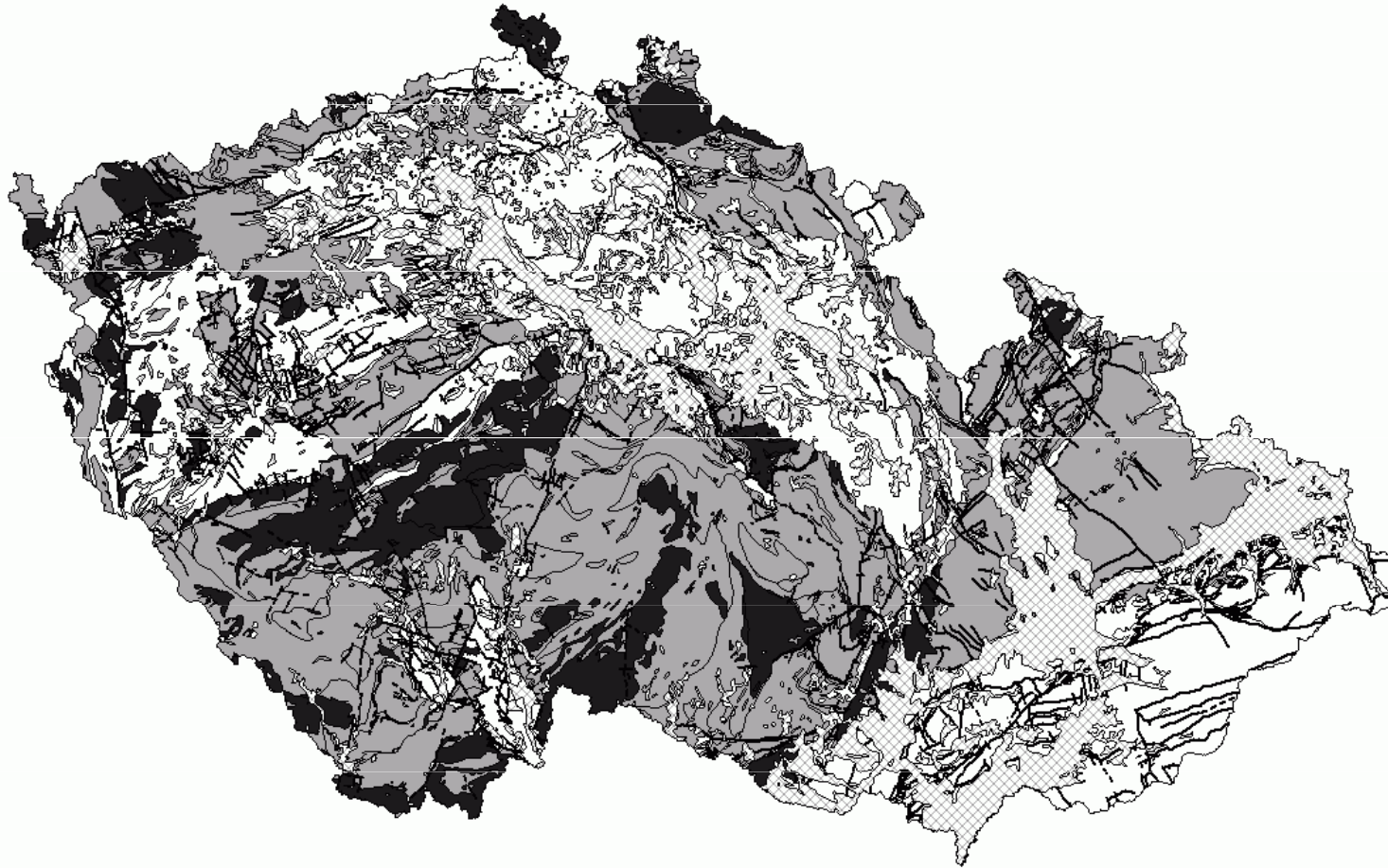
Radon

Do organismu se ^{220}Rn dostává zejména vdechováním. Jeho atomy snadno pronikají až do plicních sklípků. Ohrožení zdraví má původ v dceřiných produktech, tzn. v produktech rozpadu radonu. Protože ty mají krátký poločas rozpadu, rozpadají se z větší části v plicích. Přitom vyzařují vysoce energetické záření alfa. Dlouhodobější ozařování epitelu plicní tkáně může vést k rakovinnému bujení.



Radonová mapa ČR

Přírodním zdrojem radonu je geologické podloží, ve kterém se vyskytuje uran. Je přítomen v horninách buď v uranových minerálech (uraninit apod.) nebo v tzv. horninotvorných minerálech tvořících horniny (např. slída v žulách apod.).



Převažující kategorie radonového rizika z geologického podloží

nízké riziko

přechodné

střední

vysoké



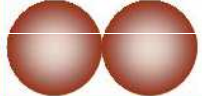
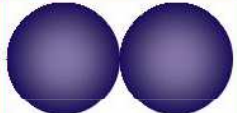


HALOGENY

el. konfigurace ns^2np^5

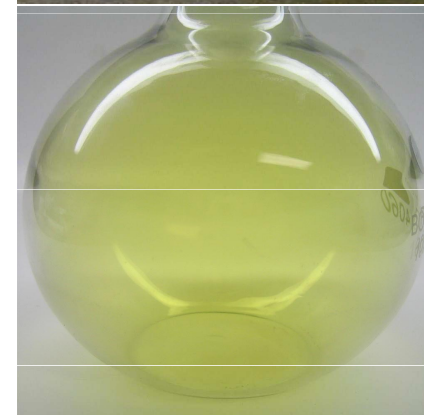
všechny prvky nekovy,

tvoří biatomické molekuly, nízká vazebná energie,
max. u Cl_2 , naopak nejnanežněji disociuje I_2

Halogen	Relative size	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	State
fluorine		-220	-118	gas
chlorine		-101	-34	gas
bromine		-7	59	liquid
iodine		114	184	solid



F_2



Cl_2



Br_2



I_2

- F_2 - plyn (slabě zelený)
- Cl_2 - plyn (žlutý)
- Br_2 - kapalina (červenohnědé páry)
- I_2 - krystal. sublimující látka (fialové páry)

odstupňování bodů varu = důsledek van der Waalsových mezimolekulárních sil

vysoké hodnoty IE, EA a elektronegativity (F_2 nejvyšší elektronegativita ze všech prvků)

snadná tvorba aniontů; zejména s prvky o nízké elektronegativitě přecházejí za uvolnění velkého množství energie do stavu X^- se stálou konfigurací vzácného plynu \Rightarrow ox. číslo -1

lehčí halogen je vždy schopen oxidovat anion těžšího prvku a vylučovat ho z vod. roztoku v elementární formě

schopnost vytvářet s kovy přímo soli \rightarrow solitvorné prvky

vysoká reaktivita halogenů (u F_2 je reaktivita tak vysoká, že nereaguje pouze s 3 prvky - He, Ne, Ar) \Rightarrow v přírodě se nenacházejí ve volném stavu, pouze ve sloučeninách

Oxidační čísla:

F_2 jako jediný prvek nemůže mít jiné ox. číslo než $-I$ X ostatní halogeny další ox. čísla:

I, III, (IV), **V, VII**

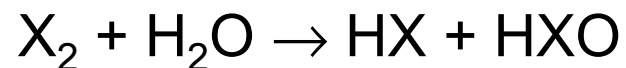
ox. č. VII - uplatnění všech elektronů na orbitalech ns^2np^5

ox. č. V - stálost ox. čísla stoupá podél podskupiny směrem k těžším homologům; stabilizace valenčních elektronů na orbitalech ns^2 (tzv. inertní el. ns^2 pár) \Rightarrow existuje stálý I_2O_5 , ale Cl_2O_5 a Br_2O_5 neexistují.

halogeny s kovalentními biatomickými molekulami se lépe rozpouštějí v málo polárních rozpouštědlech (CS_2 , $CHCl_3$, CCl_4 , C_6H_6)

1) vodné roztoky halogenů podléhají pomalé hydrolýze:

pro Cl_2 , Br_2 , I_2 platí:



pro F_2 platí:



hydrolytická konstanta klesá od F_2 k I_2

2) ve vod. roztoku alkalických hydroxidů se liší chování halogenů:



u ostatních halogenů:



hydrolýza

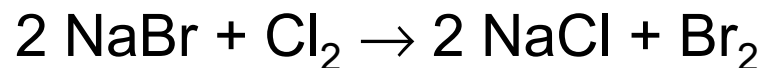


disproporcionace

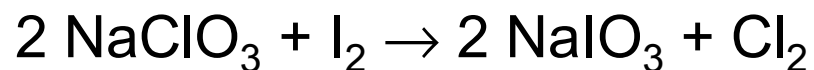
o produktech rozhodují rychlosti obou kompetitivních reakcí

Obecné metody přípravy halogenů

1) Vzájemné vytěsňování ze svých sloučenin:

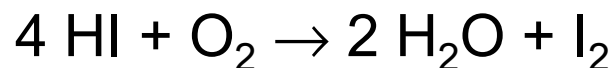
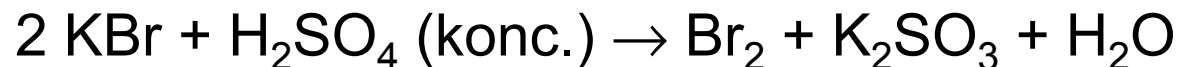


(u halogenidů lehčí halogen vytěsňuje těžší)

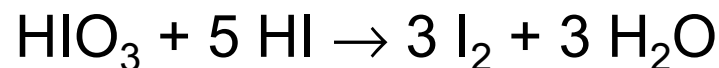


(ze sloučenin, v nichž halogeny mají kladné ox. číslo mohou být vytěsněny těžším halogenem)

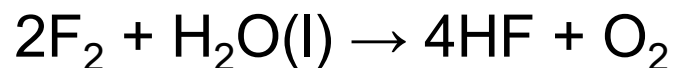
2) Oxidací halogenvodíků nebo halogenidů:



3) Redukcí kyslíkatých sloučenin halogenů:



Reakce fluoru s kapalnou vodou probíhá za vzniku fluorovodíku a kyslíku:



Reakce fluoru s ostatními halogeny probíhá za vzniku interhalogenů typu: XF , XF_3 a XF_5 , s jodem i XF_7 .

Některé kovy reagují s fluorem za normálních teplot nebo při mírném zahřátí jen na povrchu a vzniklý povlak brání další reakci – pasivace. Při silnějším zahřívání reakce pokračuje do hloubky a některé kovy, jako zinek, cín nebo hliník, dokonce vzplanou. Za červeného žáru působí fluor dokonce i na zlato a platinu.

Sklo (tvořené oxidem křemičitým), reaguje s fluorem za vzniku plynného fluoridu křemičitého a kyslíku.

Působením fluoru na vodu vzniká fluorovodík a kyslík, který obsahuje také malé množství ozonu, za jistých podmínek však působením fluoru na vodu vzniká fluorovodík a kyselina fluorná.

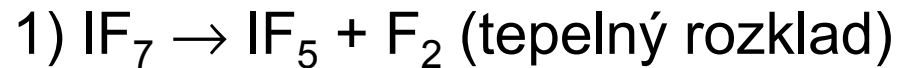
Průměrný obsah fluoru v zemské kůře je 0,0585 %. V přírodě se elementární fluor jako prvek, díky své značné reaktivitě, nevyskytuje.

Ojedinělý výskyt přírodního elementárního fluoru je znám v antozonitu (páchnoucí fluorit) z dolu Wölsendorf v Bavorsku (e zdejším radioaktivním fluoritu byly zjištěny až 200 nm velké bubliny fluoru („smradlavý kazivec“). Elementární fluor se uvolňuje z fluoridu vápenatého působením beta záření, jehož zdrojem je uran přítomný v antozonitu)



Nejdůležitějšími užitkovými nerosty fluoru jsou minerály fluorit (kazivec) CaF_2 , fluoroapatit $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ a kryolit $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. Ze všech nerostů mají nejvyšší obsah fluoru minerál griceit LiF (73,24 % F), barberit $(\text{NH}_4)\text{BF}_4$ (72,5 % F) a ferucit NaBF_4 (69,2% F). Celkem bylo popsáno přes 440 nerostů s obsahem fluoru.

Příprava:



2) Tavná elektrolýza směsi fluoridů alkalických kovů

Výroba:

Tavnou elektrolýzou ($T = 250\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$) hydrogenfluoridu draselného $\text{KF}\cdot 2\text{HF}$ - přibližné složení

Elektrolýza probíhá při teplotě $250\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ v elektrolýzerech vyrobených ze slitin niklu.

Přímé využití nachází fluor jako okysličovadlo v raketových motorech a jako fluorační činidlo v organické syntéze (výrobu teflonu a dalších syntetických organických polymerů).

Krátkodobý pozitronový radionuklid ^{18}F ($T_{1/2} = 110\text{ min.}$) se používá v emisní tomografii.

Chlor

žlutozelený plyn charakteristického zápachu. Má 2 stabilní izotopy ^{35}Cl a ^{37}Cl .

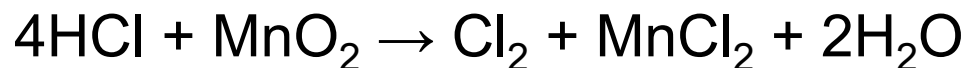
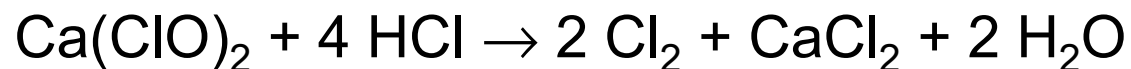
Stejně jako ostatní halogeny, je i chlor mimořádně chemicky reaktivní prvek. Reaktivita chloru je ale ve srovnání s fluorem poněkud nižší. Chlor reaguje s většinou prvků přímo, sloučeniny chloru s uhlíkem, kyslíkem a dusíkem lze připravit nepřímo.

Průměrný obsah chloru v zemské kůře je 0,2 %. V přírodě se volný chlor nevyskytuje, ve velkém množství se chlor nachází zejména v chloridech alkalických kovů. Celkem bylo popsáno více než 300 nerostů s obsahem chloru.

Chlorid sodný (halit, sůl kamenná) je hlavní složkou solí obsažených v mořské vodě. Další minerály: sylvín (KCl), karnalit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) nebo kainit ($\text{KMgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

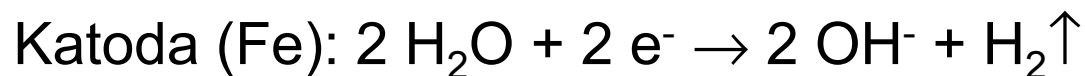
Příprava:

oxidací chlorovodíku:

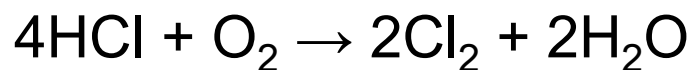


Výroba:

vedlejší produkt při výrobě NaOH elektrolýzou vodného roztoku NaCl



katalytická oxidace chlorovodíku (různé postupy)



Použití

chlorační činidlo při výrobě velké řady anorganických i organických sloučenin, bělidlo, výroba bromu, sterilizace pitné vody

Mechanismus sterilizace vody pomocí chloru

K ničení choroboplodných zárodků v chlorované vodě nedochází přímým působením chloru, ale vlivem volného kyslíku, který vzniká rozkladem kyseliny chlorné HClO, vzniklé rozpouštěním chloru ve vodě.

Reaction of chlorine with water



Reaction of calcium-hypochlorite with water



Reaction of sodium-hypochlorite with water



formation of hypochlorous-acid (HOCl) !!

Addition of Cl_2 , Ca(OCl)_2 , NaOCl

Válečné použití chloru

Poprvé byl použit německou armádou v bitvě u Ypres v roce 1915.

Chlor je těžší než vzduch, drží se především v zákopech.

Chlor reaguje s vlhkostí obsaženou ve sliznicích za vzniku kyseliny chlorovodíkové, která poškozuje zejména oči a plicní tkáň.



Brom

červenohnědá kapalina, nepříjemného zápachu. Přírodní brom je směsí dvou stabilních izotopů ^{79}Br a ^{81}Br , uměle bylo připraveno dalších 24 radioaktivních izotopů s nukleonovými čísly 68 až 94.

Brom ochotně reaguje s celou řadou prvků, svými chemickými vlastnostmi se značně podobá chloru.

S kyslíkem se brom přímo neslučuje, ale nepřímým postupem lze připravit tři nestabilní oxidy bromu, oxid bromný Br_2O , oxid bromičitý BrO_2 a oxid bromový BrO_3 . Oxid bromičitý patří mezi jediné dva známé oxidy halogenů v sudém oxidačním stavu.

Brom, podobně jako chlor, tvoří čtyři jednosytné kyslíkaté kyseliny, velmi slabou kyselinu bromnou HBrO , nestálou kyselinu bromitou HBrO_2 , silnou kyselinu bromičnou HBrO_3 a silnou, nestálou kyselinu bromistou HBrO_4 , všechny kyslíkaté kyseliny bromu jsou schopné existence pouze ve vodných roztocích.

Ve sloučeninách vystupuje brom nejčastěji v oxidačním stupni -I.

V přírodě se volný brom nevyskytuje, je obsažen v řadě sloučenin, většinou jako doprovod chloru. Obsah bromu v zemské kůře je 2,4 ppm. Nejdůležitějším minerálem bromu je **bromkarnalit** $\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

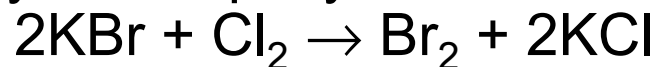
Příprava:

oxidací bromidů v kyselém prostředí:



Výroba:

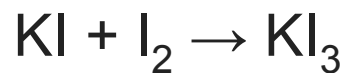
z matečných louhů po zpracování karnalitu, brom se vytěsňuje po okyselení chlorem za zvýšené teploty:



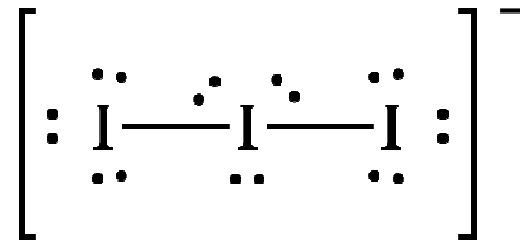
Brom se používá k přípravě řady anorganických a zejména organických sloučenin.

Jod

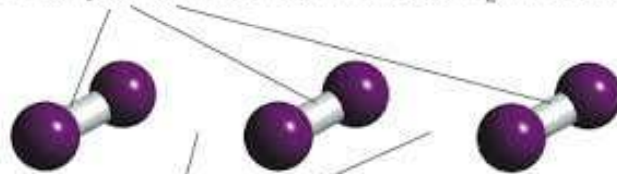
Elementární jod je tmavě fialová až černá látka, která za atmosférického tlaku přechází přímo do plynné fáze, **sublimuje**. Jeho páry mají fialovou barvu a charakteristický dráždivý zápach. Ve vodě se rozpouští velmi slabě, lépe je rozpustný v **ethanolu** nebo nepolárních rozpouštědlech jako **sirouhlík** (CS₂), **tetrachlormethan** (CCl₄) nebo **benzen**(C₆H₆). Je rozpustný ve vodném roztoku **jodidu draselného**, s kterým tvoří trijodidový anion, tohoto se využívá v jodometrických titracích.



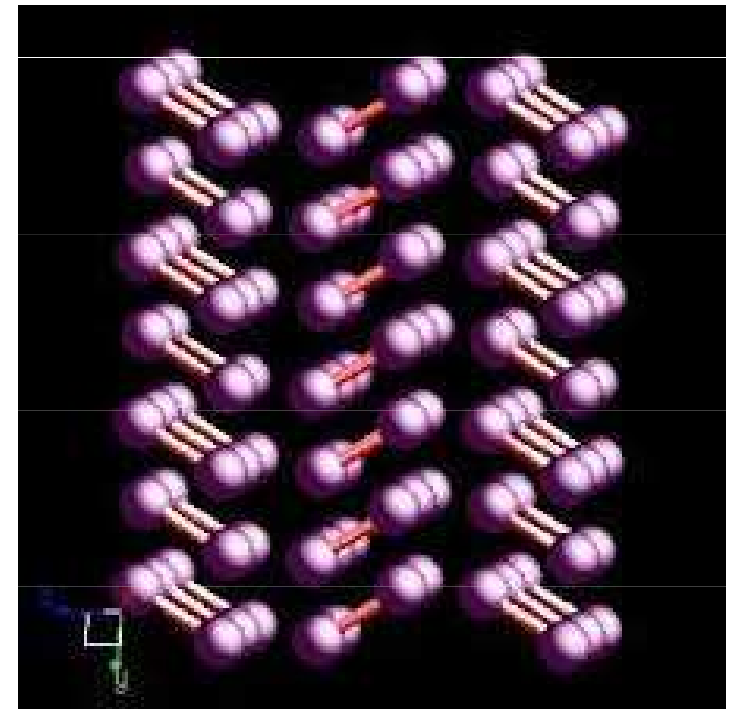
I₃⁻: žlutý až tmavohnědý
"Lugolův roztok"



Strong covalent bonds within each I₂ molecule



Weak van der Waals' forces between I₂ molecules



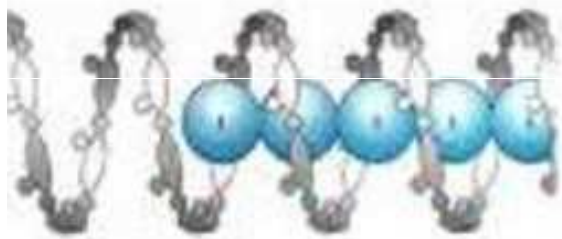


v nepolárních rozpouštědlech - fialové roztoky

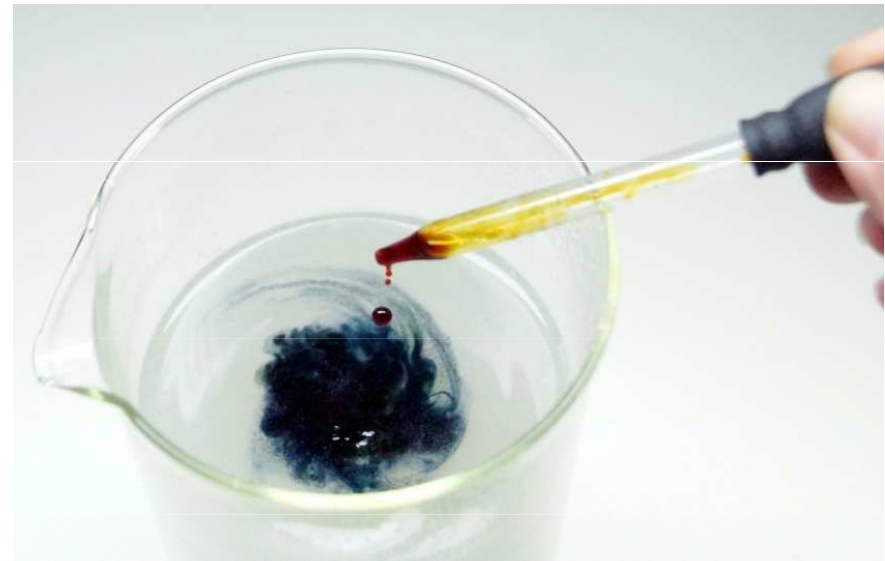
v polárních rozpouštědlech hnědé roztoky,

důsledek solvatace \rightarrow posun I_{max} absorpčního pásu přenosem náboje

Se škrobem jod tvoří tmavě modrý komplex



Amylose-iodine complex



Přírodní jod je ze 100 % tvořen stabilním izotopem ^{127}I , uměle bylo připraveno dalších 33 nestabilních izotopů jodu s hmotnostními čísly od 108 do 141.

Jod je méně reaktivní než ostatní halogeny.

Snadno reaguje s fosforem, železem a rtutí.

S vodíkem reaguje jod neochotně.

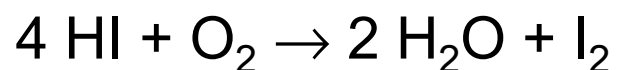
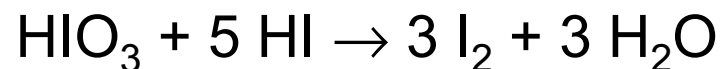
S kyslíkem se přímo neslučuje, nepřímo lze připravit oxid jodičný I_2O_5 , který je jediným známým stabilním oxidem halogenů.

Ve sloučeninách se vyskytuje obvykle v oxidačním stavu -I jako jodidový anion I^- , v oxidačních stavech V a VII jako anion jodičný $[IO_3]^-$ a jodistý $[IO_6]^{-5}$, v chloristanu jodném $IClO_4$ vystupuje jod v kladném oxidačním stavu I jako kation jodný I^+ .

Jod se v přírodě vyskytuje pouze ve sloučeninách, elementární jod se v přírodě nenalézá. Průměrný obsah jodu v zemské kůře je 0,045 %.

Zdrojem jodu je chilský ledek, ve kterém je jod přítomen jako jodičnan.

Příprava:



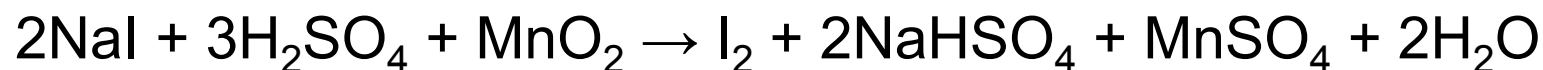
Výroba:

1) z matečných louhů po zpracování chilského ledku, přidáním směsi HSO_3^- a SO_3^{2-}



(IO_3^- se částečně redukuje na I^- , který reaguje s nezreagovaným IO_3^- na I_2)

2) z popela z mořských chaluh a některých naftových vod obsahujících jodidy. Výroba jodu z jodidů se provádí oxidací jodičnany, chromany nebo oxidem manganičitým v kyselém prostředí:

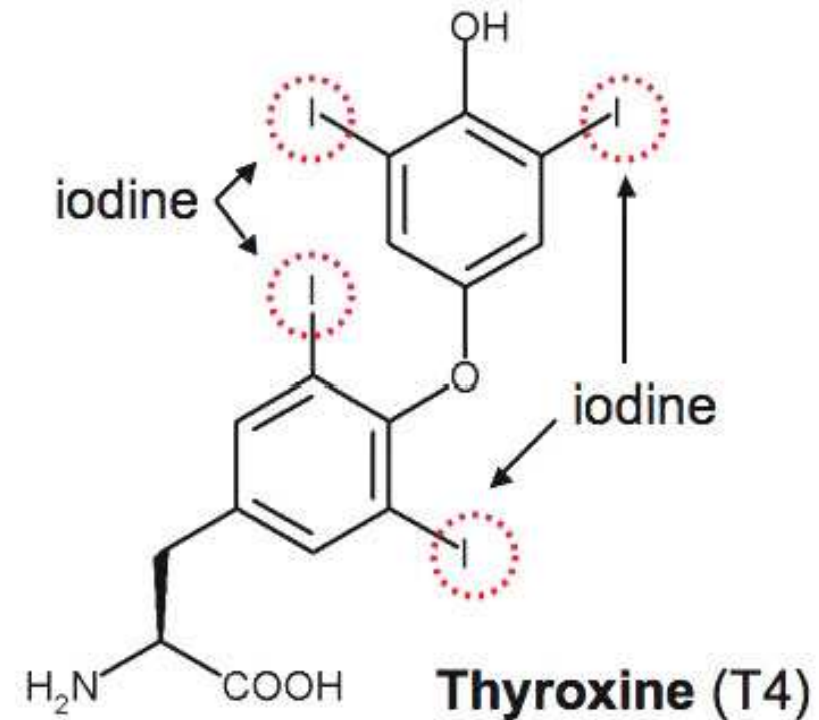


Největší využití nalézá jod a jeho sloučeniny v lékařství jako desinfekce a zejména jako laboratorní činidlo pro celou řadu analytických metod (oxidimetrie, jodometrie).

V nukleární medicíně má klíčový význam pro diagnostiku a terapii onemocnění štítné žlázy radiojód ^{131}I ($T_{1/2} = 8 \text{ dní}$).

Endemická struma

Zvětšení štítné žlázy důsledku nedostatku jódu. Onemocnění bylo výrazně častější ve vnitrozemských oblastech oproti oblastem přímořským, kde potřeba jódu byla saturována díky jídelníčku bohatému na mořské ryby; tuto příčinu se podařilo odstranit obohacováním potravinářské soli jódem.



Astat



= černá, tuhá látka, vzhledem i chováním podobná jodu. Zahříváním přechází na tmavě fialové páry.

Astat nemá žádný stabilní izotop a v přírodě se vyskytuje jen v naprosto nepatrných množstvích jako člen některé z uranových, popř. thoriové rozpadové řady. Je známo cca 30 izotopů astatu, z nichž nejstabilnější ^{210}At má poločas rozpadu 8,3 hodiny.

Sloučeniny se velmi rychle rozpadají vlivem radioaktivity:

Astatidy As^- (astatid sodný NaAt , hořečnatý MgAt_2 a astatovodík Hat).

Silnými oxidačními činidly lze připravit astatnany AtO^- , astatitany AtO_2^- a astaticnany AtO_3^- .

S ostatními halogeny tvoří fluorid astatný AtF , chlorid astatný AtCl a jodid astatný AtI .

Sloučeniny halogenů

Halogenvodíky

HF, HCl, HBr, HI

snadno zkapalnitelné, fyziologicky dráždivé, leptající, jedovaté plyny

TABLE 22.3 Properties of the Hydrogen Halides

Property	HF	HCl	HBr	HI
Molecular weight	20.01	36.45	80.92	127.91
Melting point (°C)	-83	-115	-89	-51
Boiling point (°C)	19.5	-84.2	-67.1	-35.1
Bond enthalpy (kJ/mol)	567	431	366	299
H—X bond length (Å)	0.92	1.27	1.41	1.61
Solubility in H ₂ O (g/100 g H ₂ O, 10°C)	∞	78	210	234

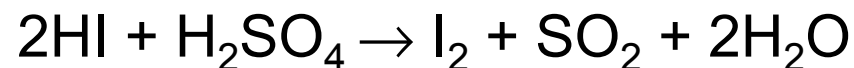
snadno se rozpouštějí v H₂O na roztoky halogenvodíkových kyselin

Halogenvodíkové kyseliny- odstupňovanou kyselost (vliv velikosti aniontu)

HI je nejsilnější halogenvodíková kyselina

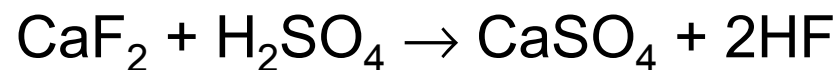
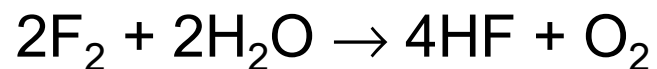
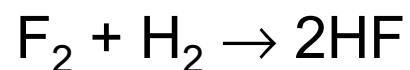
Klesající stálost vazby H-X se u HBr a HI projevuje též v snadném uvolnění halogenů a jejich redukční působení

HBr a HI nelze připravit rozkladem alkalických halogenidů např. konc. H_2SO_4 , vznikající HBr nebo HI redukuje H_2SO_4 :

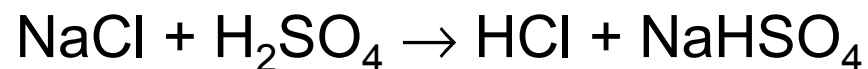


Příprava halogenvodíků

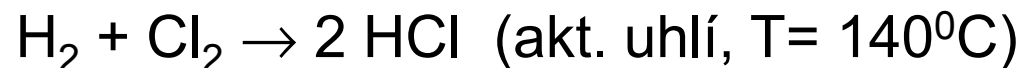
HF:



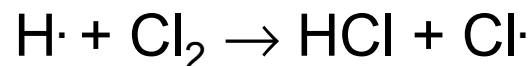
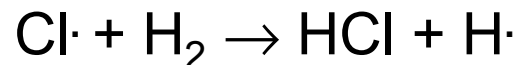
HCl:



(vytěsněním z chloridům méně těkavou kyselinou)

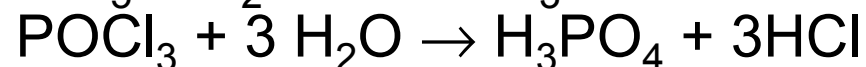
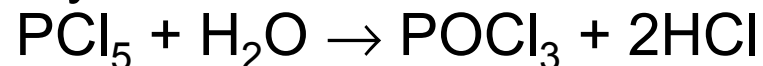


- nutná značná opatrnost, třaskavá chlorová směs, vybuchuje po ohřevu či UV světlem v důsledku řetěz. reakce:



...

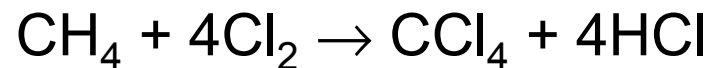
Rozkladem některých kovalentních chloridů vod. parou:



Reakcí chloru s vod. parou na rožhaveném koksu:

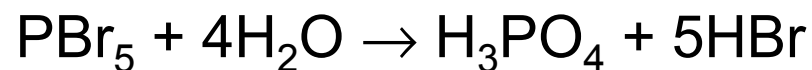
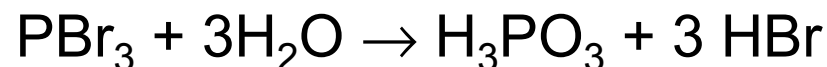


Chlorací org. sloučenin:

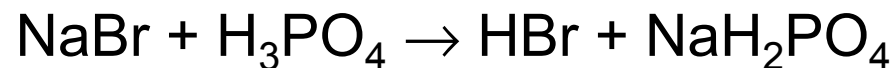


HBr:

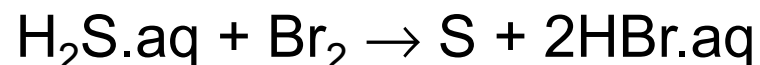
Hydrolýza kovalentních bromidů



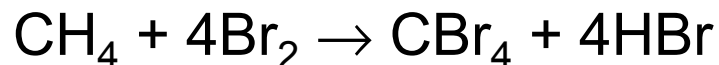
Vytěsněním z bromidů méně těkavou kyselinou



Oxidací kovalentních hydridů bromem ve vod. roztoku:



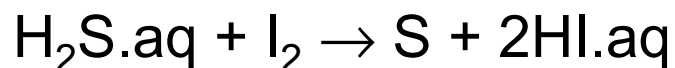
Bromací org. sloučenin:



HI:

- příprava analogicky k HBr

Např:



Halogenvodíkové kyseliny- adsorpcí halogenvodíku v H₂O

Obchodní preparáty: 48% HF, 37% HCl, 48%HBr, 47%HI

Použití

HF: výroba fluor. derivátů, výroba polovodičů, F₂, freonů, fluoroplastů;
významné nevodné ionizující rozpouštědlo

HCl: výroba chlor. derivátů, výroba řady solí, hydrolytické odbourávání
bílkovin, součást žaludeční šťávy (0.3- 0.5 %)

Halogenidy

- iontové
- kovalentní

Iontové halogenidy

- halogenidy s elektropozitívními prvky, velký rozdíl elektronegativit (např. LiF)
- málo těkavé, pevné, stálé látky, většinou dobře rozpustné v H_2O , výjimku tvoří některé fluoridy s vysokými mřížkovými energiemi (LiF, CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , fluoridy lanthanoidů a aktinoidů)

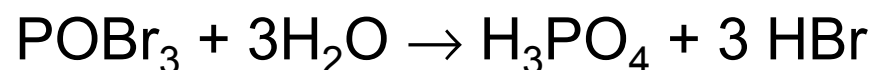
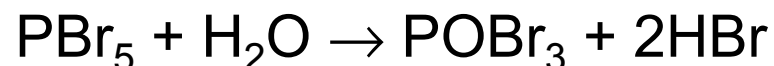
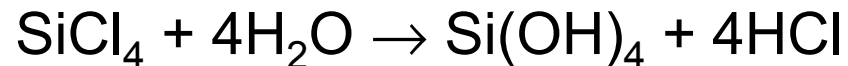
Kovalentní halogenidy

- malý rozdíl elektronegativit

Nízkomolekulární

Halogenidy nekovů a polokovů

- obvykle snadná hydrolýza za vzniku halogenvodíku, oxokyseliny nebo hydroxidu:

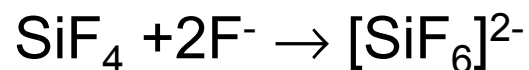


SF_6 , SiF_4 , TeBr_4 , ...

Halogenidy kovů ve vyšších oxidačních stavech

TiCl_4 , SnCl_4 , UF_5 , WF_6 , ...

Halogenidové ionty mohou vystupovat jako ligandy a tvořit komplexy s přechodnými kovy nebo s kovalentními halogenidy:

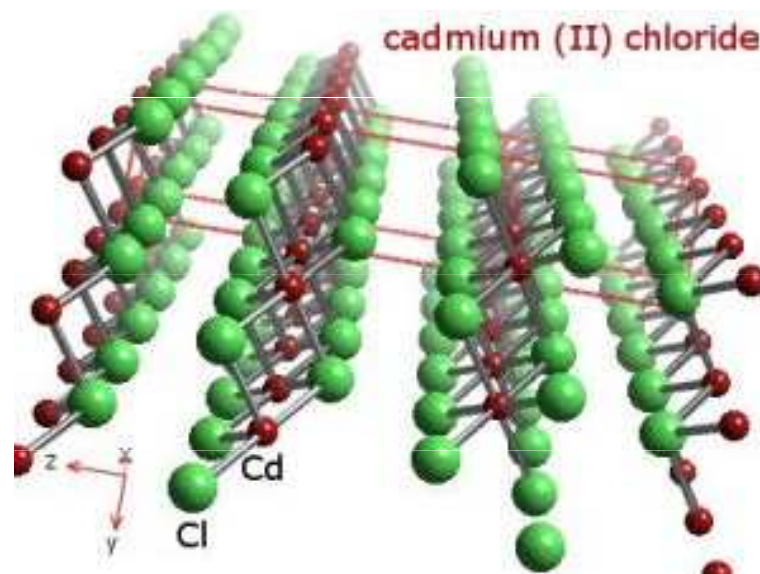
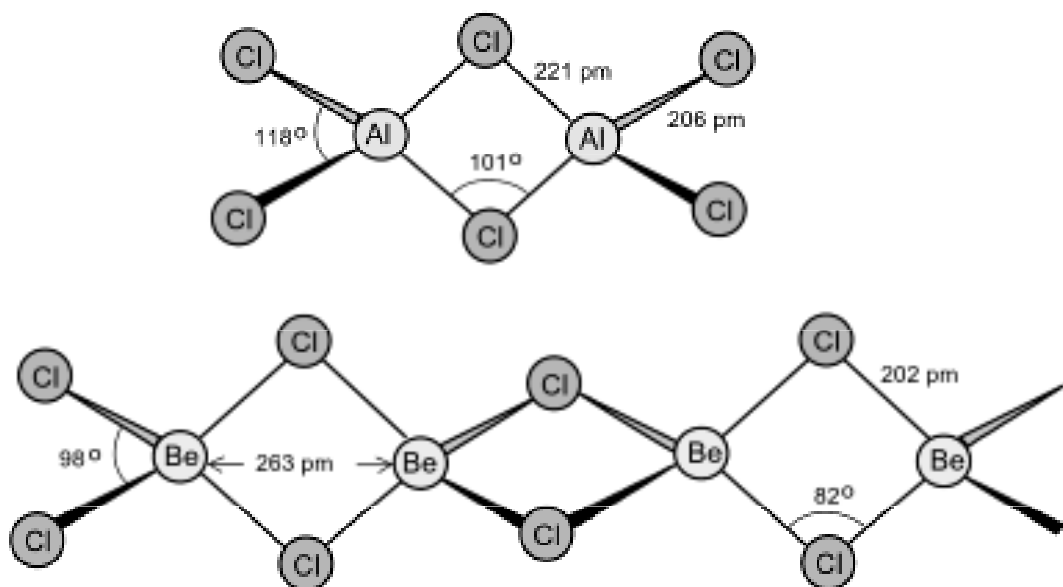


Vysokomolekulární

s lineárními, rovinnými nebo prostorovými sítěmi kovalentních vazeb

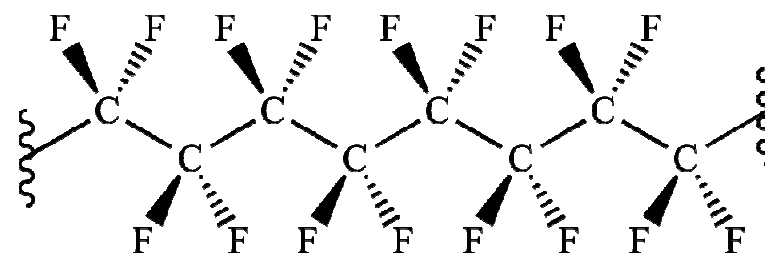
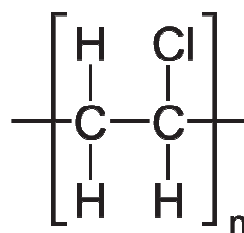
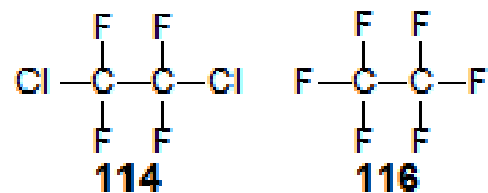
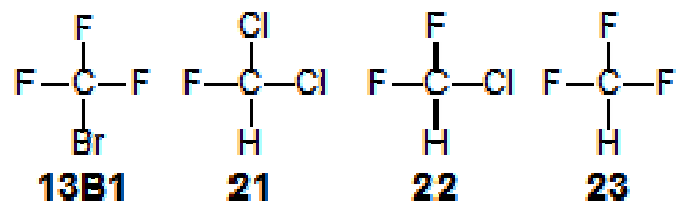
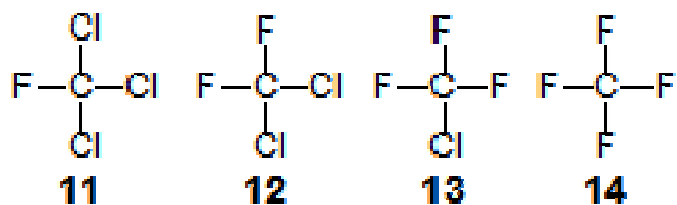
Atomy halogenů mají několik volných elektronových párů => mohou fungovat jako můstkové ligandy.

AlCl_3 , CdCl_2 , CuBr_2 , BiI_3

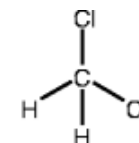


Kovalentní halogenidy uhlíku

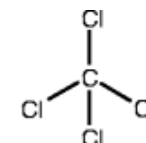
Freons



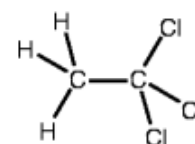
PTFE (Teflon)



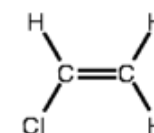
dichloromethane (DCM)



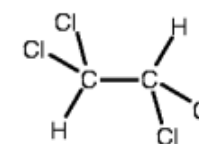
carbon tetrachloride (CT)



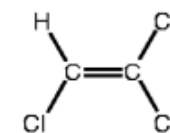
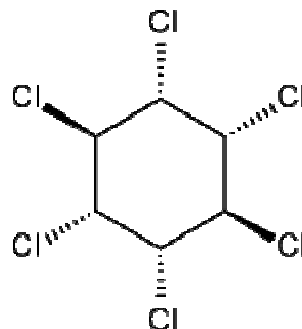
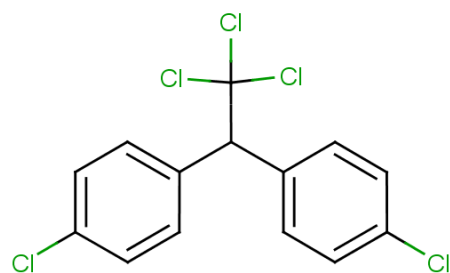
1,1,1 - trichloroethane (1,1,1-TCA)



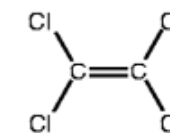
vinyl chloride (VC)



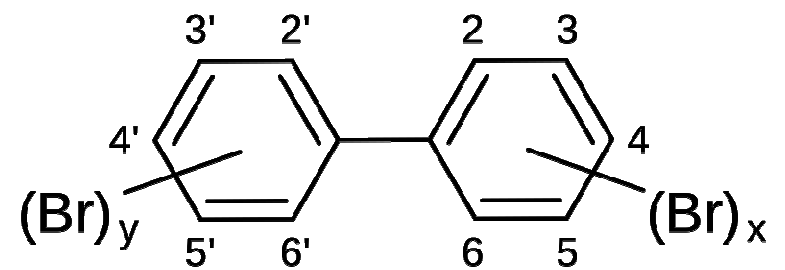
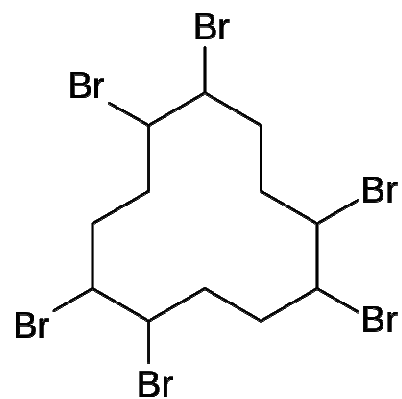
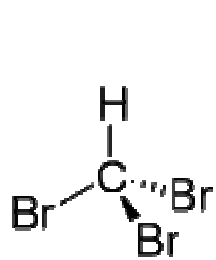
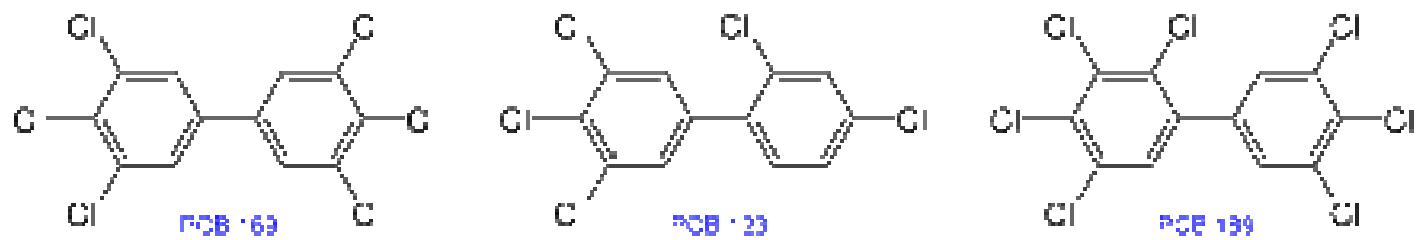
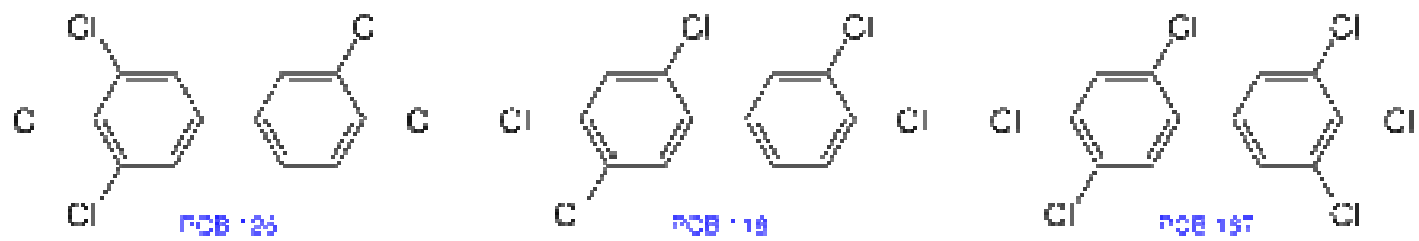
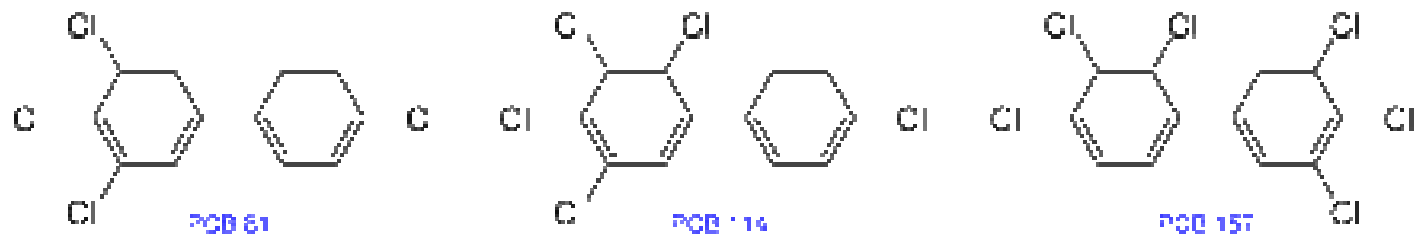
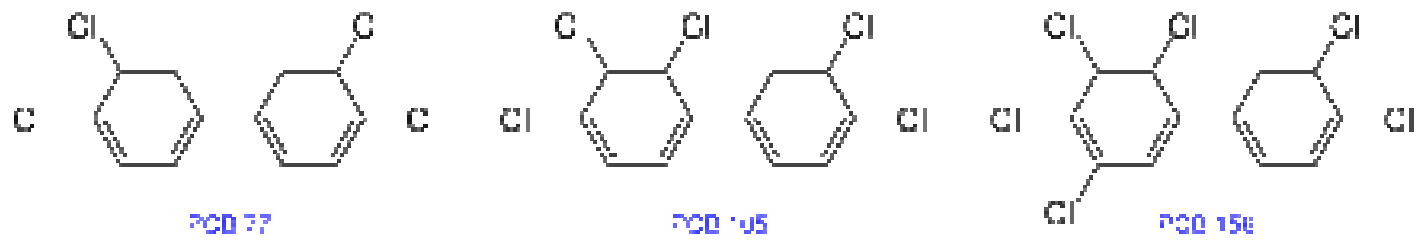
1,1,2,2 - tetrachloroethane (1,1,2,2-TeCA)



trichloroethene (TCE)



perchloroethene (PCE)



Podle chování k vodě

1. *Halogenidy podléhající pouze elektrolytické disociaci (výrazně iontové)*

NaCl, KI, CaCl₂

2. *Hydrolyzující halogenidy (halogenidy nekovů, polokovů a některých kovů)*

PI₃, AsCl₃, TiCl₄

3. *Halogenidy nereagující s vodou*

CCl₄, SF₆, SeF₆, OsF₆

Chloride	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	PCl ₃	PCl ₅
Structure	giant ionic lattice		simple molecular			
Bonding	strong electrostatic forces of attraction between the ions		weak van der Waals' forces of attraction between molecules			
Melting point / °C	808	714	sublimes at 180	-70	-112	sublimes at 162
Reaction with water	dissolves to form neutral solution	hydrolyses to a small extent to form a slightly acidic solution	hydrolyses to give acidic solution			
Approximate pH of solution	pH ≈ 7	pH ≈ 6.5	pH ≈ 3	pH = 1	pH = 1	pH = 1

Fluorid uranový slouží k rozdělení izotopů uranu pro použití v jaderných elektrárnách.

Fluorid sodný NaF a **fluorid cínatý** SnF₂ se přidávají jako desinfekce do zubních past a slouží k ochraně dřeva před hnilobou.

Fluorid sírový SF₆ se využívá k přípravě inertní atmosféry při odlévání hořčíkových slitin, ve směsi s dusíkem nebo argonem slouží k odstraňování vodíku a dalších nežádoucích prvků, které způsobují poréznost hliníku a mědi. SF₆ se také používá jako zvukově izolační plyn do dvojitých skel oken.

Hydrofluorid amonný NH₄HF₂ se používá jako desinfekční činidlo v lihovarnictví a k leptání skla.

Fluorid boritý BF₃ se používá jako katalyzátor iontových polymerací alkenů,

Fluoridy stříbrnatý AgF₂, **kobaltitý** CoF₃, **niklitý** NiF₃, **chloritý** ClF₃, **bromitý** BrF₃, **fosforečný** PF₅ a **siřičitý** SF₄ jsou důležitá fluorační činidla.

Fluorid dusitý NF_3 selektivní leptací činidlo při výrobě polovodičů

Jodid dusitý NI_3 třaskavina (jododusík)

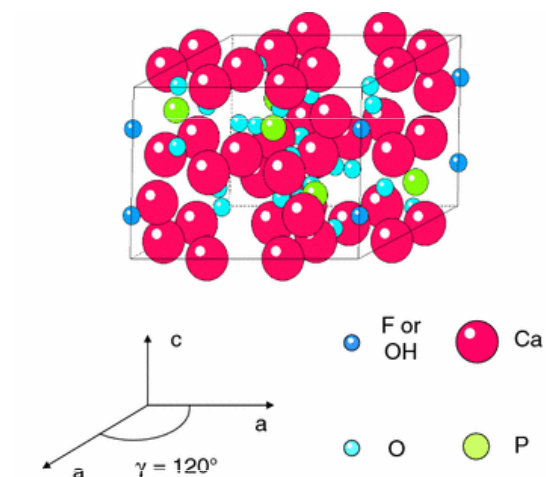
Bromid stříbrný AgBr využití ve fotografickém průmyslu

Chloridy: biogenní ion, vliv na hospodaření organismu s vodou, acidobazickou rovnováhu a osmotický tlak tělních tekutin. Součást izotonických a fyziologických roztoků v medicíně.

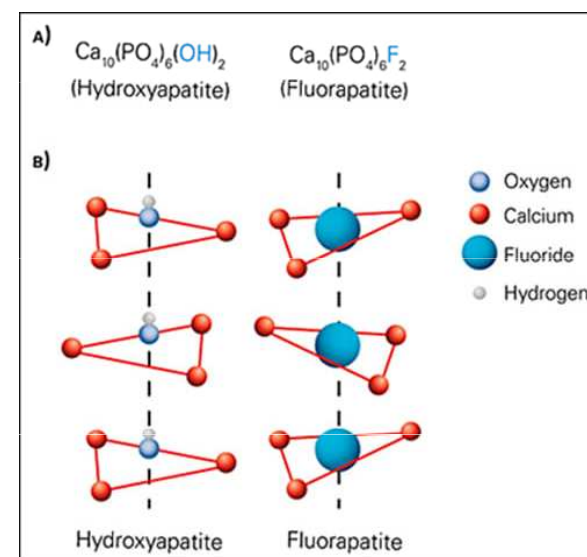
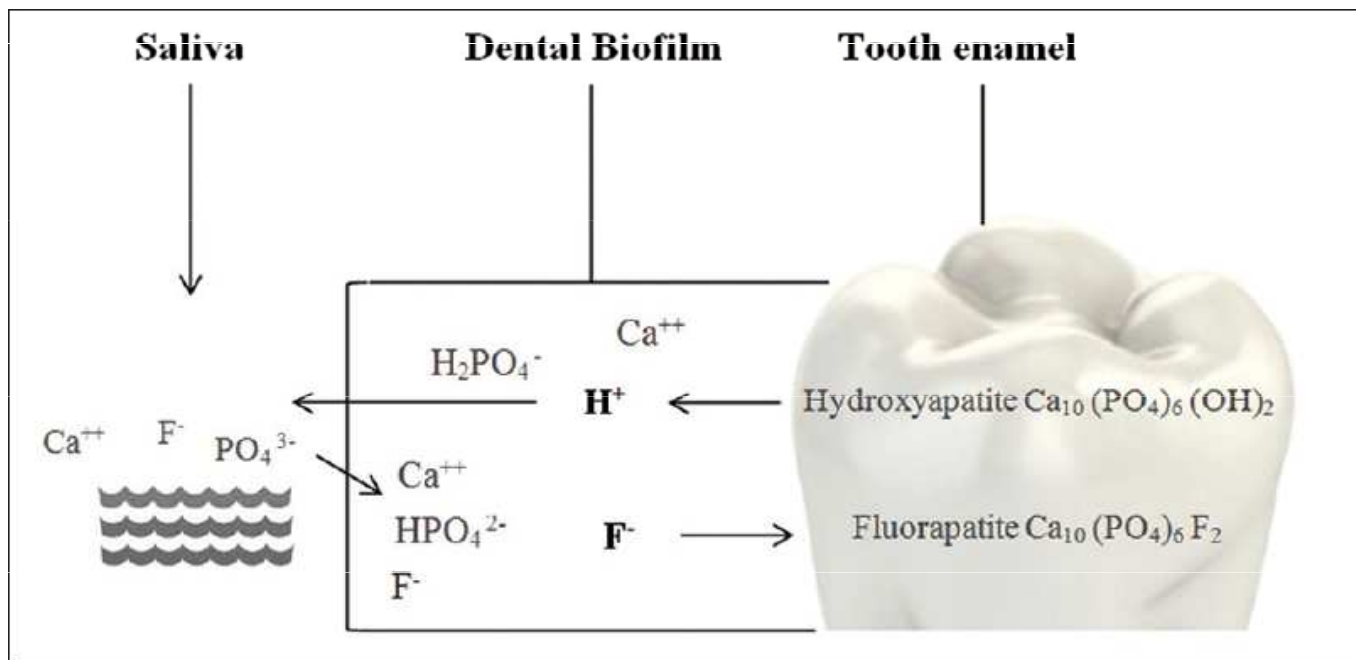
Bromidy: hypotenzivní a sedativní účinky

Fluoridy v zubní pastě

Fluoroapatit je méně rozpustný než hydroxyapatit, dochází ke zpevňování skloviny.



	hydroxyapatite	fluorapatite
Composition	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
a (nm)	0.94282	0.93684
c (nm)	0.68777	0.68841



Interhalogenové sloučeniny

skupina sloučenin, které tvoří halogeny mezi sebou

zákl. typy: AB, AB₃, AB₅, AB₇

- halogen B vždy elektronegativnější než A
- nejobvyklejší typ AB
- stálost sloučenin AB klesá s rozdílem elektronegativit

XY	XY₃	XY₅	XY₇
ClF(g) ^a	ClF ₃ (g)	ClF ₅ (g)	
BrF(g)	BrF ₃ (l)	BrF ₅ (l)	
BrCl(g)			
ICl(s)	ICl ₃ (s)	IF ₅ (l)	IF ₇ (g)
IBr(s)			

^aThe states of matter are given for 25 °C and 1 atm.