

10. Vlastnosti atómov chalkogénov. Spôsob väzby, násobné väzby, katenácia.

a. Vysvetlite skupinové trendy v atómových vlastnostiach chalkogénov (ionizačná energia, elektrónová afinita, elektronegativita a kovalentný polomer).

b. Akým spôsobom môže atóm chalkogénu dosiahnuť oktetovú konfiguráciu najbližšieho vzácneho plynu? Uved'te maximálnu väzbovosť prvkov 16. skupiny v zlúčeninách.

c. Ako sa mení tendencia k tvorbe násobných väzieb pre prvky 16. skupiny? Aký typ π väzieb očakávate v časticiach NO_2 , NO_3^- , SO_3 a SO_4^{2-} ? Ktorý z oxidov CO_2 alebo SO_2 má silnejšie väzby?

d. Ako sa mení tendencia ku katenácii pre prvky 16. skupiny? Pre síru uved'te aspoň tri molekulové častice, ktoré obsahujú jednoduché väzby S–S.

PRVKY 16. SKUPINY (CHALKOGÉNY)

Prvky 16. skupiny – O, S, Se, Te a Po – sa nazývajú **chalkogény**. Vo vlastnostiach prvkov 16. a 17. skupiny **jestvujú veľké rozdiely**. Nepravidelnosti vo vlastnostiach neprechod. prvkov jednotlivých skupín sa **zväčš. smerom do stredu period. tabuľky**. **Vlastnosti O** teda **nie sú veľmi podobné** vlastnostiam ostatných prvkov 16. skupiny.

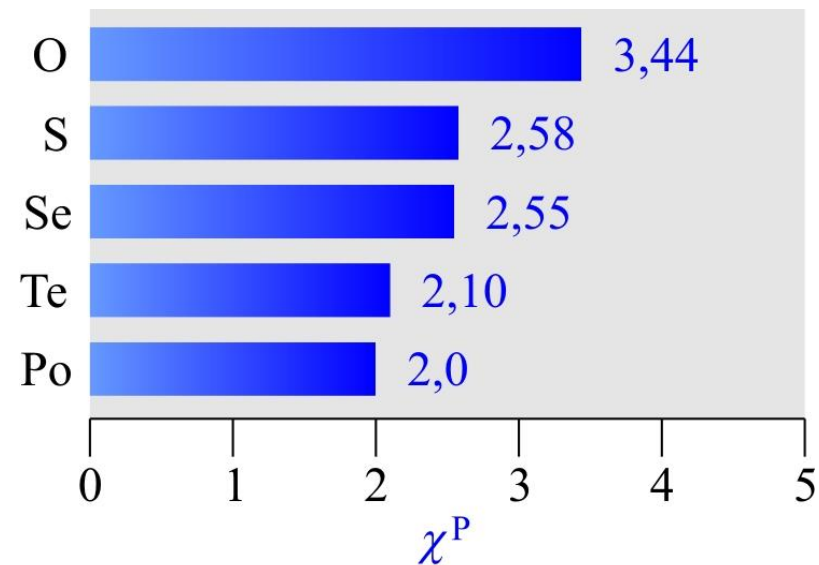
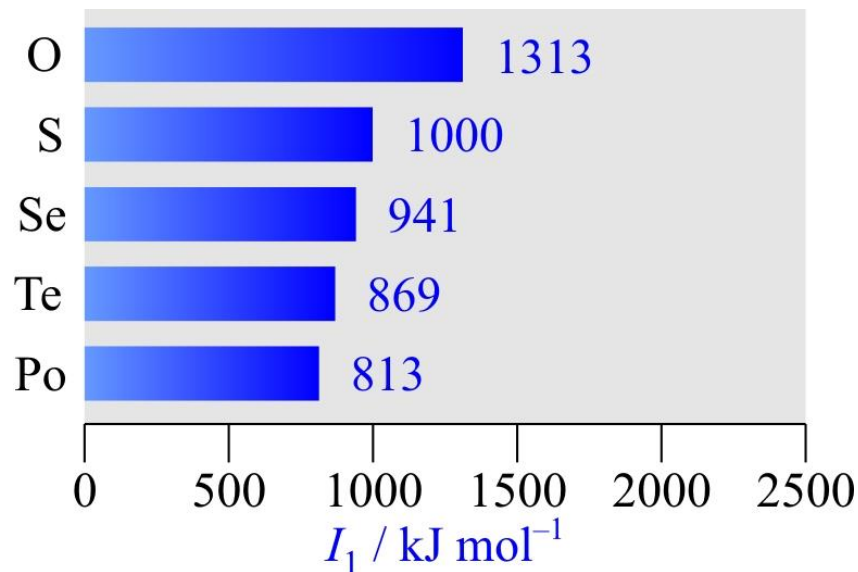
Kyslík a jeho zlúč. majú **rozhodujúce postavenie pri štúdiu anorg. chémie**. V skupine sa zhora nadol pozoruje trend **poklesu nekovového a naopak vzrastu kovového charakteru prvkov**. Prvé tri nekovové prvky skupiny, **O, S a Se**, majú veľmi rozmanitú chémiu. **Te** sa správa ako **polokov** a len rádioaktívne **Po** má kovový charakter.

Prvky 16. skupiny majú elektr. konfiguráciu valenčnej vrstvy ns^2np^4 . **Tvorba katiónov** vzhľadom na veľké hodnoty ionizačnej energie je **málo pravdepodobná**, aj keď ion. energia v skupine zhora nadol klesá. Podobne ako v prípade 13. až 15. skupiny sa stáva pre ťažšie prvky skupiny **stabilnejší nižší oxid. stav** a nie max. oxid. stav (efekt inert. elektr. páru. V prípade 16. skupiny je to **oxid. stav IV**. Charakteristický oxidačný stav atómu O je **-II**. Vzájomné väzby atómov O v O_2^{2-} , O_2^- a O_3^- spôsobujú oxid. stavy atómu O **-I, -1/2 a -1/3**. V zlúčeninách **O_2F_2 a OF_2** sa stretávame s oxid. stavmi atómu O **I a II**. V zlúčeninách ost. prvkov sa stretávame s oxid. stavom atómov od **-II do VI**.

O má menej zápornú hodnotu prvej elektr. afinity v porovnaní s ostatnými prvkami skupiny. Odlišné správanie atómu O sa prejavuje aj **vo veľmi nízkej energii jednoduch. väzby O–O** (204 kJ mol^{-1}) a naopak, v **neúmerne vysokej ioniz. energii a elektroneg.** Príčinou je podobne ako v prípade F jeho **malý polomer**, ktorý nezodp. trendu **S–Se–Te**.

	O	S	Se	Te
$I_1 / \text{kJ mol}^{-1}$	1313	1000	941	869
$A_1 / \text{kJ mol}^{-1}$	-141	-201	-195	-190
χ_P	3,44	2,58	2,55	2,10
$E(\text{X–X}) / \text{kJ mol}^{-1}$	204	266	172	126
r_k / pm	66	105	120	138

Rozdiely v chémii prvkov 16. skupiny sú spôsobené **rozdielnou veľkosťou** atómov, energiou väzieb, ako aj odlišnou stabilitou vyšších oxidačných stavov.



Atóm O, ako prvok 2. periódy, dôsledne zachováva pri tvorbe zlúčenín **oktetovú konfiguráciu val. vrstvy**. Túto konfiguráciu najbližšieho vz. plynu Ne môže atóm O dosiahnuť buď **vznikom koval väzieb** alebo prijatím 2 elektrónov za vzniku **oxidového aniónu** O^{2-} . S ohľadom na vzájomné pôsobenie elektrost. síl však **prijatie 2 elektrónov neprebíha tak jednoducho** ako v prípade tvorby aniónov halogenidových X^- . Pri tvorbe aniónu O^{2-} musíme uvažovať dva deje, ktoré nie sú z energetického hľadiska rovnocenné:



Kladné znamienko druhej elektrónovej afinity vyjadruje odpor už záporne nabitej častice O^- k prijatiu ďalšieho elektrónu.

S aniónmi X^{2-} prvkov 16. skupiny sa stretávame **len v tuhom stave, v iónových zlúčeninách M^I_2X alebo $M^{II}X$ alkalických kovov a kovov alkalických zemín**.

Okrem úplného prijatia 2 elektrónov dosahuje O konfiguráciu vz. plynu tiež využitím nesp. elektrónov v p orbitáloch na tvorbu koval. väzieb. V zlúčeninách tohto typu môže vystupovať ako **jednoväzbový**, s tým, že získa navyše jeden elektrón a stáva sa súčasťou aniónu. **S jednoväzbovým kyslíkom** sa stretávame **len zriedka**, napr. v OH^- alebo anióne O_2^{2-} . Ak atóm O využije obidva nespárené elektróny, **vzniknú dve jednoduché väzby**, napr. H_2O , CH_3OH , prípadne sa atóm O môže **donorovo-akceptorovou interakciou** viazať s inými atómami **troma jednoduchými väzbami** – častica má kladný náboj (napr. H_3O^+).

Kovalentné väzby O s atómami iných prvkov sú vo väčšine prípadov **značne polárne** a preto väčšina jeho jedn. väzieb je **v dôsledku iónového príspevku neobyčajne pevná**:

	Si–O	P–O	S–O	Cl–O
$E(\text{E–O}) / \text{kJ mol}^{-1}$	368	351	265	203

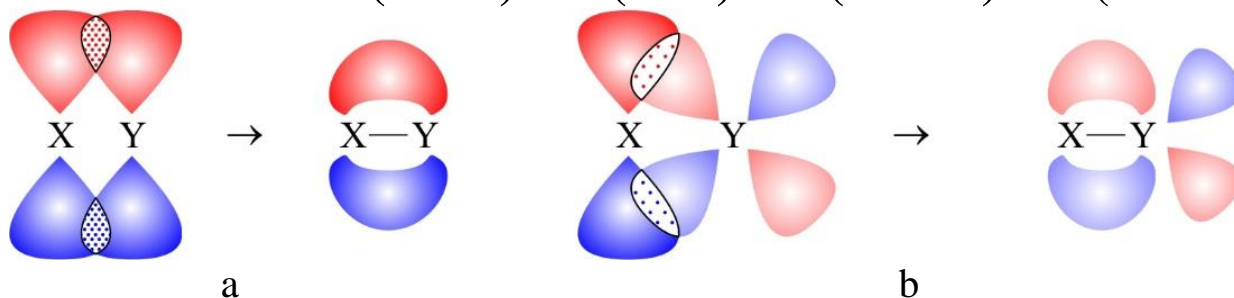
Kovalentné väzby **Se s inými prvkami sú v porovnaní so sírou slabšie**, napr. $E(\text{S–F}) = 327 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $E(\text{Se–F}) = 285 \text{ kJ mol}^{-1}$. **Zlúčeniny Se vo vyšších oxid. stavoch sú menej stále než analog. zlúčeniny S.** Táto skutočnosť je jednoznačná z porovnania **oxid. schopností kyseliny selénovej a sírovej**. Napr. **H_2SeO_4 je schopná oxidovať HCl na chlór**, zatiaľ čo kyselina sírová nie.

S, Se a Te sa podobajú na O tvorbou jednej, dvoch, prípadne troch kovalentných väzieb, napr. HS^- , SeCl_2 alebo v R_3S^+ (R je alkyl alebo aryl), v ktorých atómy prvkov 16. skupiny majú oktetovú konfiguráciu. Od kyslíka sa však zásadne odlišujú tým, že môžu na **tvorbu väzieb využívať aj *d* orbitály** a umožňovať tak vznik zlúčenín s odlišnou stechiometriou. **Využitie *d* orbitálov umožňuje síre, selénu a telúru prekročiť oktet.**

Prítomnosť 2 nesp. elektrónov, umiest. v orbitáloch rozdielnej symetrie, poskytuje O príležitosť k tvorbe násobných väzieb, ktorú atóm O v značnej miere využíva aj na tvorbu **silných násobných väzieb**. Tvorbou silných dvojitých väzieb sa atóm O odlišuje od ostatných prvkov skupiny, najmä od Se a Te (energia väzieb $E(\text{Se}=\text{Se}) = 272 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $E(\text{Te}=\text{Te}) = 218 \text{ kJ mol}^{-1}$), ktoré v tejto schopnosti zaostávajú za O a dokonca i za S.

Väzba	O–O	O=O	C=O	C≡O	P=O
$E(\text{X–O}) / \text{kJ mol}^{-1}$	204	498	745	1070	544
Väzba	S–S	S=S	C=S	–	P=S
$E(\text{X–S}) / \text{kJ mol}^{-1}$	266	425	476	–	347
Väzba	S–O	S=O	C–S		
$E(\text{O–S}) / \text{kJ mol}^{-1}$	265	525	259		

Násobné väzby s prvkami 2. periódy vytvára atóm O interakciou $p_{\pi}-p_{\pi}$ (a). Takáto interakcia sa okrem molekuly O=O objavuje aj napr. v NO_2 a NO_3^- . S ťažšími prvkami, ako sú napr. P, S a Cl majú dvojité väzby prevažne $p_{\pi}-d_{\pi}$ (b) charakter. Účinnejší je prekryv $p_{\pi}-p_{\pi}$ pretože atóm. orbitály p sú menej difúzne ako orbitály d , a teda účinnosť prekryvu je väčšia. Sila π väzby je výrazne ovplyvnená vzd., na ktorú sa môžu 2 atómy navzájom priblížiť – s rastúcou vzd. atómov sila väzby klesá.



Príklad 2 Atómové vlastnosti kyslíka

Ktoré tvrdenie o atómoch kyslíka je nesprávne?

- a) Schopnosť odovzdať dva elektróny je charakteristická pre atómy kyslíka,
- b) Elektrónová konfigurácia val. vrstvy $2s^2 2p^4$ je charakteristická pre atómy kyslíka,
- c) Veľká elektronegativita je charakteristická pre atómy kyslíka,
- d) Schopnosť SP^3 hybridizácie je charakteristická pre atómy kyslíka,
- e) Schopnosť prijať dva elektróny je charakteristická pre atómy kyslíka.

Nesprávne je a).

Príklad 5 Katenácia prvkov 16. skupiny

Zlúčenina $F_3C-O-O-O-CF_3$ je neobyčajnou pre chémiu kyslíka. Vysvetlite prečo.

Kyslík, na rozdiel od síry, neochotne vytvára reťazce (katenácia). Predpokladáme, že uvedená zlúčenina bude značne nestála.

11. Vlastnosti chalkogénov ako jednoduchých látok, trendy v skupine, odlišnosti v chémii kyslíka a síry.

a. Klasifikujte prvky 16. skupiny ako nekovy, polokovy alebo kovy. Ktoré z prvkov 16. skupiny sú polovodiče? Uved'te acidobázické vlastnosti (kyslé, amfotérne alebo neutrálne) pre oxidy EO_2 ($E = S, Se, Te$ a Po). Uved'te poradie ako sa mení teplota topenia (varu) pre prvky 16. skupiny.

b. Uved'te po dve alotropické modifikácie kyslíka a síry.

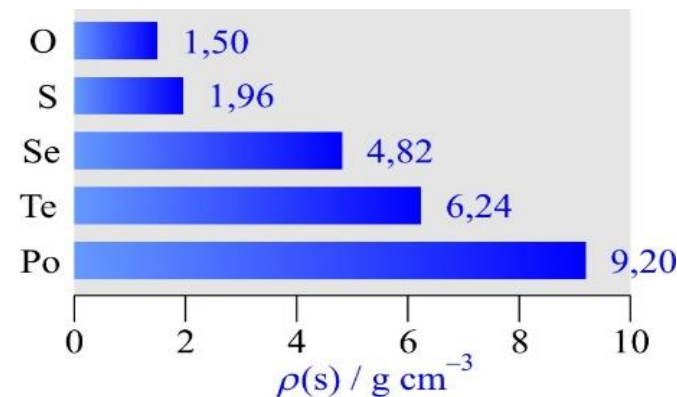
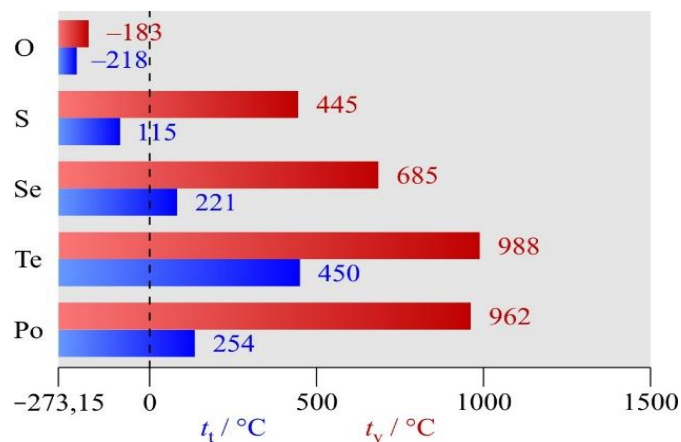
c. Porovnajte väzbovosť atómov kyslíka a síry na príklade zlúčenín s fluórom. Vysvetlite, ktorá zlúčenina H_2O_2 alebo H_2S_2 bude mať oxidačné vlastnosti? Prečo je pri chemických reakciách častým produktom voda?

5.2 Vlastnosti chalkogénov ako jednod. látok, ich výskyt, výroba a použitie

Prvok	Skupenstvo pri štandardnom stave	Merný elektrický odpor ($\mu\Omega$ cm)	Acidobázické vlastnosti oxidov MO_2 a MO_3
Kyslík	bezfarebný plyn	–	–
Síra	žltá voskovitá tuhá látka	$2 \cdot 10^{23}$	kyslé
Selén	červená alebo šedá tuhá látka	10^6	kyslé
Telúr	lesklá striebrobiela tuhá látka	$4 \cdot 10^6$	amfotérne
Polónium	striebrobiela kovová látka	43	zásadité

O a S sú nekovy, zatiaľ čo Po je kov. **Se a Te patria do „nejasnej“ oblasti**, práve tak ako As v 15. skupine. Jediná kryštalická forma Te pozostáva zo siete špirál. ret'azcov. **Te je polovodič a jeho oxidy majú amf. správanie.** Označenie polokov je najvhod. pre Te. **Se je ťažké presne klasifikovať**, pretože **jestvuje vo viacerých modif.** Všetky sú červené, **pozostávajúce z kruhov**, podobne ako to bolo diskutované pre S. Rôzne alotr. modifikácie majú podobnú štruktúru ako Te a sú polovodiče. **Avšak Se tvorí len oxidy, ktoré majú kyslé vlastnosti.** Je najvhod. klasifikovať Se ako 3. nekov 16. skupiny.

Tepl. top. a varu vykaz. rastúci trend, charakt. pre nekovy, nasled. poklesom pre Po. Hustoty tuhých prvkov vykazujú trend rastu v skupine zhora nadol.



5.2.2 Odlišnosti v chémii kyslíka a síry

Ako sme už uviedli, **odlišnosti medzi vlastnosťami prvkov 2. periódy v porovnaní s vlastnosťami prvkov 3. ako aj nasledujúcich periód** sa pozorujú aj v prípade prvkov 16. skupiny. Atóm O v zlúčeninách je limitovaný maximálne **štyrmi koval. väzbami**, zatiaľ čo atóm síry tvorí **max. 6 väzieb**. Napr. O tvorí **OF₂**, zatiaľ čo S tvorí niekoľko zlúčení s fluórom vrátane **SF₆**. **Dvojitá väzba O=O je oveľa silnejšia ako jedn. väzba O–O**. To je v protiklade k S a ostatným prvkom skupiny, kde **energia dvoch jednod. väzieb S–S** ($2 \cdot 266 \text{ kJ mol}^{-1} = 532 \text{ kJ mol}^{-1}$) **je väčšia ako energia jednej dvojitej väzby S=S**. Z tohto dôvodu je násobná väzba bežná najmä pre O.

Väzba	Väzbová energia $E / (\text{kJ mol}^{-1})$
O–O	204
O=O	498

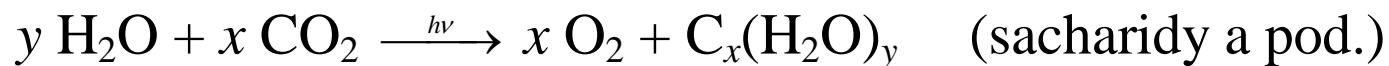
Väzba	Väzbová energia $E / (\text{kJ mol}^{-1})$
S–S	266
S=S	425

Zlúčeniny obsahujúce **2 atómy O viazané spolu jedn. väzbou sú silné oxidovadlá**. Zlúčeniny obsahujúce **3 a viac navzájom viazaných atómov O** sú vzácne a majú tendenciu byť **značne explozívne**. Takéto správanie je možné objasniť malou väzbovou energiou jednod. väzieb O–O v porovnaní s jeho väzbami s inými prvkami. Preto **atóm O má snahu viazať sa s atómami iných prvkov radšej ako s ďalším atómom O**. Napr. koval. väzba O–H je veľmi silná, v dôsledku čoho **produktmi reakcií obs. O je často voda**. Naproti tomu **energia väzby S–S je len o niečo menšia ako energia väzby S k iným prvkom**. Tým pádom sa stabilizuje katenácia v zlúčeninách obsahujúcich S.

Väzba	Väzbová energia $E / (\text{kJ mol}^{-1})$
O–O	204
O–Cl	203
O–H	467

Väzba	Väzbová energia $E / (\text{kJ mol}^{-1})$
S–S	266
S–Cl	271
S–H	347

O je najrozšírenejší prvok na Zemi. V horninách zemskej kôry je zastúpenie O 45,5%. Až 21% zem. atmosféry tvorí oxidačný plyn kyslík, ktorý sa zvyčajne nenachádza v atmosférach iných planét. Väčšina planét má atmosféru s redukčným charakterom obsahujúcim vodík, metán, amoniak a oxid uhličitý. **Bol to proces fotosyntézy, ktorý naštartoval premenu CO_2 – hlavnej zložky zem. atmosféry pred 2,5 miliardami rokov na O_2 :**



Príklad 8 Väzbové energie prvkov 16. skupiny

Ktoré z nasledujúcich tvrdení o väzbových energiách prvkov 16. skupiny je správne?

- a) $S-S > O-O$ b) $S=S < S-S$ c) $S=S > O=O$ d) $S-F < O-F$

Správne je a).

Príklad 9 Väzbové odlišnosti v chémii kyslíka a ostatných prvkov 16. skupiny

Diskutujte o podstatných väzbových odlišnostiach medzi kyslíkom a ostatnými prvkami 16. skupiny.

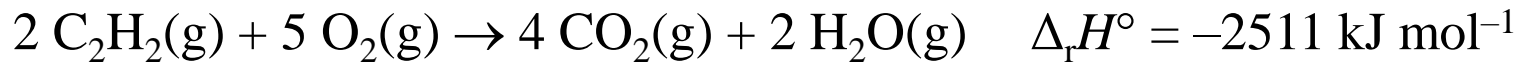
Kyslík ľahko tvorí dvojité väzby, zatiaľ čo ostatné prvky tvoria násobné väzby len vzácné. Kyslík sa viaže najviac štyrmi kovalentnými väzbami, zatiaľ čo ostatné prvky skupiny sa často viažu až šiestimi väzbami.

12. Kyslík. Vlastnosti a výskyt kyslíka. Použitie, príprava a reakcie kyslíka.

- a.** Kyslík podporuje horenie. Napíšte reakcie horenia dvoch neušľachtilých kovov. Za akých podmienok sa tieto kovy stavajú pyroforické?
- b.** Aký proces viedol k vzniku kyslíka na Zemi? Kde má kyslík (atmosféra, hydrosféra alebo zemská kôra) najväčšie percentuálne (hm. %) zastúpenie?
- c.** Vody riek a jazier sa bežne používajú na chladenie elektrických zdrojov tovární. Prečo je to potenciálny problém pre voľne žijúce vodné živočíchy?
- d.** Uveďte priemyselný spôsob získavania kyslíka. Uveďte tri priemyselné procesy využitia kyslíka. Aké jeho vlastnosti sa pri týchto procesoch využívajú?
- e.** Uveďte dva spôsoby laboratórnej prípravy kyslíka. Uveďte po dva príklady reakcie nekov alebo kovov s kyslíkom.

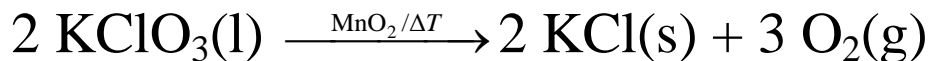
Použitie, príprava a reakcie kyslíka

Kyslík je **najviac používaným oxidovadlom**. Dikyslík je dôležitá priemyselná látka, ktorej najväčšie množstvo sa spotrebúva v oceliarskom priemysle (na odstraňovanie nečistôt obsiahnutých v oceli), ako aj pri výrobe kyseliny dusičnej z amoniaku. **Kyslík sa spolu s acetylénom používa na zváranie**. Reakcia acetylénu s kyslíkom je značne exotermická a možno pomocou nej dosiahnuť teplotu až 3000°C:

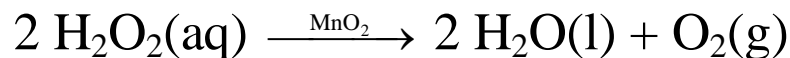


Kyslík sa získava frakčnou destiláciou skvapalneného vzduchu. Používa sa vo veľkých množstvách **v nemocničných zariadeniach**. V tomto kontexte sa O₂ používa pri liečbe ľudí s dýchacími problémami s cieľom zvýšiť jeho parciálny tlak, v dôsledku čoho sa uľahčuje absorpcia kyslíka zle fungujúcimi pľúcami.

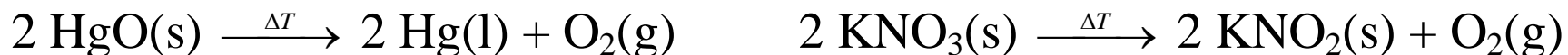
V laboratóriách je **veľa spôsobov prípravy plynného kyslíka**. Napr.



Katalytický rozklad KClO₃ je núdzovým zdrojom kyslíka v komerčných lietadlách. Je to oveľa kompaktnejší zdroj kyslíka ako vysokotlakové fľaše plynného O₂. Napriek tomu, omnoho bezpečnejší spôsob prípravy O₂ v laboratóriu je **katalytický rozklad vodného roztoku H₂O₂**. Opäť je možné použiť oxid manganičitý ako katalyzátor:



Ďalšie možnosti prípravy spočívajú **v term. rozkl. málo stab. oxidov alebo dusičnanov**:



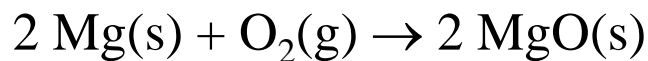
Reakcie O₂ s nekovmi: S horí na vzduchu modrým plameňom: $S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$

Podobne, aj biely fosfor horí na vzduchu: $P_4(s) + 5 O_2(g) \rightarrow P_4O_{10}(s)$

alebo horením vodíka vzniká vodná para: $2 H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2 H_2O(g)$

Reakcie kyslíka s kovmi: Napr. práškové železo vložené do plameňa plynového kahana sa oxiduje: $4 Fe(s) + 3 O_2(g) \rightarrow 2 Fe_2O_3(s)$

Naproti tomu, horčík horí na vzduchu svetlým plameňom za vzniku bieleho dymu:



Obr. 5.8 Horenie a) síry, b) bieleho fosforu, c) vodíka, d) železa, e) horčíka.



a



B



c



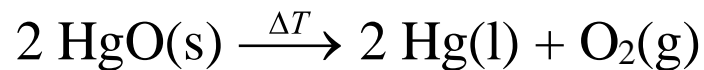
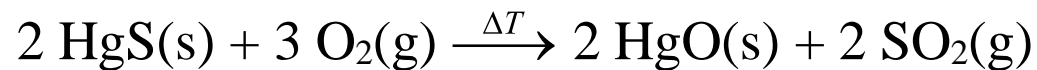
d



e

Príklad 15 Reakcia sulfidu ortuťnatého s kyslíkom

Červená kryštalická zlúčenina HgS (cinabarit) sa pri zahrievaní na vzduchu mení na žltý produkt. Ďalšie zahrievanie spôsobuje vznik kvapalnej ortuti. Napíšte zodpovedajúce rovnice chemických reakcií.



13. Elektronová konfigurácia kyslíka a jeho magnetické vlastnosti.

a. Nakreslite:

- čiastočný energetický diagram MO dikyslíka (paramagnetická forma).
- čiastočný energetický diagram MO dikyslíka (diamagnetická forma).
- čiastočný energetický diagram MO dikyslíka (menej bežná diamagnetická forma).

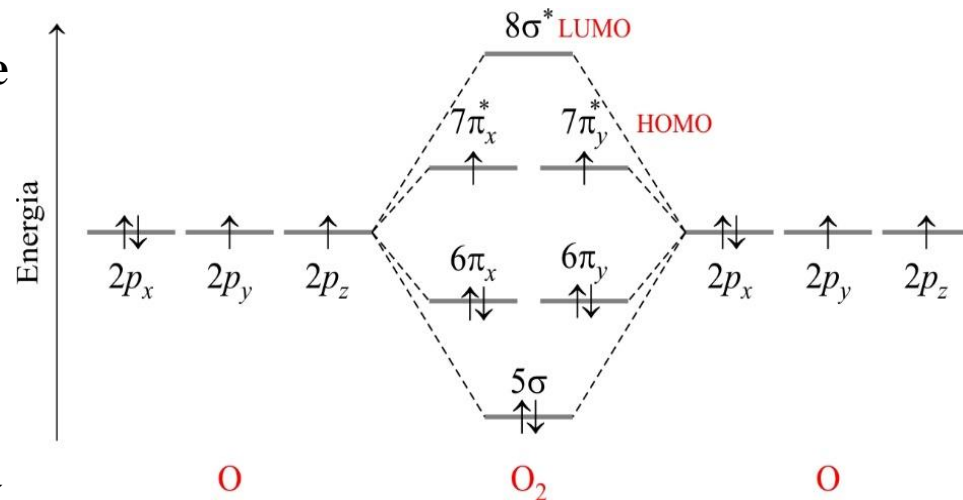
Pre každú formu určte spinovú multiplicitu a poriadok väzby. Všetky tri formy molekulového kyslíka sa vzájomne líšia energiou. Ktorý z uvedených troch elektronových stavov je základný?

b. Odvod'te poriadok väzby pre dvojatómové častice kyslíka aniónovej alebo katiónovej povahy. Aký je vzťah medzi väzbovým poriadkom a dĺžkou väzby?

Elektrónová konfigurácia kyslíka a jeho magnetické vlastnosti

Najjednoduchšou formou výskytu kyslíka je O_2 . Je zložený z molekúl O_2 , obsahujúcimi dvojitú väzbu s **2 nespárenými elektrónmi (tripletový zákl. stav)**. Elektrónové pomery v molekule O_2 teda nemožno adekvátne vyjadriť elektrónovým štruktúrnym vzorcom $\underline{O}=\underline{O}$.

Teória MO je jediná teória, ktorá vysvetľuje **paramagnetické vlastnosti dikyslíka v súhlase s experimentálnymi dôkazmi**. Na obr. je znázornený čiastočný energetický diagram molekuly O_2 . Väzbový poriadok je 2 (6 elektrónov je vo väzbových a dva sú v protiväzbových orbitáloch). **Dva elektróny v protiväzbových orbitáloch majú paralelné spiny a molekula O_2 je preto paramagnetická**



Z uvedeného dôvodu pri prechode prúdu kvap. O_2 magn. poľom sa pozoruje jeho vťahovanie do mag. poľa. **Pre porovnanie môžeme uviesť, že molekula dusíka má o dva elektróny menej a je teda diamagnetická.** Magnetické pole preto neovplyvňuje prechod kvapalného N_2 .



Ak mol. O_2 s 2 nesp. elektrónmi **odáme energiu** 95 kJ mol^{-1} , spôsobí to **zmenu spinu elektrónu v energ. najvyššie obs. protiväzbovom π orbitále (HOMO).**

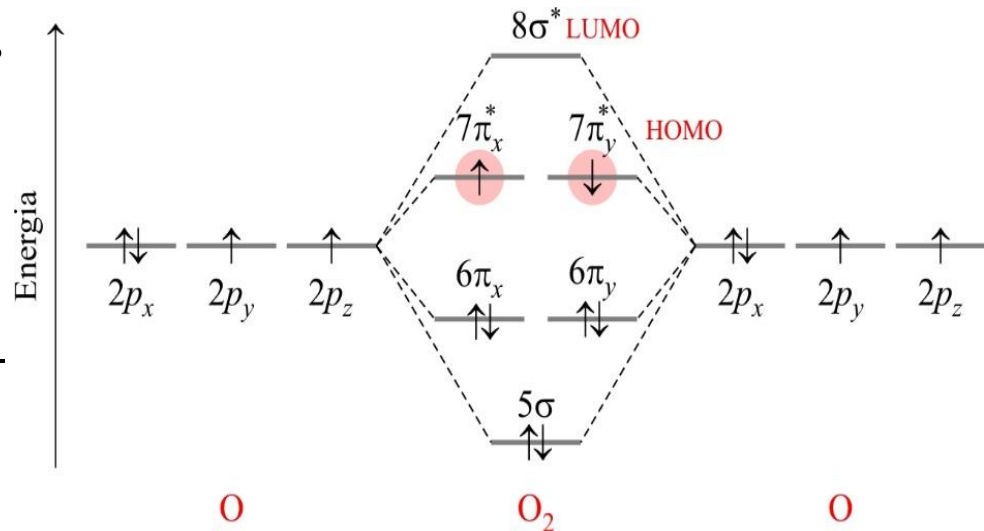
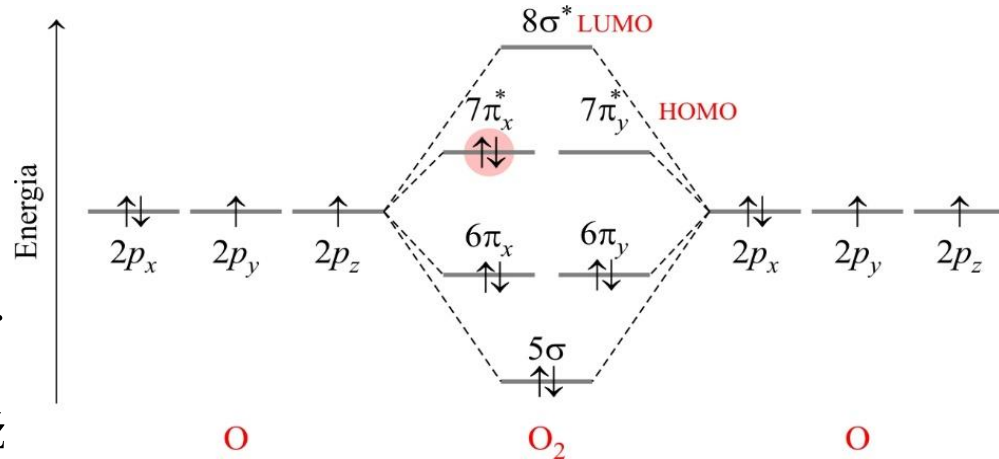
Spárovanie uvedeného elektrónu s druhým protiväz. elektrónom vedie k vzniku singletovej diamag. formy O_2 . Táto forma dikyslíka sa mení naspäť na paramag. formu v priebehu pár sekúnd až minút v závislosti na jeho koncentrácii.

Diamagnetickú formu môžeme pripraviť:



Diamagnetický kyslík sa často nazýva singletovým a paramag. tripletovým kyslíkom.

Existuje aj **iná singletová forma kyslíka**, v ktorej sa spin jedného elektrónu v protiväzbovom orbitále jednoducho prevráti, ale nespáruje sa s druhým elektrónom. Prekvapujúco, **toto usporiadanie vyžaduje väčšiu energiu – okolo 158 kJ mol^{-1} .** Táto singletová forma kyslíka má len nepatrný význam.



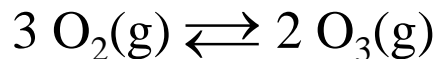
Všetky tri formy molekulového kyslíka sa vzájomne líšia energiou, pričom **energeticky najvýhodnejší je tripletový stav s najvyššou spinovou multiplicitou.**

Z diagramu MO tripletového kyslíka je možné ľahko odvodiť **existenciu dvojatóm. častíc aniónovej alebo katiónovej povahy**, ktoré sa medzi sebou líšia len počtom valenčných elektrónov v protiväzbových orbitáloch $7\pi^*_{x,y}$. Jedná sa o katión O_2^+ – časticu s najkratšou vzdialenosťou medzi atómami kyslíka, ktorá vzniká odobratím elektrónu z protiväzbového orbitálu $7\pi^*_{x,y}$ (oxidáciou O_2). Naopak, postupným obsadzovaním orbitálov $7\pi^*_{x,y}$ (redukciou O_2) získame najskôr anión O_2^- a potom peroxidový anión O_2^{2-} .

	O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
dĺžka väzby, $l(O-O)$ / pm	112	121	133	149
počet elektrónov v orbitáloch π^*_{2p}	1	2	3	4
poriadok väzby, $N(O-O)$	2,5	2	1,5	1
energia väzby, $E(O-O)$ / (kJ mol ⁻¹)	625	498	268	213

14. Trikyslík (ozón). Ozón ako silné oxidačné činidlo. Ozón a jeho úloha v životnom prostredí.

a. Na základe hodnoty štandardnej tvornej Gibbsovej energie ozónu $\Delta_f G^\circ = 163,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ opíšte termodynamické aspekty prípravy ozónu s kyslíka:



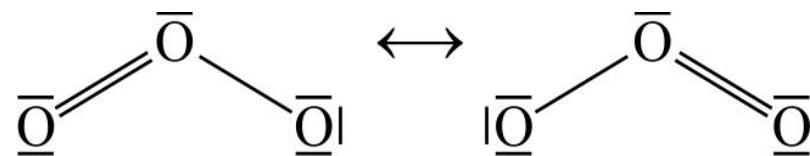
b. Napíšte reakcie oxidácie

- tuhého sulfidu bárnatého s ozónom,
- vodného roztoku I^- s ozónom v kyslom roztoku.

c. Vysvetlite vznik „zlého“ ozónu ako atmosférického znečisťovateľa v mestských aglomeráciach. Vysvetlite vznik „dobrého“ ozónu a jeho ochrannú funkciu v horných vrstvách atmosféry.

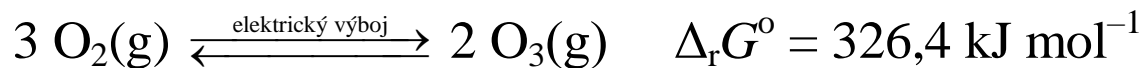
5.2.4 Trikyslík (ozón)

Ozón je ďalšia alotr. modifikácia kyslíka. Je to **polárna a veľmi reak. látka**. Ozón je modrý plyn, ktorý kondenz. na tmavomodrú nestabilnú kvapalinu. Tvar molekuly O_3 je zalomený. Väzby $O-O$ majú rovnakú dĺžku a väz. poriadok je 1,5.



Ozón je **termodyn. nestabilná alotropická modifikácia kyslíka**. Je to diamagnetický plyn so silným zápachom. Skutočne, „**kovový**“ **zápach ozónu** môžeme začuť už pri koncentráciách 0,01 ppm. **Plyn je značne toxický**, maximálna **povolená konc.** je **0,1 ppm**. Ozón sa tvorí **výbojom pri vysokom napätí**, napr. vo „fotokopírkach“ a laser. tlačiarňach, ktoré sú zodpovedné za vysokú hladinu O_3 v kanc. priestoroch.

Konvenčným spôsobom získavania O_3 v generátore je **pretláčanie dikyslíka cez elektr. pole** s napätím od 10 do 20 kV, ktoré poskytuje dostatočnú energiu pre reakciu:



V rovnováhe je konc. O_3 **okolo 10%**. **Odoberaním ozónu** sa rovnováha posúva v smere jeho tvorby. Ďalšia možnosť prípravy je **v použití UV žiar**. namiesto elektrického výboja

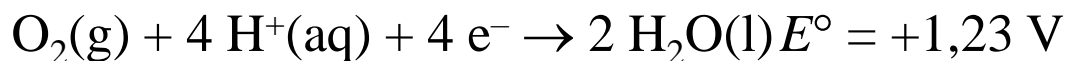
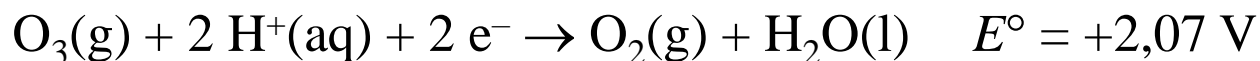
O_3 sa pomaly rozkladá na O_2 , hoci rýchlosť konverzie závisí od stavu (plyn alebo vodný roztok). Molekuly O_3 disociujú za vzniku O_2 a **veľmi reak. biradikálov atóm. kyslíka**:



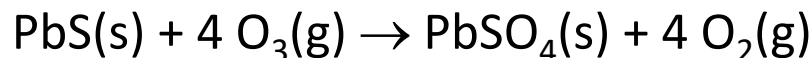
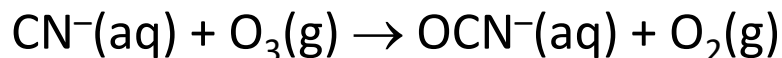
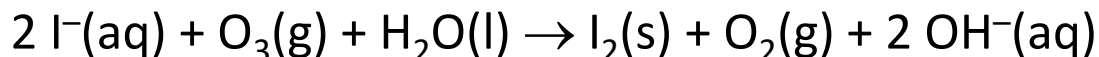
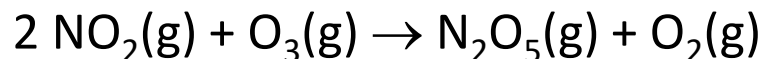
Ozón tvorí zlúčeniny s **alk. kovmi a kovmi alk. zemín**. Tieto zlúčeniny obsahujú **ozonidový anión** O_3^- . Ako môžeme očakávať na základe ich mriežkovej energie, tieto zlúčeniny sú tvorené **veľkými kationmi**, ako Cs^+ , ktoré tvoria **najstab. ozonidy**. Bolo zistené, že aj ozonidový anión má zalomený tvar, podobne ako molekula ozónu.

Ozón ako silné oxidačné činidlo

Trikyslík je veľmi silné oxidačné činidlo, oveľa silnejšie ako dikyslík:



O_3 tvorí oxidy s mnohými prvkami **aj za podmienok, pri ktorých kyslík nereaguje**. O_3 **oxiduje všetky bežné kovy okrem Au a Pt**. V kyslom roztoku len **fluór a anión XeO_6^{4-} sú silnejšie oxid. činidlá** ako O_3 . Jeho oxid. schopnosti môžeme ilustrovať na nasledujúcich reakciách – prvej **v plynnej fáze**, druhej a tretej **vo vodnom roztoku** a štvrtej **v tuhom stave**:

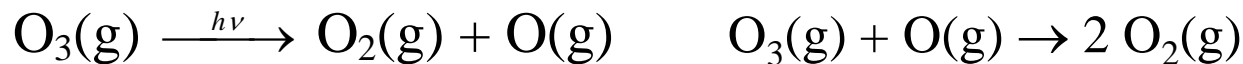


Sú to práve silné oxid. vlastnosti, ktoré umožňujú **použitie O_3 ako antibakt. látky**. Napr. O_3 sa používa na usmrc. mikroorg. v balenej vode, ako aj pri úprave vody vo vodárňach a vo verejných plavárňach. Avšak, **niekedy sa na čistenie vody uprednosť. použitie Cl_2**

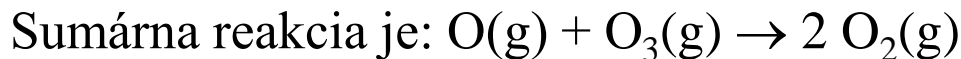
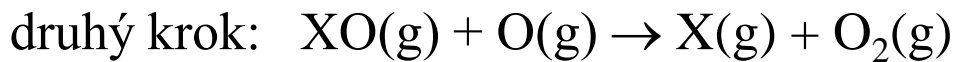
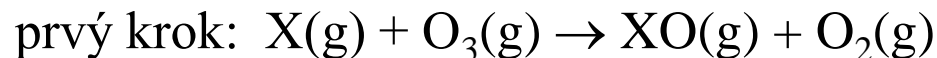
Na povrchu Zeme je O₃ **nebezpečná zlúčenina** („zlý“ ozón) a hlavný atm. znečisťovateľ v mest. aglomeráciách. Okrem jeho škodl. účinkov na pľúcne tkanivo, škodlivo pôsobí dokonca aj na povrch kože. O₃ reaguje aj s gumou pneumatík, ktoré sa potom stávajú krehké. O₃ sa vytvára v dôsledku **fotolýzy NO₂**, ktorý sa tvorí v spaľovacích motoroch. Inak je to v horných vrstvách atm., kde ozón v stratosfére poskytuje dôležitú ochrannú vrstvu pre život na Zemi. Táto jeho ochranná funkcia spočíva v takmer **úplnej absorpcii životu nebezpečného UV žiarenia**. Oblasti atmosféry so zníženou koncentráciou ozónu sa nazývajú **ozónové diery**. Proces vzniku ozónu a jeho ochranná funkcia v horných vrstvách atmosféry sú pomerne zložité deje, ale hlavné kroky môžu byť nasledovné: O₂ **absorbuje krátkovlnné UV žiarenie** a vznik. atóm. kyslík spôsobuje vznik O₃:



Trikyslík **absorbuje väčšie vlnové dĺžky UV žiarenia** a rozkladá sa späť na dikyslík:



Chémia je len vzácne takto jednoduchá a chémia stratosféry nie je výnimkou. Sú tu aj altern. cesty pre rozklad O₃, ktoré zahrňujú účasť stopových zložiek nachádzajúcich sa v stratosfére, ako sú atómy H, radikály OH, NO a atómy Cl (častice, označované ako X), spôsobujú kat. rozklad O₃ bez absorpcie UV žiarenia:



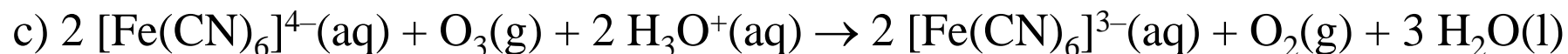
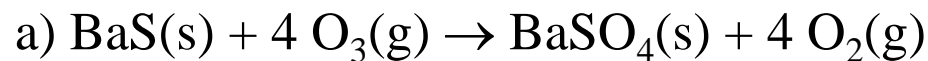
Príklad 22 Oxidačné vlastnosti ozónu

Napíšte rovnice chemických reakcií

a) tuhého sulfidu bárnateho s ozónom

b) vodného roztoku I^- s ozónom v kyslom roztoku

c) vodného roztoku $[Fe(CN)_6]^{4-}$ s ozónom v kyslom roztoku
v ktorých je ozón oxidovadlom



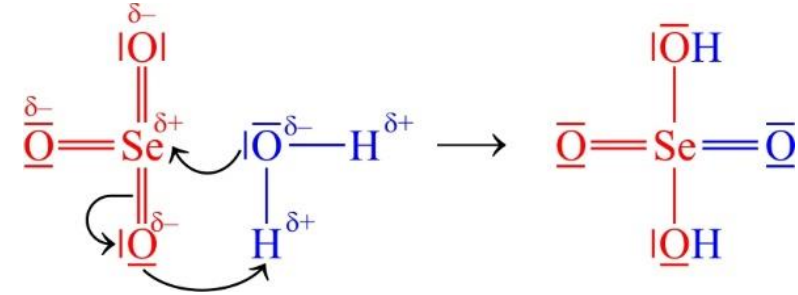
15. Trendy vo vlastnostiach oxidov.

- a. Napíšte oxidy prvkov 2. a 3. periódy v najvyššom oxidačnom stave. Aký je oxidačný stav kyslíka v jednotlivých oxidoch a aký je oxidačný stav prvkov?
- b. Uved'te typ štruktúry oxidy prvkov 2. a 3. periódy v najvyššom oxidačnom stave (iónová štruktúra, kovalentná sieť alebo molekulová štruktúra).
- c. Uved'te skupenstvo a acidobázické vlastnosti oxidov prvkov 2. a 3. periódy v najvyššom oxidačnom stave.
- d. Na príklade oxidov mangánu uved'te orientačný vzťah medzi oxidačným stavom prvkov a acidobázickými vlastnosťami oxidov kovov.

Prítomnosť **kyslíka často stabilizuje vyššie oxid. stavy**, podobne ako je to v prípade F. To môže byť dôsledkom schopnosti kyslíka tvoriť π väzbu za použitia jedného z jeho obs. p orbitálov a neobs. p alebo d orbitálu druhého prvku. Napr. v **OsO₄** sa viažu 4 atómy kyslíka, ale v prípade fluóru sa netvorí zlúč. v oxid. stave Os(VIII), ale **len OsF₇**

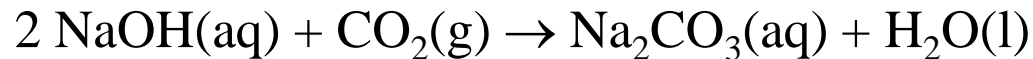
5.4 Trendy vo vlastnostiach oxidov

Kyslé oxidy sú oxidy, ktoré reagujú s vodou za tvorby roztoku BK, napr. CO₂ tvorí H₂CO₃. **Kyslé oxidy sú mol. zlúčeniny (LK), ktoré reagujú so zásadami.**

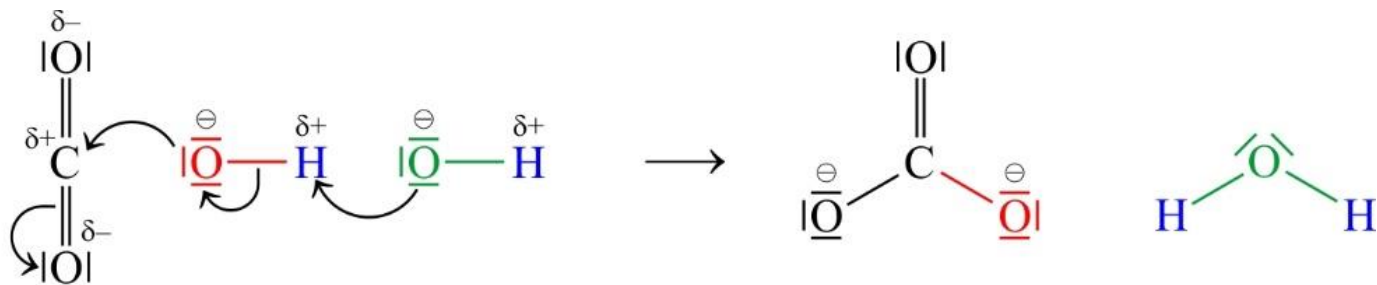


Tieto oxidy sú plyn. látky, prchavé kvap., alebo tuhé látky s nízkou tepl. topenia. Sú to výhradne **oxidy nekovových prvkov, prípadne oxidy kovov s atómami vo vyšších oxid. stavoch.**

Mol. oxidy **reag. s roztokmi hydroxidov** za vzniku príslušných solí. Napr. **CO₂ reaguje s iónmi OH⁻** prítomnými vo vodnom roztoku hydroxidu sodného:



Atak aniónu **OH⁻** (LZ a BZ) na molekulu CO₂ (LK) **za súčasného prenosu protónu na iný hydroxidový anión**, ktorý vystupuje ako BZ.



Oxidy nekovov sú vždy koval. zlúčeniny. **Oxidy prvkov v nízkom oxid. stave majú tendenciu byť neutrálne**, zatiaľ čo oxidy prvkov vo vyššom oxidačnom stave majú tendenciu byť kyslé. **Čím vyšší je oxid. stav prvku, tým kyslejšie sú vlast. jeho oxidu**

Oxidačný stav	Vlastnosti	Príklady
I, II	Neutrálny	N_2O , CO
III, IV	slabo kyslý alebo kyslý	N_2O_3 , NO_2 , CO_2 , SO_2
V, VI, VII	silno kyslý	N_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7

Kyslosť oxidov v perióde rastie zľava doprava a v skupine klesá zhora nadol.

Kyslosť oxidov teda rastie s poklesom kov. charakteru prvku, ako aj s poklesom atóm. polomeru. **Kovy** vo všeob. tvoria **zásadité oxidy** a **nekovy kyslé oxidy**.

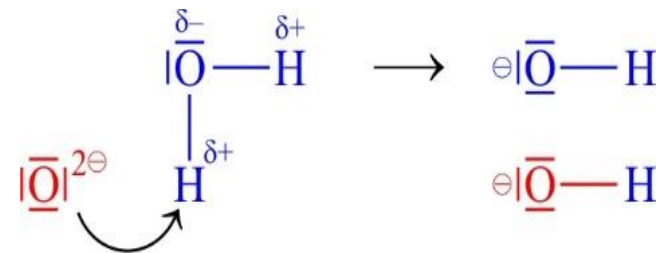
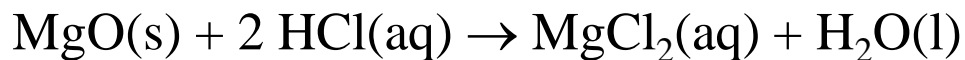
1							18
	2	13	14	15	16	17	
Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5 N_2O_3			
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10} P_4O_6	SO_3 SO_2	Cl_2O_7 Cl_2O	
K_2O	CaO	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_5 As_4O_6	SeO_3 SeO_2	Br_2O	
Rb_2O	SrO	In_2O_3 In_2O	SnO_2 SnO	Sb_2O_5 Sb_4O_6	TeO_3 TeO_2	I_2O_5	XeO_3 XeO_4
Cs_2O	BaO	Tl_2O	PbO_2 PbO	Bi_2O_3	PoO_2 PoO		
Fr_2O	RaO						

silno zásaditý	slabo zásaditý	amfotérny	slabo kyslý	stredne kyslý	silno kyslý
----------------	----------------	-----------	-------------	---------------	-------------

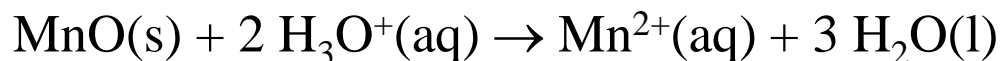
Prvky na diagonále od (Be po Po) majú kovový aj nekovový charakter (často sú to polokovy) a oxidy týchto prvkov majú kyslé aj zásadité vlastnosti – sú teda amfotérne.

Do skupiny **zásaditých (iónových) oxidov** patria všetky oxidy silno elektropoz. prvkov s **nízkymi hodnotami ion. energií**. V ich kryštálovej štruktúre sú anióny O^{2-} viazané s kationmi **prevažne iónovou väzbou**. Pre **ión. oxidy** sú napr. typické **vysoké teploty topenia** (napr. MgO sa topí pri $2825^{\circ}C$), ako aj **zásaditá reakcia ich vodných roztokov**. Iónové oxidy, pokiaľ sa rozpúšťajú, **reagujú s vodou za vzniku príslušných hydroxidov** a preto ich označujeme ako **zásadotvorné oxidy**.

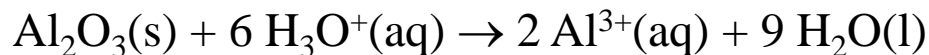
Zásadité oxidy sú iónové zlúčeniny, ktoré **reagujú s kyselinami** za vzniku solí a vody. Napr. zásaditý oxid horečnatý MgO reaguje s HCl(aq):



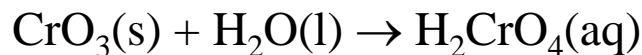
Vlastnosti oxidov sú závislé od oxid. stavu druhého prvku. Pre kovové oxidy sme zistili, že sa u nich pozoruje prechod v typoch väzieb. Napr. Cr_2O_3 má teplotu topenia 2320°C , čo je typické pre iónové zlúčeniny, zatiaľ čo CrO_3 má teplotu topenia 197°C , čo je hodnota typická pre molekulové (kovalentné) zlúčeniny. Tento posun je spôsob. vzrastom náb. hustoty kovového iónu. Táto zmena v type väzieb môže objasniť rozdiel v acidobázickom správaní oxidov kovov. Ak je kov v oxide v nízkom oxidačnom stave II, oxid je zásaditý. Napr. iónový MnO reaguje:



Ak je kov v oxide v oxid. stave III, kovový oxid je často amfotérny. Napr. oxid hlinitý reaguje s kyselinami aj so silnými zásadami:



Oxid s vysokým oxid. stavom kovu je často kyslý a má oxidačné vlastnosti. Napr. molekulový oxid chrómový reaguje s vodou :



Typické acidobázické vlastnosti oxidov kovov

Oxidačný stav	acidobázické vlastnosti	príklady
I	veľmi zásaditý	Na_2O
II	zásaditý	CaO , MnO , CrO
III, IV, V	amfotérny	Al_2O_3 , Cr_2O_3 (Fe_2O_3 nie), SnO_2 , V_2O_5
VI, VII	kyslý	CrO_3 , Mn_2O_7

Príklad 29 Vzorce, typy štruktúr a skupenstvo oxidov

- Napíšte oxidy prvkov 2. a 3. periódy v najvyššom oxidačnom stave.
- Aký je oxidačný stav kyslíka v jednotlivých oxidoch a aký je oxidačný stav prvkov?
- Ktoré z uvedených oxidov sú molekulové, kovalentné a iónové?
- Ktoré z uvedených oxidov sú kyslé a ktoré zásadité?

a) 2. perióda: Li_2O , BeO , B_2O_3 , CO_2 , N_2O_5 ; 3 perióda: Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_4O_{10} , SO_3 , Cl_2O_7 .

b) $\text{O}^{-\text{II}}$, Li^{I} , Be^{II} , B^{III} , C^{IV} , N^{V} ; Na^{I} , Mg^{II} , Al^{III} , Si^{IV} , P^{V} , S^{VI} , Cl^{VII} .

c) molekulové: CO_2 , N_2O_5 , P_4O_{10} , SO_3 , Cl_2O_7 ; kovalentné: BeO , B_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 ; iónové: Li_2O , Na_2O , MgO , Al_2O_3 .

d) kyslé: B_2O_3 , CO_2 , N_2O_5 , SiO_2 , P_4O_{10} , SO_3 , Cl_2O_7 ; zásadité: Li_2O , Na_2O , MgO .

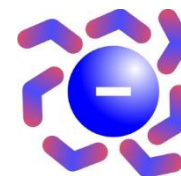
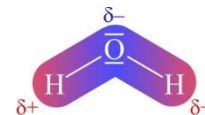
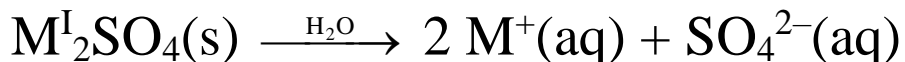
16. Hydridy 16. skupiny.

- a.** Uved'te a vysvetlite poradie teploty topenia a varu pre hydridy 16. skupiny.
- b.** Uved'te a vysvetlite poradie sily (kyslosti) vodných roztokov hydridov 16. skupiny. Vysvetlite amfiprotné vlastnosti vody.
- c.** Vysvetlite oxidačno-redukčné vlastnosti vody na príklade reakcií so sodíkom, resp. fluórom.
- d.** Vysvetlite tepelnú stálosť hydridov 16. skupiny.

5.5 Hydridy 16. skupiny

Prvky 16. skupiny tvoria **mol. zlúčeniny typu H_2E** ($E = O, S, Se, Te$ a Po), v ktorých je prvok E v oxid. stave $-II$. **Voda je kvapalinou**, čo je dôležité pre život na Zemi. Naopak **H_2S, H_2Se a H_2Te sú bezf. a jedovaté plyny**. Proteíny obsahujúce S tvoria pri rozklade H_2S , ktorý má charakteristický **zápach po pokazených vajciach**. H_2Se a H_2Te majú ešte neprijemnejší zápach.

Voda je na Zemi **všadeprítomná kvapalina**. Mnohými spôsobmi **ovplyvňuje chémiu našej planéty**. Kvap. voda **formovala a znovu pretvárala povrch Zeme** počas jej vývoja. **Voda má túto schopnosť, pretože môže rozpúšťať ión. zlúčeniny**, konkrétne chloridy a sírany alk. kovov a kovov alk. zemín:



Takto zloženie morskej vody odráža vylúhovanie sa iónov z minerálov od čias, kedy sa Zem dostatočne ochladila na tvorbu kvapalnej vody.

	Katión	koncentrácia $c / (\text{mol dm}^{-3})$	Anión	koncentrácia $c / (\text{mol dm}^{-3})$
Zastúpenie najdôležitejších iónov v morskej vode	Na^+	0,469	Cl^-	0,546
	Mg^{2+}	0,053	SO_4^{2-}	0,028
	Ca^{2+}	0,010	HCO_3^-/CO_3^{2-}	0,002
	K^+	0,010	Br^-	0,001

Teplota topenia a varu vody je oveľa väčšia v porovnaní s ťažšími hydridmi skupiny. Je to v dôsledku existencie vodíkových väzieb v ľade a kvapalnej vode. Rozdiel elektronegativít vodíka a prvku E je v prípade ostatných hydridov oveľa menší ako medzi vodíkom a kyslíkom a preto sa vodíkové väzby pre H_2S , H_2Se a H_2Te nepozorujú.

Vodné roztoky sulfánu (kyselina sírovodíková), selánu (kyselina selenovodíková) a telánu (kyselina telurovodíková) sú kyslé. Sú to slabé kyseliny, ktorých sila (K_a) sa zväčšuje v skupine zhora nadol:



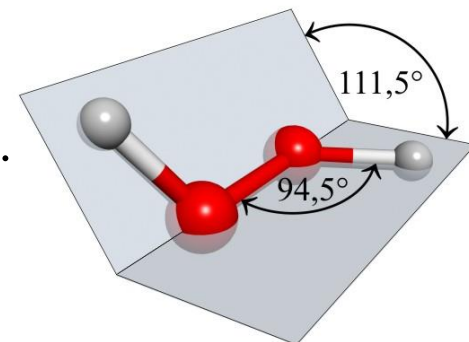
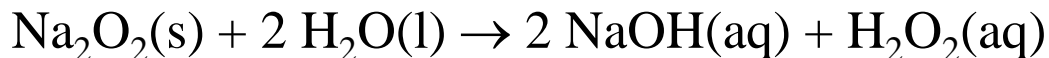
Stabilita hydridov EH_n v perióde stúpa zľava doprava a v skupine klesá zhora nadol

17. Peroxid vodíka. Deriváty peroxidu vodíka – peroxokyseliny.

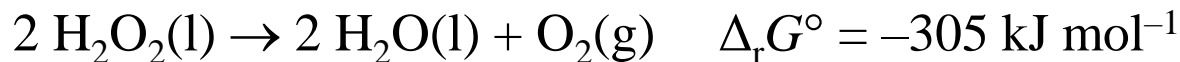
- a. Vysvetlite protolytické vlastnosti peroxidu vodíka. Vysvetlite veľkú viskozitu ako aj veľké hodnoty teploty topenia (varu) peroxidu vodíka.
- b. Vysvetlite oxidačno-redukčné vlastnosti peroxidu vodíka v kyslom a zásaditom roztoku na príklade reakcií s vodným roztokom KMnO_4 , resp. KI . Reakciou vyjadrite termodynamickú nestálosť peroxidu vodíka.
- c. Uved'te laboratórny a priemyselný spôsob prípravy peroxidu vodíka.
- d. Nakreslite elektrónové štruktúrne vzorce kyseliny peroxosírovej, trihydrogenperoxofosforečnej, dihydrogenperoxodisírovej a tetrahydrogenperoxodifosforečnej.

5.6 Peroxid vodíka

Okrem vody poznáme aj **druhú zlúčeninu vodíka a kyslíka** – H_2O_2 . Je to skoro bezfarebná (slabo modrá), viskózna kvapalina. Veľká viskozita H_2O_2 je spôsobená **veľkým počtom vod. väzieb**. H_2O_2 je korozívna látka, s ktorou sa vždy musí zaobchádzať s veľkou opatrnosťou. Roztok H_2O_2 môžeme pripraviť:

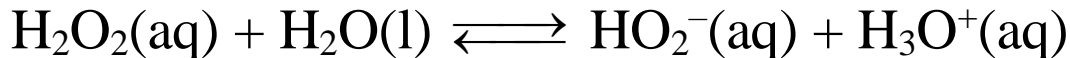


H_2O_2 je **termodynamicky veľmi nestály**:

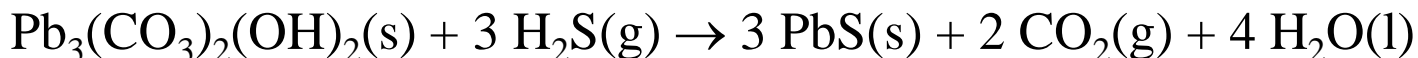


Avšak čistý H_2O_2 sa **z dôvodu kinet. faktorov rozkladá pomaly** (na reakciu je potrebná **veľká akt. energia**). Takmer všetko – prechodné kovové ióny, kovy, krv, prach – **katalyzujú tento rozklad**. Odporúča sa pracovať hoci aj so zried. roztokmi H_2O_2 v ochranných rukaviciach a okuliarech, pretože peroxid vodíka poškodzuje kožu.

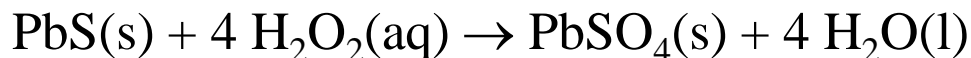
H_2O_2 má **povahu slabšej kyseliny**, ktorá ionizuje **len do prvého stupňa**:



H_2O_2 má dôležité **použitie pri reštaurovaní (obnove) starovekých malieb**. Jeden z uprednostňovaných **bielych pigmentov** je $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Stopy H_2S spôsobujú premenu tejto bielej zlúčeniny na **čierny PbS**, čo sfarbuje maľbu:

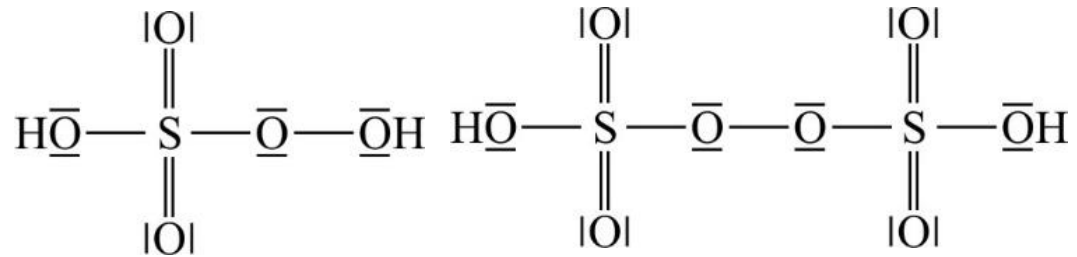


Aplikáciou H_2O_2 dochádza k **oxidácii PbS** na biely PbSO_4 :

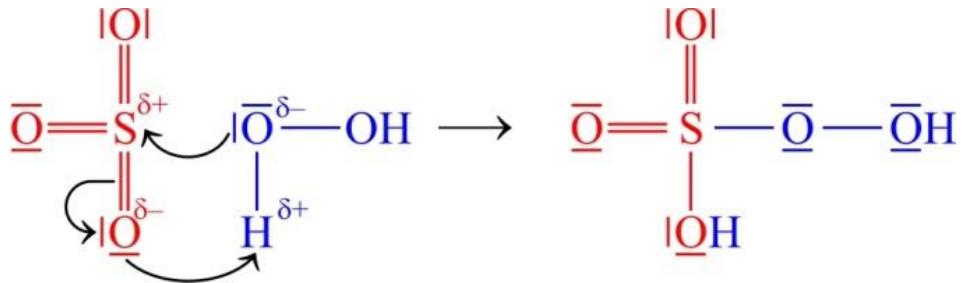


5.6.1 Deriváty peroxidu vodíka – peroxokyseliny.

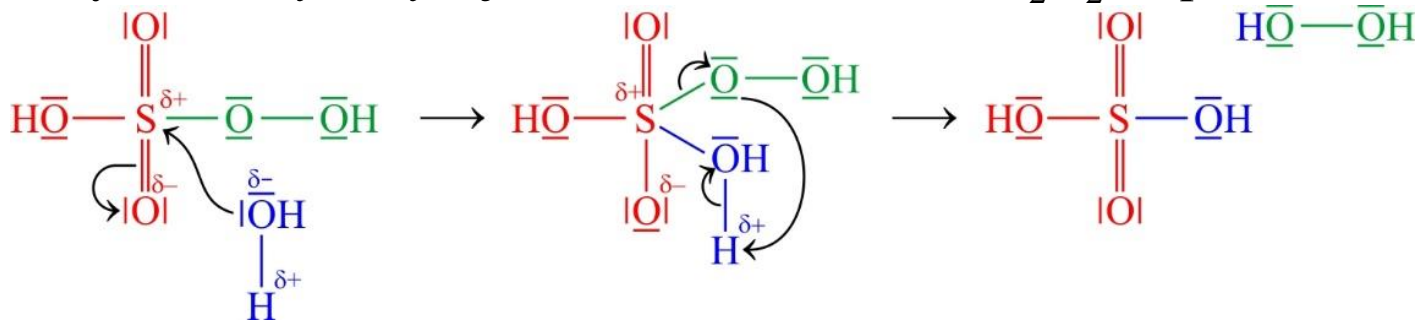
Peroxokys. odvodzujeme od H_2O_2 subst. jedného alebo oboch atómov vodíka časťou kyseliny. Preto majú peroxokyseliny povahu monosub. derivátov $\text{H}-\text{O}-\text{O}-$, alebo disub. derivátov $-\text{O}-\text{O}-$:



Peroxokyseliny je možné pripraviť z peroxidu vodíka. Napr.



Peroxokyseliny ľahko hydrolyzujú za súčasného vzniku H_2O_2 , napr.



Okrem síry tvorí menej stabilné peroxokyseliny, aj keď len v podobe monosub. derivátov H_2O_2 , aj dusík (HNO_4), fosfor (H_3PO_5) a uhlík (H_2CO_4).

18. Hydroxidy. Hydroxylový radikál.

- a.** Posúďte zásaditosť hydroxidov 1. a 2. skupiny. Prečo je nevyhnutné roztoky hydroxidov alkalických kovov uschovávať uzavreté až do svojho použitia. Opíšte škodlivé účinky koncentrovaných roztokov hydroxidov.

- b.** Vysvetlite acidobázické vlastnosti amfotérnych hydroxidov.

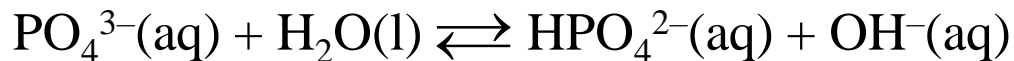
- c.** Vysvetlite, prečo je “hasené vápno” tak efektívnym náterovým materiálom.

- d.** Vysvetlite spôsob tvorby hydroxylových radikálov v troposfére. Prečo je prítomnosť hydroxylových radikálov v ovzduší nebezpečná.

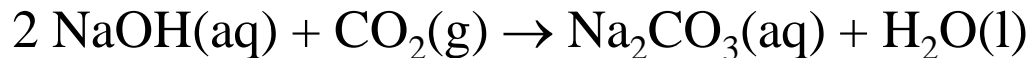
5.6.2 Hydroxidy

Skoro všetky kovové prvky tvoria hydroxidy. Bezfarebný anión OH^- je najsilnejšou zásadou vo vodnom roztoku. Je veľmi škodlivý, pretože reaguje s proteínmi kože. Napriek týmto nebezpečenstvám, mnohé produkty používané v domácnostiach, predovšetkým na čistenie odtokov, využívajú tuhé a konc. roztoky NaOH. NaOH sa pripravuje elektrolýzou vodného roztoku NaCl – soľanky.

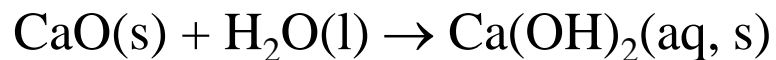
Anióny OH^- sú prítomné aj v produktoch, ktoré samotné neobsahujú tieto ióny. Napr.



Roztoky rozpustných hydroxidov alkalických kovov a Ba reagujú s kyslým CO_2 prítomným vo vzduchu

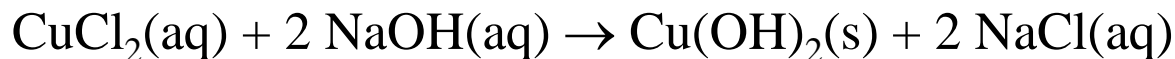


Hydroxid vápenatý sa získava

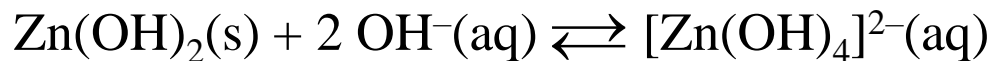


$\text{Ca}(\text{OH})_2$ je v skutočnosti málo rozpustný vo vode – avšak dostatočne rozpustný na to, aby sa získal zásaditý roztok. Zmes nasýteného roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a nerozpusteného tuhého $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sa označuje ako “vápno”.

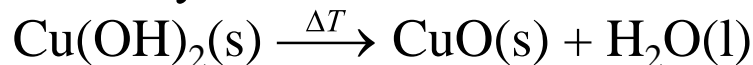
Mnoho hydroxidov kovov môžeme pripraviť pridaním roztoku kovového iónu k roztoku hydroxidu. Napr.



Väčšina nerozpustných hydroxidov sa vyzráža z roztoku ako želatínové (rôsolovité) tuhé látky. Amfotérne hydroxidy sa znova rozpúšťajú v prebytku hydroxidových iónov. Napr. hydroxid zinočnatý



Niektoré hydroxidy kovov sú nestále. Strácajú vodu za tvorby oxidov. Napr. už mierne zahrievanie gélu zelenomodrého hydroxidu meďnatého



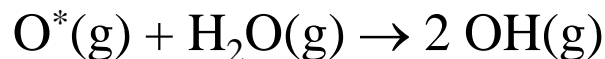
5.6.3 Hydroxylový radikál

V noci v chemických reakciách troposféry dominuje dusičnanový radikál NO_3 , v priebehu dňa najreaktívnejšou časticou je hydroxylový radikál OH .

Najbežnejšie sa hydroxylový radikál tvorí fotodisociáciou ozónu s vlnovou dĺžkou menšou ako 319 nm za vzniku atómového a molekulového kyslíka



Dva vznikajúce produkty sú v excitovanom stave. Atómový kyslík v excitovanom stave má všetky elektróny spárené.



OH radikály sú potenciálne oxid. činidlá, ktoré ochotne reagujú s org. molekulami v atmosfére. Napr. metán sa oxiduje na CH_3OOH , ktorý sa potom mení na metanal HCHO a nakoniec na CO_2 . OH radikály oxidujú atmosférický oxid dusičitý na kyselinu dusičnú a sulfán na oxid siričitý.