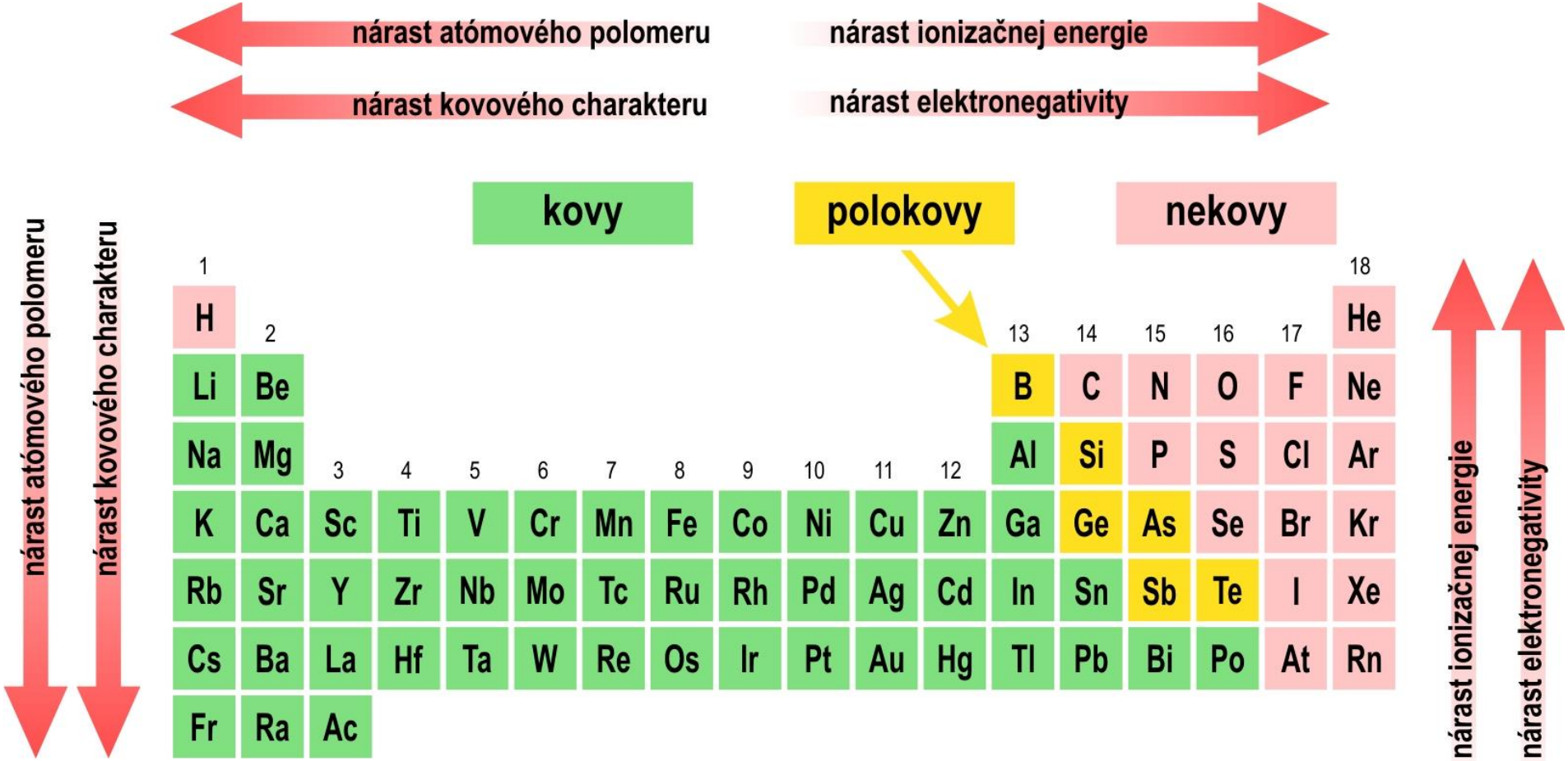
# Fyzikálne a chemické vlastnosti neprechodných prvkov a ich zlúčenín




**Obr. 1.22** Periodické trendy v atómových a látkových vlastnostiach prvkov.

Rozhodujúce vlastnosti prvkov (typy zlúčenín a ich reakcie) závisia od umiestnenia prvku v periodickej tabuľke.

Odlišnosti: Výnimočné postavenie prvkov 2. periódy. Slabé kovy: Be, Al, Ga, Zn, Sn, Pb, Bi a Po. Trendy v skupinách: jednoznačne – 1. a 2. skupina a 17. a 18. skupina. Menej jednoznačné sú trendy v prípade prvkov 13. až 16. skupiny.

# Trendy v skupinách

Prvky v jednotlivých skupinách periodickej tabuľky majú tendenciu mať spoločné charakteristické vlastnosti. Zvyšovanie atómového čísla prvkov v skupine vedie k miernym zmenám týchto vlastností.

Jednoznačné sú trendy v prípade neprechodných prvkov 1. a 2. skupiny (kovy), 17. a 18. skupiny (nekovy).

Menej jednoznačné sú trendy v prípade neprechodných prvkov 13. až 16. skupiny. S rastúcim atómovým číslom prvku sa menia vlastnosti prvkov od nekovových cez polokovové až po kovové.

## Trendy v 1. a 2. skupine

So zväčšovaním atóm. čísla prvku v skupine sa pozoruje pokles tep. top. a tep. varu. Zoslabenia kovovej väzby v dôsledku nárastu atóm. polomeru. V prípade prvkov 2. skupiny sú na tvorbu kovovej väzby k dispozícii 2 elektróny a preto sa pozorujú väčšie tep. top. (okolo 1000°C) a varu v porovnaní s alk. kovmi.

**Tab. 1.23** Teploty topenia, teploty varu a typy štruktúr prvkov 1. skupiny

| Prvok | teplota topenia, $t_t$ / °C | teplota varu, $t_v$ / °C | Typ štruktúry |
|---|---|---|---|
| Li | 180,6 | 1342 | kovová |
| Na | 97,8 | 883 | kovová |
| K | 63,7 | 759 | kovová |
| Rb | 39,5 | 688 | kovová |
| Cs | 28,4 | 671 | kovová |

Reaktivita - všetky alk. kovy sú veľmi reaktívne. So zväčšovaním at. čísla prvku v skupine sa pozoruje rast reaktivity:

$$2\ M(s) + 2\ H_2O(1) \longrightarrow 2\ MOH(aq) + H_2(g)$$

Li – pokojne. Na – int., vzn. $H_2$ horí. K, Rb a Cs – reakcia značne int. (explózia ).

Prvky 2. skupiny (Be, Mg, Ca, Sr a Ba) sú menej reaktívne ako prvky 1. skupiny. Napr. Be s vodou nereaguje. Mg reaguje pomaly s vodnou parou a Ca, Sr a Ba sú dostatočne reaktívne a reag. už so stud. vodou:

$$Ba(s) + 2\ H_2O(l) \longrightarrow Ba(OH)_2(aq) + H_2(g)$$

Prvky 1. skupiny reagujú s kyslíkom za vzniku troch typov tuhých iónových produktov – **oxidov**, **peroxidov** a **superoxidov**

$$4\ Li(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ Li_2O(s) \text{ (teplota topenia } Li_2O > 1700\ °C)$$

$$2\ Na(s) + O_2(g) \longrightarrow Na_2O_2(g) \quad \text{(teplota topenia } Na_2O_2 \text{ je } 675\ °C)$$

$$K(s) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(s) \text{ (teplota topenia } KO_2 \text{ je } 430\ °C)$$

Podobne na superoxidy $MO_2$ reagujú aj Rb a Cs. Veľké katióny $K^+$, $Rb^+$ a $Cs^+$ uprednostňujú vznik zlúčenín s väčšími aniónmi $O_2^-$ a $O_2^{2-}$. Stabilita iónovej štruktúry je najväčšia, ak majú katióny a anióny podobnú veľkosť.

**Tab. 1.24** Kyslíkaté zlúčeniny prvkov 1. a 2. skupiny. Vyznačené zlúčeniny sú hlavnými produktmi priamej reakcie kovu s kyslíkom.

| | 1. skupina | | | | | 2. skupina | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Li | Na | K | Rb | Cs | Be | Mg | Ca | Sr | Ba |
| oxidy | $Li_2O$ | $Na_2O$ | $K_2O$ | $Rb_2O$ | $Cs_2O$ | BeO | MgO | CaO | SrO | BaO |
| peroxidy | $Li_2O_2$ | $Na_2O_2$ | $K_2O_2$ | $Rb_2O_2$ | $Cs_2O_2$ | | | $CaO_2$ | $SrO_2$ | $BaO_2$ |
| superoxidy | | $NaO_2$ | $KO_2$ | $RbO_2$ | $CsO_2$ | | | | | |

Prvky 2. skupiny reagujú s kyslíkom za tvorby iónových oxidov MO (Be a Mg reaguje s kyslíkom len pri zvýšených teplotách):

$$2\ M(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ MO(s) \qquad M = Be, Mg, Ca, Sr \text{ a } Ba$$

Pri vysokých tlakoch kyslíka ťažšie prvky tvoria iónové peroxidy

$$M(s) + O_2(g) \longrightarrow MO_2(s) \qquad M = Ca, Sr \text{ a } Ba$$

**Príklad 1.58 Vlastnosti slabých kovov**

Uveďte štyri kovové prvky, ktoré sa tvorbou komplexných hydroxido- alebo oxoaniónov podobajú na polokovy a nekovy. Uveďte zloženie príslušných aniónov.

*Odpoveď:*

Sú to kovy nachádzajúce sa vľavo od uhlopriečky B–Si–As–Te (obr. 1.22), napr. Be, Al, Zn, Bi, ktoré tvoria anióny $[Be(OH)_4]^{2-}$, $[Al(OH)_4]^{-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$ a $[Bi(OH)_6]^{-}$.

**Príklad 1.69 Kovový charakter *p* prvkov**

Ktorý prvok z nasledujúcich dvojíc má väčší kovový charakter:
a) Sn alebo P, b) Al alebo Sb, c) Ga alebo Tl?

*Odpoveď:*

a) Sn je kov, P je nekov, b) Al je kov, Sb je polokov, c) Tl má väčší kovový charakter, lebo Ga a Tl sú kovy 13. skupiny a kovový charakter rastie v skupine smerom dole (obr. 1.22).

**Príklad 1.6 Reakcie prvkov 1. a 2. skupiny**

Napíšte v stavovom tvare rovnicu chemickej reakcie:
a) kovového Cs s $Cl_2(g)$ , b) kovového Cs s $H_2(g)$, c) kovového Ca s $O_2(g)$, d) kovového Ca s $H_2O(l)$. V prípade uvedených reakcií uveďte redukovadlo.

*Odpoveď:*

a) a b) Cs je alkalický kov. Predpokladáme, že jeho chémii bude dominovať tvorba katiónov $Cs^+$. Navyše, Cs sa nachádza v dolnej časti periodickej tabuľky, čo svedčí o tom, že patrí k najreaktívnejším kovom a teda bude reagovať s $Cl_2$ aj $H_2$.

Reakcia Cs s $Cl_2$ resp. $H_2$ je jednoduchou syntézou dvoch prvkov, kovového a nekovového, za tvorby iónovej zlúčeniny CsCl resp. CsH:

$$2\ Cs(s) + Cl_2(g) \rightarrow 2\ CsCl(s)$$

$$2\ Cs(s) + H_2(g) \rightarrow 2\ CsH(s)$$

c) Ca reaguje s plynným $O_2$ už pri laboratórnej teplote za tvorby CaO:

$$2\ Ca(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ CaO(s)$$

d) Ca reaguje už so studenou vodou za tvorby plynného vodíka

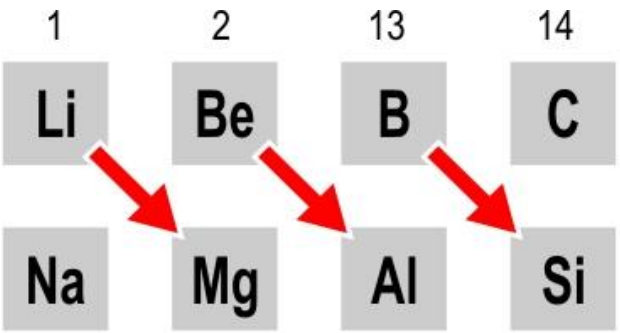
$$Ca(s) + 2\ H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(aq, s) + H_2(g)$$

V prípade uvedených reakcií je redukovadlom vždy kov (Cs alebo Ca).

# Diagonálna podobnosť

Veľa chemických vlastností prvkov zo začiatku 2. periódy (Li, Be a B) sa viac podobá vlastnostiam prvkov na diagonále vpravo v 3. perióde (Mg, Al a Si) než prvkom vlastnej skupiny

Diagonálna podobnosť prvkov vyplýva z podobnosti nábojovej hustoty príslušných katiónov prvkov. Napr. nábojová hustota $Li^+$ je viac podobná nábojovej hustote $Mg^{2+}$ v porovnaní s ostatnými katiónmi alkalických kovov




**Obr. 1.23** Diagonálna podobnosť prvkov 2. a 3. periódy.

**Tab. 1.25** Nábojová hustota katiónov alkalických kovov a kovov alkalických zemín.

| katión 1. skupiny | nábojová hustota, (C $mm^{-3}$) | katión 2. skupiny | nábojová hustota, (C $mm^{-3}$) |
|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 98* | – | – |
| $Na^+$ | 24 | $Mg^{2+}$ | 120 |
| $K^+$ | 11 | $Ca^{2+}$ | 52 |
| $Rb^+$ | 8 | $Sr^{2+}$ | 33 |
| $Cs^+$ | 6 | $Ba^{2+}$ | 23 |

* za predpokladu tetraédrickej štruktúry

# Trendy v 17. skupine

Vlastnosti prvkov 17. skupiny periodickej tabuľky prvkov sú typické pre nekovy. So zväčšovaním atómového čísla halogénu X sa pozoruje rast teploty topenia a varu. Tento rast je spôsobený rastom disperzných síl medzi molekulami $X_2$, ktoré sú dôsledkom rastu celkového počtu elektrónov.

**Tab. 1.26** Teploty topenia, teploty varu a typy štruktúr halogénov $X_2$.

| Molekula | teplota topenia, $t_t$ / °C | teplota varu, $t_v$ / °C | typ štruktúry |
|---|---|---|---|
| $F_2$ | – 219,7 | – 188,1 | molekulová |
| $Cl_2$ | – 101,5 | – 34,0 | molekulová |
| $Br_2$ | – 7,2 | 58,8 | molekulová |
| $I_2$ | 113,7 | 184,4 | molekulová |

Reaktivita halogénov $X_2$ klesá so zvyšovaním atómového čísla prvku X – reakcie halogénov s vodou a vodíkom (príklad 1.66 a 1.67). Tento trend reaktivity halogénov je opačný v porovnaní s alkalickými kovmi.

**Príklad 1.66 Reakcie halogénov s vodíkom**

Porovnajte reaktivitu halogénov na reakciách s vodíkom. Napíšte rovnice v stavovom tvare. Uveďte oxidovadlo.

Odpoveď:

Halogény reagujú s vodíkom podľa nasledujúcej reakcie:

$$X_2(g) + H_2(g) \longrightarrow 2\ HX(g)$$

$F_2$ – reakcia s $H_2$ prebieha explozívne. $Cl_2$ – reakcia s $H_2$ je intenzívna, ale potrebuje katalýzu pomocou svetla. $Br_2$ – reakcia s $H_2$ je pomalá. V prípade $I_2$ (teplé pary jódu) – reakcia s $H_2$ vedie k rovnovážnej zmesi HI, $H_2$ a $I_2$.

$$I_2(g) + H_2(g) \rightleftarrows 2\ HI(g)$$

V prípade reakcií halogénov $X_2$ s vodíkom $H_2$ je oxidovadlom halogén.

# Trendy v 15. skupine

Vlastnosti prvkov 15. skupiny periodickej tabuľky prvkov sa menia od nekovových cez polokovové až po kovové. V tejto skupine sa nepozoruje trend závislosti teplôt topenia a varu od atómového čísla. Dusík $N_2$ a fosfor P sú nekovy. Arzén a antimón sú polokovy a bizmut je kov.

**Tab. 1.27** Tepl. top., tepl. varu a typy štruktúr prvkov a jednnod. látok 15. skupiny.

| Prvok, jednoduchá látka | teplota topenia, $t_t$ / °C | teplota varu, $t_v$ / °C | Typ štruktúry |
|---|---|---|---|
| $N_2$ | – 210,0 | – 195,8 | molekulová |
| $P_4$ | 44,2 | 280,5 | molekulová |
| As | 816 | 616 (sublimácia) | kovalentná sieť |
| Sb | 630,6 | 1587 | kovalentná sieť |
| Bi | 271,4 | 1564 | kovová |

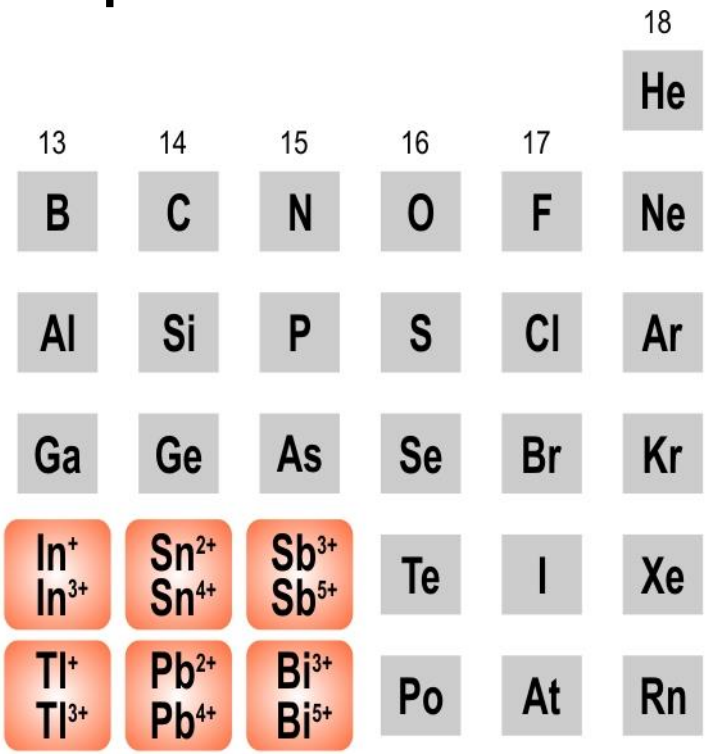
V skupine sa nepozoruje trend závislosti reaktivity od atóm. čísla. $N_2$ je nereaktívny plyn, zatiaľ čo biely fosfor $P_4$ je extrémne reaktívny. Ostatné prvky 15. skupiny sú opäť nereaktívne.

**Trendy vo fyzikálnych vlastnostiach a v chemickej reaktivite prvkov a jedn. látok sa pozorujú len v tých skupinách, ktoré majú rovnaký typ väzby a štruktúry.**

## Efekt inertného elektrónového páru

Efekt inertného elektrónového páru vyjadruje tendenciu Tl, In, Pb, Sn, Bi a Sb k tvorbe zlúčenín obsahujúcich prvky v oxidačnom stave $Tl^{I}$, $In^{I}$, $Pb^{II}$, $Sn^{II}$, $Bi^{III}$ a $Sb^{III}$ (o dve jednotky menšom, než ako je jeho maximálny oxid. stav vyplývajúci z čísla skupiny).

Efekt inertného elektrónového páru sa výraznejšie prejavuje v prvých troch skupinách *p* prvkov (v 13. až 15. skupine) a v ďalších skupinách už jeho význam výrazne klesá.




**Obr. 1.24** Typické katióny tvorené ťažkými *p* prvkami 13. až 15. skupiny.

**Príklad 1.72 Oxidačné stavy prvkov 14. skupiny**

Vyjadrite znamienkami nerovnosti stálosť oxidačných stavov $Ge^{II}$, $Sn^{II}$, $Pb^{II}$ a $Ge^{IV}$, $Sn^{IV}$, $Pb^{IV}$.

*Odpoveď:*

$Ge^{II} < Sn^{II} < Pb^{II}$, $Ge^{IV} > Sn^{IV} > Pb^{IV}$.

**Príklad 1.19 Oxidačné stavy prvkov 13. skupiny**

Vyjadrite znamienkami nerovnosti stálosť oxidačných stavov $Al^{I}$, $Ga^{I}$, $In^{I}$, $Tl^{I}$ a $Al^{III}$, $Ga^{III}$, $In^{III}$, $Tl^{III}$.

*Odpoveď:*

$Al^{I} < Ga^{I} < In^{I} < Tl^{I}$, $Al^{III} > Ga^{III} > In^{III} > Tl^{III}$.

# Trendy v 2. perióde

**Tab. 1.28** Teploty topenia a typy štruktúr prvkov a jedn. látok 2. periódy

| Prvok, jednoduchá látka | Li | Be | B | C | $N_2$ | $O_2$ | $F_2$ | Ne |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| teplota topenia, $t_t$ / °C | 181 | 1287 | 2077 | 3825 subl. | –210 | –219 | –220 | –249 |
| typ štruktúry | kovová | kovová | koval. sieť | koval. sieť | molek. | molek. | molek. | molek. |

Li, Be, B a C – rýchly nárast hodnôt t. t., po ktorom nasleduje ich náhly pokles pre $N_2$, $O_2$, $F_2$ a Ne ⇒ podstatná zmena v type väzby. Atóm Li má slabú kovovú väzbu, z ktorej vyplýva nízka t. t. a vysoká chem. reaktivita. Atóm Be má silnejšiu kovovú väzbu ako aj podstatne väčšiu t. t. B sa zaraďuje medzi polokovy s kovalentnou atóm. štruktúrou ⇒ vysoká t. t. Podobne aj C je prvok s vysokou t. t. Grafit, sublimuje pri teplotách nad 3900°C.

N, O a F – medzi susednými molekulami pôsobia len slabé disperzné sily ⇒ veľmi nízke t. t. Nekovy 2. periódy uprednostňujú tvorbu násobných väzieb a to $N_2$ – trojitej a $O_2$ – dvojitej väzby. Neón – je jednoat. plyn.

# Trendy v 3. perióde

**Tab. 1.29** Teploty topenia a typy štruktúr prvkov a jedn. látok 3. periódy.

| Prvok, jednoduchá látka | Na | Mg | Al | Si | $P_4$ | $S_8$ | $Cl_2$ | Ar |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| teplota topenia, $t_t$ / °C | 98 | 650 | 660 | 1414 | 44 | 115 | –102 | –189 |
| typ štruktúry | kovová | kovová | kovová | koval. sieť | molek. | molek. | molek. | molek. |

Podobne ako prvky 2. periódy vykazujú aj prvky 3. periódy od Na po Si rýchly nárast hodnôt t. t., po ktorom nasleduje ich náhly pokles. Hodnoty t. t. v prípade kovov (Na, Mg a Al) a polokovov (Si) sú však podstatne menšie v porovnaní s prvkami 2. periódy (Li, Be, B a C). V štruktúrach Na, Mg a Al sú atómy viazané kovovou väzbou. Kremík – jeho štruktúra sa skladá z kovalentnej siete.

Atómy nekovov 3. periódy, na rozdiel od nekovov 2. periódy, sa neviažu násob. koval. väzbami v ich bežnej forme. Napr. jedna z alotrop. modifikácii P je biely fosfor $P_4$, obs. jedn. koval. väzby. S obsahuje kruhy *cyklo*-$S_8$, v ktorých sú atómy S viazané jedn. koval. väzbami. Chlór –tvorí molekuly $Cl_2$, v ktorých sú atómy viazané jedn. väzbami. Medzi týmito malými molekulami sú len slabé disperzné sily $\Rightarrow$ nízka t. t. Ar – je jednoatómový $\Rightarrow$ má najnižšiu t. t. z prvkov 3. periódy.

# Fluoridy prvkov 2. a 3. periódy

Pre prvky 2. periódy platí: Väzbovosť je určená počtom elektrónov na valenčnej vrstve a oktetovým pravidlom.

Pre prvky 3. a vyšších periód ($Z \geq 14$) platí: Väzbovosť akéhokoľvek prvku môže byť väčšia, než ako to dovoľuje oktetové pravidlo.

Uvažujeme fluoridy $EF_n$, v ktorých sa atóm E nachádza v max. oxidačnom stave. Typ väzby - s rastúcim at. číslom prvku sa typ väzby mení od iónovej ku kovalentnej. Oblasť tvorby kovalentných sietí tvorí rozhranie medzi týmito väzb. kategóriami. Tep. top. ión. zlúčenín (LiF, NaF a $MgF_2$), resp. zlúčenín s kovalentnou sieťou ($BeF_2$ a $AlF_3$) sú vysoké. Tep. top. pre malé molekuly s koval. väzbami ($CF_4$, $NF_3$, $OF_2$, $SiF_4$, $PF_5$, $SF_6$ a $ClF_5$) sú veľmi nízke (medzimol. sily, ako sú disperzné a dipól-dipólové interakcie, sú slabšie).

**Tab. 1.30** Vzorce, typy štruktúr a skup. stav (pri izb. teplote) fluoridov 2. a 3. periódy.

| Zlúčenina | LiF | $BeF_2$ | $BF_3$ | $CF_4$ | $NF_3$ | $OF_2$ | – |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Typ štruktúry (skupenstvo) | iónová (tuhé) | koval. sieť (tuhé) | molek. (plyn) | molek. (plyn) | molek. (plyn) | molek. (plyn) | |

| Zlúčenina | NaF | $MgF_2$ | $AlF_3$ | $SiF_4$ | $PF_5$ | $SF_6$ | $ClF_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Typ štruktúru (skupenstvo) | iónová (tuhé) | iónová (tuhé) | koval. sieť (tuhé) | molek. (plyn) | molek. (plyn) | molek. (plyn) | molek. (plyn) |

**Príklad 1.76 Typy fluoridov**

Napíšte vzorce fluoridov $EF_n$ neprechodných prvkov 4. periódy v maximálnom oxidačnom stave prvku E. Navrhnite typ väzby pre každú zlúčeninu.

*Odpoveď:*

KF, $CaF_2$, $GaF_3$, $GeF_4$, $AsF_5$, $SeF_6$, $BrF_5$, $KrF_2$. Väzby v KF a $CaF_2$ sú iónové, zatiaľ čo väzby v ostatných fluoridoch sú kovalentné.

**Príklad 1.77 Typy fluoridov**

Zlúčenina $EF_3$ má teplotu varu –102 °C. Ide o molekulovú alebo iónovú zlúčeninu? Prvok E je pravdepodobnejšie Al alebo P?

*Odpoveď:*

Zlúčenina $EF_3$ je molekulová a prchavá, preto sa jedná sa o $PF_3$.

# Oxidy prvkov 2. a 3. periódy

Oxidy $E_nO_m$ tvoria všetky neprechodné prvky (okrem vzácnych plynov). Vzorce korešpondujú s max. oxidačným číslom prvku E. Výnimkou je $OF_2$.

Štruktúry s ión. väzbou od štruktúr s kovalentnou väzbou oddeľuje diagonálna oblasť zlúčenín, ktorých štruktúra pozostáva z kovalentnej siete.

**Tab. 1.31** Vzorce, typy štruktúr a skup. stav (pri izb. teplote) oxidov 2. a 3. periódy.

| Zlúčenina | $Li_2O$ | BeO | $B_2O_3$ | $CO_2$ | $N_2O_5$ | – | $OF_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Typ štruktúry (skupenstvo) | iónová (tuhé) | iónová (tuhé) | koval. sieť (tuhé) | molek. (plyn) | molek. (plyn) | | molek. (plyn) |

| Zlúčenina | $Na_2O$ | MgO | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $P_4O_{10}$ | $SO_3$ | $Cl_2O_7$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Typ štruktúry (skupenstvo) | iónová (tuhé) | iónová (tuhé) | iónová (tuhé) | koval. sieť (tuhé) | molek. (tuhé) | molek. (kvap.) | molek. (kvap.) |

Kyslík reaguje skoro so všetkými prvkami, preto môžeme porovnať vlastnosti oxidov 3. periódy, lebo táto perióda obsahuje kovy, polokovy a nekovy.

**Tab. 1.32** Teploty topenia a varu oxidov 3. periódy.

| Oxid | $Na_2O$ | MgO | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $P_4O_{10}$ | $SO_3$ | $Cl_2O_7$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Teplota topenia, $t_t$ / °C | 1134 | 2825 | 2054 | 1710 | 562 | 16,8 | –91,5 |
| Teplota varu, $t_v$ / °C | 1950 rozklad | 3600 | 2977 | 2950 | 605 | 44,5 | 82 |

# Stabilita kovalentných oxidov

S rastom at. čísla prvku E v perióde klesá stabilita molekulových oxidov ⇒ hodnoty $\Delta_f G°$. Oxidy $N_2O_5$, $Cl_2O_7$ a $OF_2$ sú veľmi silné oxidačné činidlá. $Cl_2O_7$ sa explozívne rozkladá (hodnota $\Delta_f G°$ nie je určená presne), zatiaľ čo $N_2O_5$ je stabilný len pri teplotách nižších, ako je izbová teplota. Takéto správanie pre uvedené oxidy sa očakáva, pretože hodnoty $\Delta_f G°$ pre všetky tieto oxidy sú kladné.

**Tab. 1.33** Hodnoty $\Delta_f G°$ kovalentných oxidov 2. a 3. periódy.

| Zlúčenina | $B_2O_3(s)$ | $CO_2(g)$ | $N_2O_5(s)$ | – | $OF_2(g)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f G°$ / kJ mol$^{-1}$ | –1193 | –394 | 114 | – | 42 |

| Zlúčenina | | $SiO_2(s)$ | $P_4O_{10}(s)$ | $(SO_3)_3(s)$ | $Cl_2O_7(l)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f G°$ / kJ mol$^{-1}$ | | –857 | –2698 | –374 | > 270 |

**Príklad 1.78 Typy oxidov**

Rozhodnite, či nasledujúce oxidy sú iónové alebo molekulové: $SO_2$, $MgO$, $Li_2O$, $P_4O_{10}$, $Y_2O_3$, $N_2O$ a $XeO_3$. Vysvetlite dôvody výberu.

*Odpoveď:*

Iónové oxidy sa tvoria medzi kovom (Mg, Li a Y) a kyslíkom. Molekulové oxidy sa tvoria medzi nekovom (S, P, N a Xe) a kyslíkom, tj. iónové sú $MgO$, $Li_2O$, $Y_2O_3$, molekulové sú $SO_2$, $P_4O_{10}$, $N_2O$, $XeO_3$.

# Acidobázické vlastnosti oxidov

Väčšina <u>oxidov kovov sú zásady</u> – reagujú s vodou (zásadotvorné):

oxid kovu + voda ⟶ hydroxid kovu

$$Na_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ NaOH(aq)$$

$$CaO(s) + H_2O(l) \longrightarrow Ca(OH)_2(aq)$$

Podobne aj <u>reakcie oxidov kovov s kyselinami</u>:

oxid kovu + kyselina ⟶ soľ + voda

$$NiO(s) + 2\ HNO_3(aq) \longrightarrow Ni(NO_3)_2(aq) + H_2O(l)$$

**Tab. 1.34** Acidobázické vlastností oxidov neprechodných prvkov.

**rastie kyslý charakter** →

**rastie zásaditý charakter** ↓

| 1 | 2 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Li_2O$ | $BeO$ | $B_2O_3$ | $CO_2$ | $N_2O_5$ | | $OF_2$ |
| $Na_2O$ | $MgO$ | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $P_4O_{10}$ | $SO_3$ | $Cl_2O_7$ |
| $K_2O$ | $CaO$ | $Ga_2O_3$ | $GeO_2$ | $As_2O_5$ | $SeO_3$ | $Br_2O_7$ |
| $Rb_2O$ | $SrO$ | $In_2O_3$ | $SnO_2$ | $Sb_2O_5$ | $TeO_3$ | $I_2O_7$ |
| $Cs_2O$ | $BaO$ | $Tl_2O_3$ | $PbO_2$ | $Bi_2O_5$ | $PoO_3$ | $At_2O_7$ |

Zásadité oxidy sú označené bielo, amfotérne oxidy svetlošedo a kyslé oxidy tmavošedo.

Väčšina <u>oxidov nekovov má kyslé vlastnosti</u> – reagujú s vodou (kyselinotvorné):

oxid nekovu + voda $\longrightarrow$ kyselina

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

$$P_4O_{10}(s) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow 4\ H_3PO_4(aq)$$

| 1 | 2 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $Li_2O$ | BeO | $B_2O_3$ | $CO_2$ | $N_2O_5$ | | $OF_2$ |
| $Na_2O$ | MgO | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $P_4O_{10}$ | $SO_3$ | $Cl_2O_7$ |
| $K_2O$ | CaO | $Ga_2O_3$ | $GeO_2$ | $As_2O_5$ | $SeO_3$ | $Br_2O_7$ |
| $Rb_2O$ | SrO | $In_2O_3$ | $SnO_2$ | $Sb_2O_5$ | $TeO_3$ | $I_2O_7$ |
| $Cs_2O$ | BaO | $Tl_2O_3$ | $PbO_2$ | $Bi_2O_5$ | $PoO_3$ | $At_2O_7$ |

Podobne aj <u>reakcie oxidov nekovov so zásadami:</u>

oxid nekovu + zásada $\longrightarrow$ soľ + voda

$$CO_2(g) + 2\ NaOH(aq) \longrightarrow Na_2CO_3(aq) + H_2O(l)$$

Nie všetky oxidy reag. s vodou, <u>niektoré sú nerozpustné</u> – reakcie s kyselinami:

$$MgO(s) + 2\ HCl(aq) \longrightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(l)$$

$$SiO_2(s) + 2\ NaOH(l) \xrightarrow{\Delta T} Na_2SiO_3(l) + H_2O(g)$$

Al je „hraničný“, alebo <u>slabý kov</u>. Tieto kovy (inými príkladmi sú Be, Zn a Sn) <u>majú chem. vlastnosti kovov aj nekovov</u> – reagujú aj s kyselinami aj zásadami:

$$Al_2O_3(s) + 6\ H_3O^+(aq) \longrightarrow 2\ Al^{3+}(aq) + 9\ H_2O(l)$$

$$Al_2O_3(s) + 2\ OH^-(aq) + 3\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ [Al(OH)_4]^-(aq)$$

**Príklad 1.85 Acidobázické vlastnosti oxidov**

Klasifikujte nasledujúce oxidy ako kyslé, zásadité alebo amfotérne:
a) $Rb_2O$, b) BeO, c) $As_2O_5$.

*Odpoveď:*

a) Pretože Rb je alkalický kov, môžeme očakávať, že $Rb_2O$ bude zásaditý oxid:
$Rb_2O(s) + H_2O(l) \longrightarrow 2\ RbOH(aq)$

b) Be je prvý prvok 2. skupiny a preto môžeme očakávať, že sa bude odlišovať od ostatných prvkov skupiny. Navyše, Be a Al vykazujú diagonálnu podobnosť, preto sa budú podobať aj ich oxidy BeO a $Al_2O_3$. BeO je teda amfotérny (tab. 1.34), čo môžeme vyjadriť jeho reakciami s kyselinami, ako aj zásadami:
$BeO(s) + 2\ H_3O^+(aq) + H_2O(l) \longrightarrow [Be(H_2O)_4]^{2+}(aq)$
$BeO(s) + 2\ OH^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow [Be(OH)_4]^{2-}(aq)$

c) Pretože As je polokov, môžeme očakávať, že $As_2O_5$ bude kyslý oxid. Tento predpoklad je správny, ako to vyplýva aj z tvorby kyseliny trihydrogenarzeničnej $H_3AsO_4$ pri reakcii s vodou:
$As_2O_5(s) + 3\ H_2O(l) \longrightarrow 2\ H_3AsO_4(aq)$

# Hydridy prvkov 2. a 3. periódy

So zvyšovaním atóm. čísla prvku v perióde sa mení štruktúra hydridov z iónovej cez kovalentnú sieť až na molekulovú štruktúru.

**Tab. 1.35** Typy štruktúr a skupenský stav (pri izbovej teplote) hydridov 2. a 3. periódy.

| Zlúčenina | LiH | $(BeH_2)_x$ | $B_2H_6$ | $CH_4$ | $NH_3$ | $H_2O$ | HF |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Typ štruktúry<br>Skupenstvo | iónová<br>(s) | koval. sieť<br>(s) | molek.<br>(g) | molek.<br>(g) | molek.<br>(g) | molek.<br>(l) | molek.<br>(l) |

| Zlúčenina | NaH | $MgH_2$ | $(AlH_3)_x$ | $SiH_4$ | $PH_3$ | $H_2S$ | HCl |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Typ štruktúry<br>Skupenstvo | iónová<br>(s) | iónová<br>(s) | koval. sieť<br>(s) | molek.<br>(g) | molek.<br>(g) | molek.<br>(g) | molek.<br>(g) |

Iónové hydridy tvoria všetky *s*-prvky okrem Be. Obsahujú anión $H^-$. Sú to biele tuhé látky s vysokými teplotami topenia, ktoré sa svojou kryštálovou štruktúrou podobajú na zodpovedajúce halogenidy.

Iónové hydridy ochotne reagujú s vodou: $H^-(aq) + H_2O(l) \longrightarrow H_2(g) + OH^-(aq)$

Polymérne kovalentné hydridy - $(BeH_2)_x$ a $(AlH_3)_x$ sú na vzduchu stabilné, ale reagujú s vodou.

Molekulové hydridy tvoria nekovy a pozostávajú z diskrétnych molekulových jednotiek. Hydridy $B_2H_6$, $CH_4$, $NH_3$, $H_2O$, HF, $SiH_4$, $PH_3$, $H_2S$ a HCl majú veľmi nízké t. varu (sú to pyny). Voda a HF (teplota varu 20°C) sú pri izbovej teplote kvapaliny v dôsledku silných medzimol. vodíkových väzieb.

**Reakcie hydridov s kyslíkom**

Pre molekulové hydridy sa v perióde zľava doprava znižuje ich reaktivita ku kyslíku. Napr. $B_2H_6$ spontánne horí: $B_2H_6(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow B_2O_3(s) + 3\ H_2O(l)$

Podobne aj $SiH_4$ spontánne horí na vzduchu, zatiaľ čo $PH_3$, často horí v dôsledku prítomnosti nečistôt. $CH_4$, $NH_3$ a $H_2S$ potrebujú zdroj na zapálenie, aby mohli začať horieť. Ochota k reakcii horenia kovalentných hydridov súvisí s hodnotami štandardných tvorných Gibbsovych energií $\Delta_f G°$. Tri najreaktívnejšie hydridy $B_2H_6$, $SiH_4$ a $PH_3$ sú aj termodynamicky najmenej stabilné.

**Tab. 1.36** Hodnoty $\Delta_f G°$ kovalentných hydridov 2. a 3. Periódy.

| Zlúčenina | $B_2H_6(g)$ | $CH_4(g)$ | $NH_3(g)$ | $H_2O(l)$ | HF(g) |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f G°$ / kJ mol$^{-1}$ | 87 | –51 | –16 | –237 | –273 |

| Zlúčenina | | $SiH_4(g)$ | $PH_3(g)$ | $H_2S(g)$ | HCl(g) |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f G°$ / kJ mol$^{-1}$ | | 57 | 13 | –33 | –95 |

## Acidobázické vlastnosti hydridov

Molekulové hydridy vykazujú na rozdiel od oxidov rozličné acidobázické správanie. Prvky s nízkou elektronegativitou tvoria neutrálne hydridy (napr. $CH_4$).

**Tab. 1.37** Acidobázické vlastnosti hydridov 2. a 3. periódy.

| Zlúčenina | $B_2H_6$ | $CH_4$ | $NH_3$ | $H_2O$ | HF |
|---|---|---|---|---|---|
| Acidobázické správanie | neutrálny | neutrálny | slabo zásaditý | neutrálny | slabo kyslý |

| Zlúčenina | $(AlH_3)_x$ | $SiH_4$ | $PH_3$ | $H_2S$ | HCl |
|---|---|---|---|---|---|
| Acidobázické správanie | reaguje | neutrálny | neutrálny | slabo kyslý | silno kyslý |

Amoniak je jediný zásaditý hydrid:

$$NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

zatiaľ čo HCl je veľmi kyslý: $HCl(g) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$

HF je menej kyslý: $HF(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + F^-(aq)$

$H_2S$ je veľmi slabo kyslý: $H_2S(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HS^-(aq)$

**Príklad 1.32 Hydridy prvkov**

Napíšte vzorce pre hydridy neprechodných prvkov 4. periódy. Na základe hodnôt teploty topenia navrhnite typ väzby pre každú zlúčeninu.

*Odpoveď:*

KH ($t_t$ = 619 °C), $CaH_2$ ($t_t$ = 1000 °C), $GaH_3$ ($t_t$ = –15 °C), $GeH_4$ ($t_t$ = –165 °C), $AsH_3$ ($t_t$ = –116 °C), $H_2Se$ ($t_t$ = –66 °C), HBr ($t_t$ = –87 °C). Väzby v KH a $CaH_2$ sú iónové, zatiaľ čo väzby v $GeH_4$, $AsH_3$, $H_2Se$, HBr sú kovalentné. Teplota topenia $GaH_3$ je príliš nízka pre iónovú zlúčeninu, avšak nie dostatočne nízka pre kovalentnú zlúčeninu v tejto perióde. V skutočnosti $GaH_3$ je dimérna molekula $Ga_2H_6$ (analóg diboránu). Preto táto dimérna zlúčenina má o niečo vyššiu teplotu topenia.0

**Príklad 1.140**

Uveďte po jednom príklade kovalentných hydridov 2. a 3. periódy:
a) hydrid s kyslými vlastnosťami, b) hydrid so slabo kyslými vlastnosťami, c) hydrid so zásaditými vlastnosťami, d) hydrid s neutrálnymi vlastnosťami.
Napíšte rovnice chemických reakcií týchto hydridov s vodou.

*Odpoveď:*

a) $HCl(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$

b) $H_2S(g) + H_2O(l) \rightleftarrows H_3O^+(aq) + HS^-(aq)$

c) $NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftarrows NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$

d) $CH_4(g) + H_2O(l) \rightarrow$ nereaguje

## Rozdiely vo vlastnostiach prvkov 2. periódy v porovnaní s prvkami ostatných periód

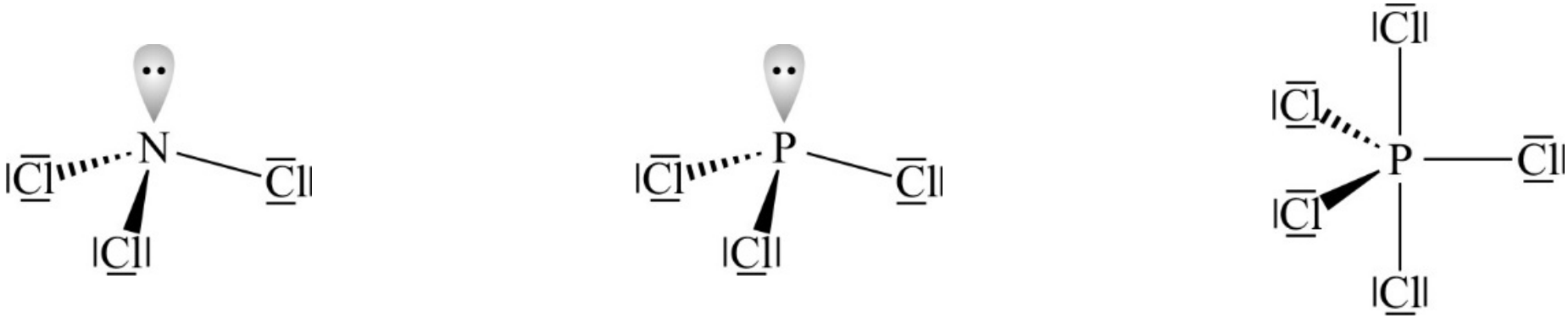
Vlastnosti prvkov 2. periódy sa podstatne líšia od vlastností ťažších prvkov tej istej skupiny. Atómy prvkov 2. periódy majú najmä malé rozmery a vysoké hodnoty elektronegativity. Napr. N má elektronegativitu 3,0, zatiaľ čo elektronegativity ostatných prvkov skupiny (P, As, Sb a Bi) sa pohybujú v oblasti od 2,1 do 1,9.

**Malé rozmery a veľké hodnoty elektronegativity atómov prvkov 2. periódy tak zvýrazňujú ich nekovový charakter.**

Preto napr. BeO je amfotérny, kým ostatné oxidy prvkov 2. skupiny sú zásadité. Bór sa odlišuje od ostatných kovových prvkov 13. skupiny tým, že tvorí najmä molekulové zlúčeniny. Napríklad $BF_3$ je plynný molekulový halogenid, ale $AlF_3$ je typická polymérna tuhá látka s vysokou t. topenia.

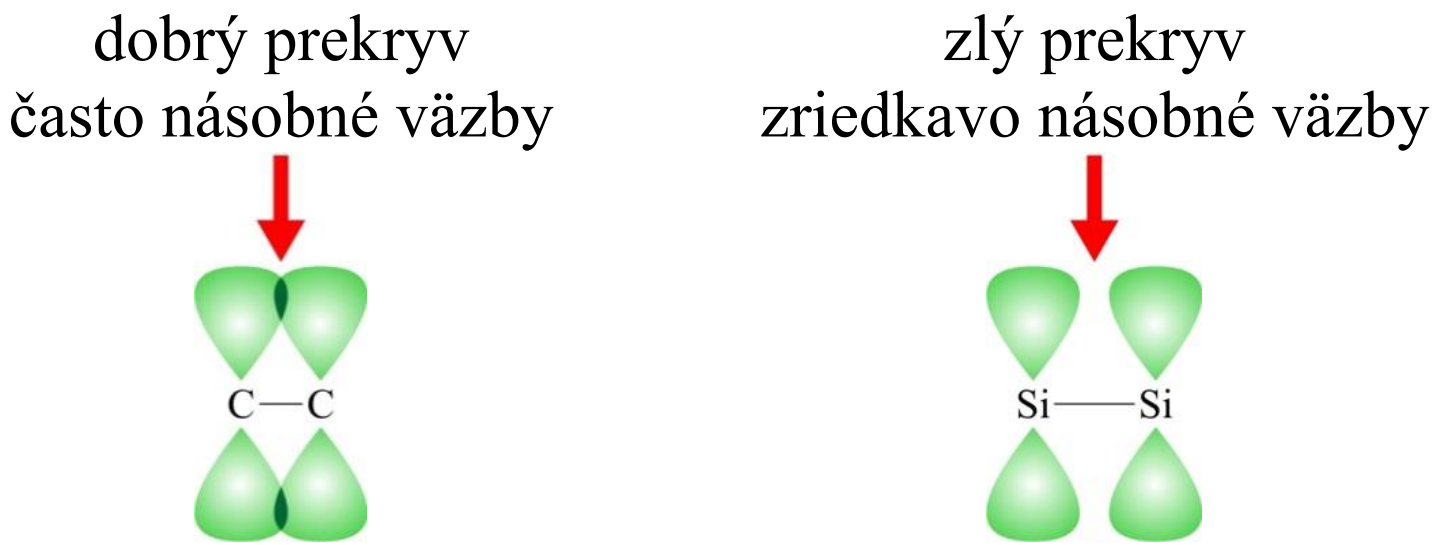
Je potrebné tiež pripomenúť, že HF je v porovnaní s HCl, HBr a HI len slabou halogenovodíkovou kyselinou.

Prvky 2. periódy majú k dispozícii len *s*- a *p*-orbitály ⇒ sú najviac štvorväzbové. Navyše, atómy prvkov 2. periódy majú malé rozmery (priestorové dôvody). Naproti tomu, väčšie atómy prvkov 3. periódy sa môžu viazať viac ako štyrmi väzbami i vďaka tomu, že majú k dispozícii aj voľné *d*-orbitály. Preto dusík tvorí len $NCl_3$, ale fosfor tvorí okrem $PCl_3$ aj $PCl_5$.




Obr. 1.27 Elektrónové štruktúrne vzorce $NCl_3$, $PCl_3$ a $PCl_5$

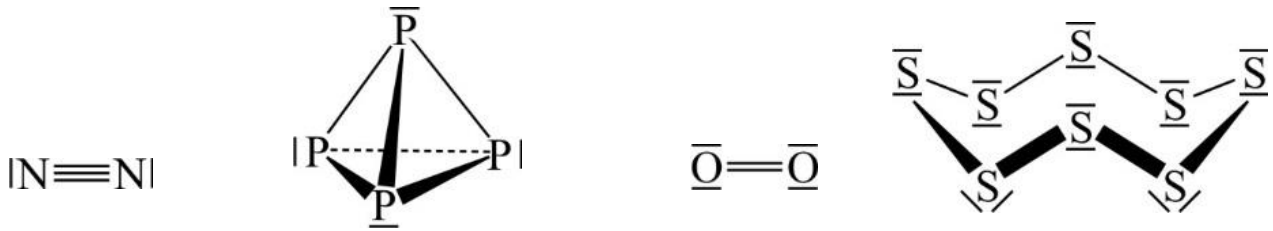
Ďalším dôsledkom malého rozmeru atómov C, N a O je ich schopnosť tvoriť násobné $\pi$-väzby za použitia 2*p*-orbitálov. Naproti tomu, 3*p*-orbitály atómov Si, P a S sú viac difúzne a väčšie väzbové vzdialenosti pre uvedené väčšie atómy spôsobujú len slabé $\pi$-prekrytie. V dôsledku slabého prekryvu *p*-orbitálov sú $\pi$-väzby v prípade prvkov 3. a vyšších periód len vzácne. Napr. zlúčeniny obsahujúce násobné väzby C=C a C≡C sú bežné, avšak zlúčeniny obsahujúce násobné väzby Si=Si a Si ≡ Si sú veľmi zriedkavé a boli pripravené len nedávno.




Obr. 1.28 Porovnanie prekrytia *p* orbitálov atómov uhlíka a atómov kremíka.

V molekule $N_2$ je trojitá väzba, na rozdiel od bieleho fosforu, ktorý sa v tetraédrickej molekule $P_4$ viaže len prostredníctvom jednoduchých väzieb. Každý atóm P sa radšej viaže tromi jednoduchými väzbami ako jednou trojitou väzbou. Podobne aj $O_2$ obsahuje dvojité väzby O=O, zatiaľ čo kruhy *cyklo*-$S_8$ obsahujú radšej atómy síry viazané dvomi jednoduchými väzbami ako jednou dvojitou väzbou.

15. skupina | 16. skupina



Obr. 1.29 Elektrónové štruktúrne vzorce $N_2$, $P_4$, $O_2$ a *cyklo*-$S_8$.