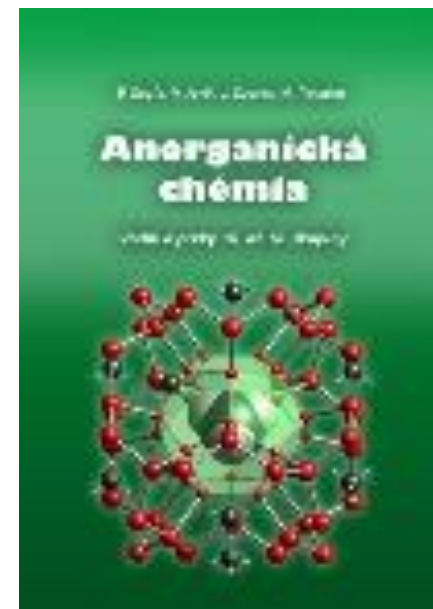


Prednáška č. 11a

Prvky 18. skupiny Vzácne plyny

Doc. Ing. Jozef Švorec, PhD
CHEMAT, 25. 11. 2024



Vzácne plyny



1																	18														
H	2											13	14	15	16	17	He														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne														
Na	Mg	3										Al	Si	P	S	Cl	Ar														
K	Ca	Sc										Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
Rb	Sr	Y										Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn		Fl		Lv		

Vzácne plyny

Úplne obsadená valenčná vrstva atómov vzácnych plynov 2 (He) alebo 8 elektrónmi spôsobuje vysoké hodnoty ion. energií, ako aj kladné hodnoty elektrón. afinít.

Atómové vlastnosti vzácnych plynov.

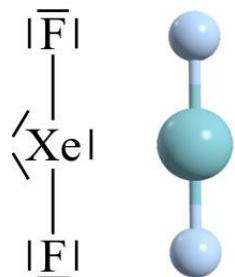
Vlastnosť	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
elektrónová afinita, A_1 / kJ mol ⁻¹	0	30	32	39	41	41
prvá ionizačná energia, I_1 / kJ mol ⁻¹	2373	2080	1521	1351	1170	1037
atómový polomer, r_a / pm	29,9	32,0	66,0	80,0	94,0	150

Zvlášť vysoké sú ion. energie He, Ne a Ar. Tieto prvky netvorí neutr. zlúčeniny. V plynnom stave jestvujú stabilné molekulové ióny ako napr. NeAr^+ , ArH^+ a HeNe^+ .

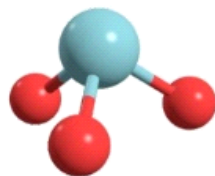
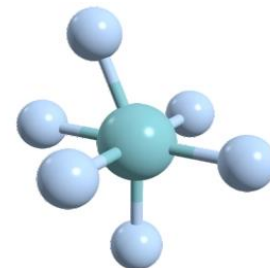
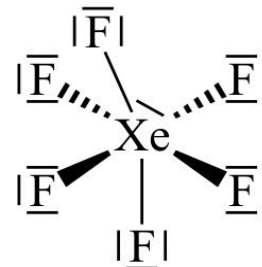
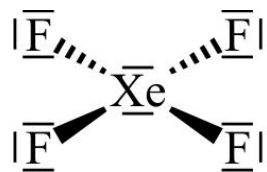
V prípade ťažších atómov vz. plynov spôsobuje rastúci atóm. polomer výrazný pokles ion. energie $\Rightarrow$ tieto sa podobajú ion. energii atómov halogénov a kyslíka (napr. $I_1(\text{Cl}) = 1251 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $I_1(\text{O}) = 1313 \text{ kJ mol}^{-1}$). Dá očakávať tvorbu zlúčenín Kr, Xe a Rn v kladných oxidačných stavoch.

Naopak, vznik aniónov (záporné oxidačné stavy sú typické pre halogény a kyslík), rovnako ako aj vznik dvojatómových molekúl vz. plynov (obdoba Cl_2 a O_2), je vzhľadom na ich elektr. konfiguráciu nepravdepodobný. Vzácne plyny jestvujú len v podobe samostatných molekúl.

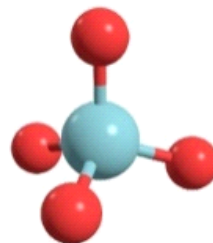
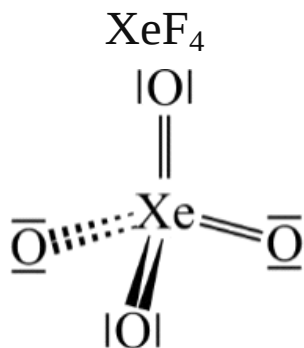
Elektrónové štruktúrne vzorce molekulových zlúčenín xenónu



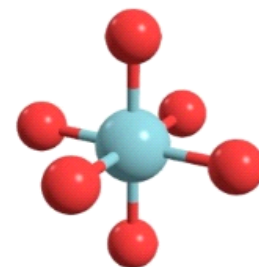
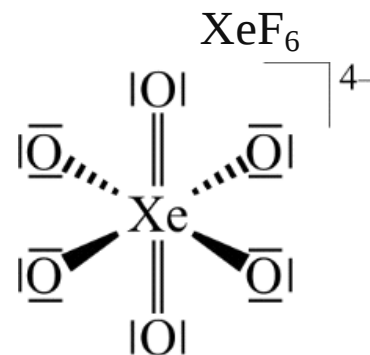
XeF_2



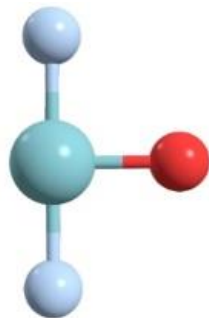
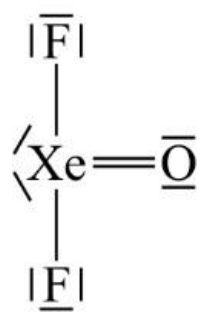
XeO_3



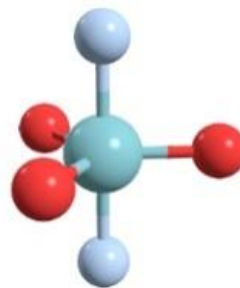
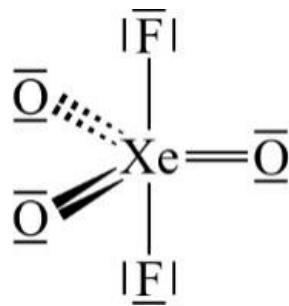
XeO_4



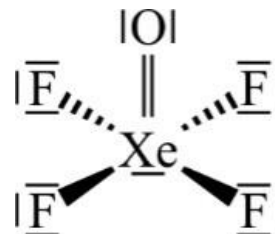
XeO_6^{4-}



XeF_2O



XeF_2O_3



XeF_4O

Vzácné plyny ako jednoduché látky

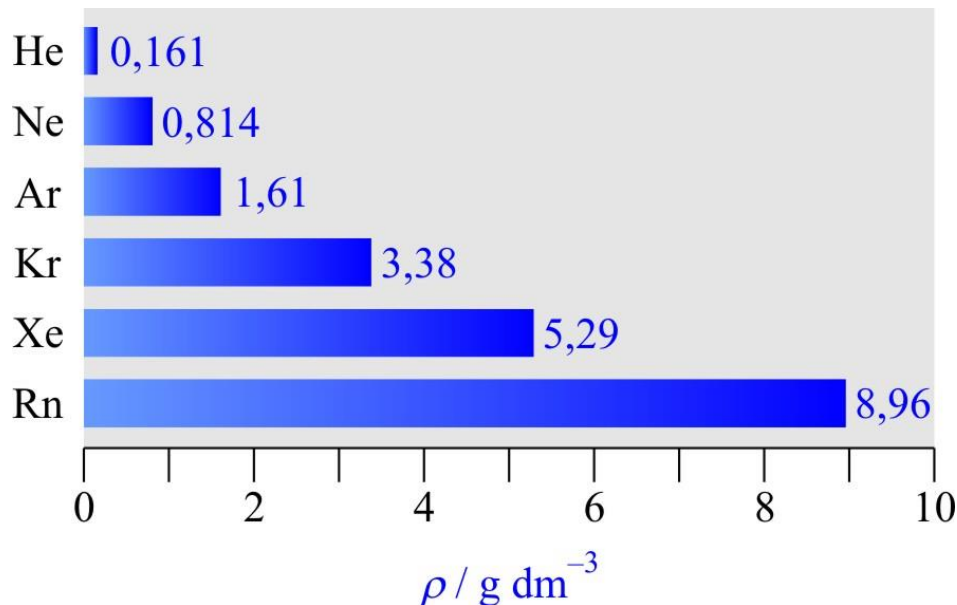
Vzácné plyny sú pri lab. tep. bezfarebné plyny, bez zápachu, nehoria. Všetky sa nachádzajú v atmosfére (najviac Ar – okolo 1 mól. %).

Veľmi nízke tep. top. a tep. varu $\Rightarrow$ v tuhom a kvap. stave sú viazané len veľmi slabými van der Waalsovými silami. S rastúcim počtom elektrónov (polarizov. atómov), sa tep. top. a tep. varu zvyšujú.

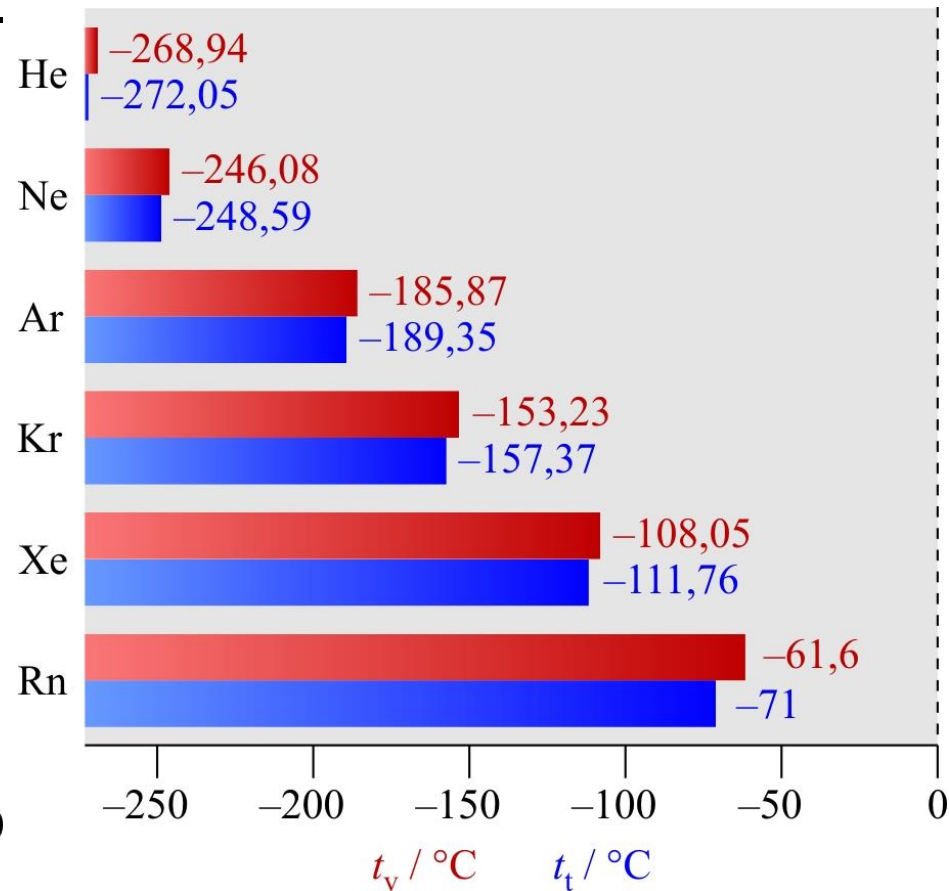
Výrazne zvyš. hustoty v skupine
spôsobuje vzrast mól. hmotnosti.

Vzduch má hustotu okolo $1,3 \text{ g dm}^{-3}$

$\Rightarrow$ He má extrémne nízku hustotu.



Obr. 2.5 Hustoty vz. plynov pri štand. podmienkach



Obr. 2.4 Teploty topenia a varu vz. plynov.

Jedinečné vlastnosti hélia

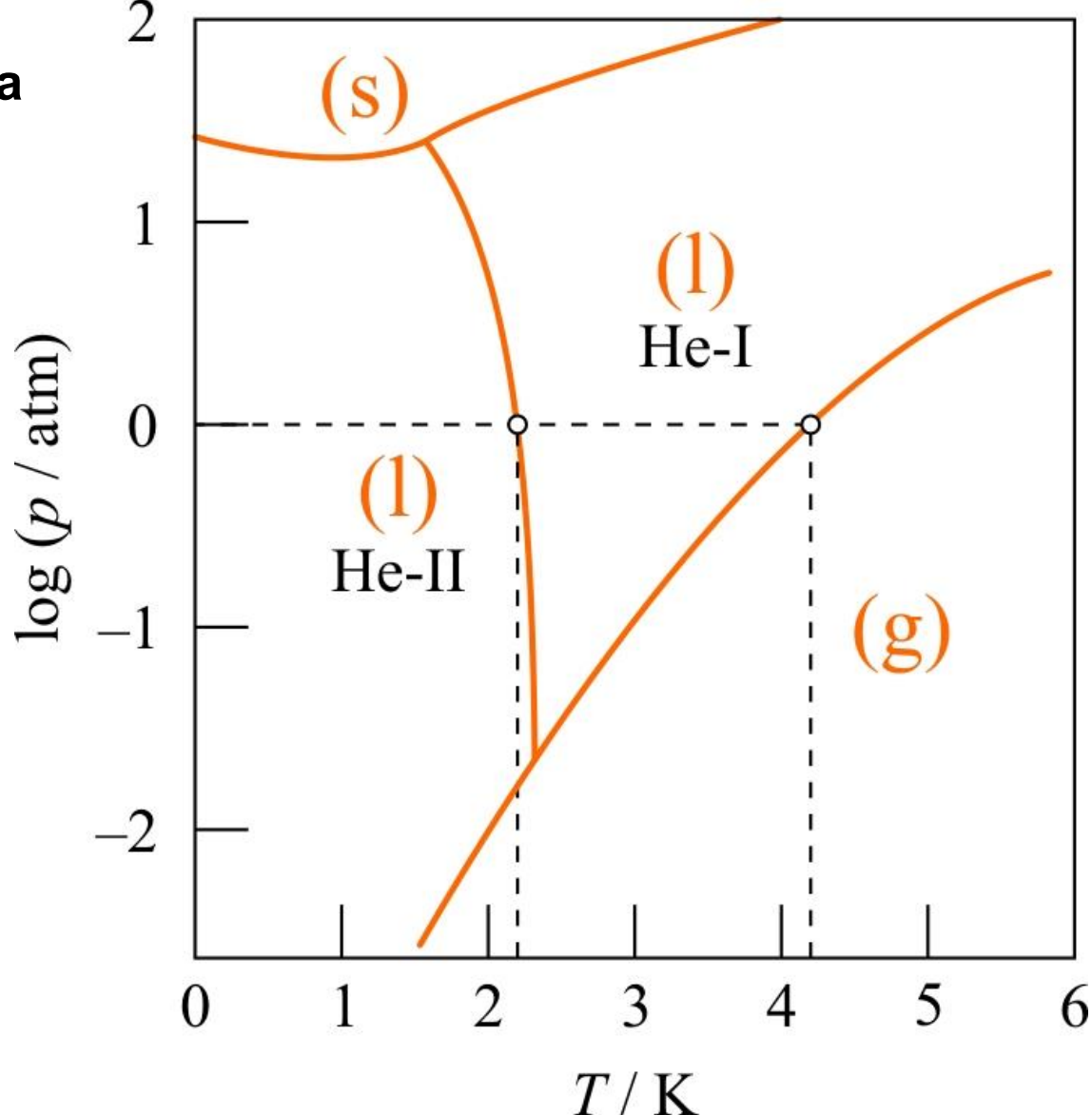
He je kvapalina len pri najnižších teplotách.

Pri 2 K a tlakoch niekoľko desiatok atm. dochádza k jeho tuhnutiu.

Pri 1 atm. He(g) kondenzuje pri 4,2 K za tvorby **He-I(l)**.

Pod 2,2 K sa vlastnosti He dramaticky líšia - **He II(l)**.

He II(l) je neuveriteľne dobrým vodičom tepla, oveľa lepším ako Ag. Jeho viskozita klesne takmer na nulu (stáva sa supratekuté) - “lezie po stenách” nádoby.



Obr. 2.6 Fázový diagram He vyjadruje existenciu dvoch kvap. fáz. Hélium II jestvuje pri nízkych teplotách a je supratekuté.

Výskyt, výroba a použitie vzácnych plynov

Tab. 2.2 Výskyt vzácnych plynov v suchej atmosfére.

Vzácný plyn	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Výskyt (mólové %)	0,00052	0,0015	0,93	0,00011	0,0000087	stopy

Veľký výskyt ^{40}Ar v prírode spôsobuje rádioaktívny rozpad ^{40}K .

Hélium – podz. náleziská zemného plynu (USA). He(g) sa používa na plnenie balónov. Kvapalné He sa používa na dosiahnutie teplôt blízkyh absolútnej nule. Mnohé prístroje využívajú supravodivý magnet na získanie mag. poľa s veľkou intenzitou, aj keď jav supravodivosti nastáva len pri extrémne nízkych teplotách.

Ostatné vzácne plyny (okrem He a Rn) sa získavajú ako vedľajšie produkty pri destilácii skvaplneného vzduchu.

Neon – emituje oranžovočervené svetlo (využitie v rekl. pútačoch). Prídavok Ar, Kr a Xe - rôzne farby v “neónových” svetlách. Využíva sa ako zdroj laserového svetla (He-Ne laser). Má lepšiu chlad. kapacitu (40-krát) ako He a je aj lacnejší.

Argón – vytvorenie inert. atm. pri príprave monokryštálov Si a Ge ako aj v metalur. procesoch (príprave kovov pri vysokých teplotách). Ar a He sa používajú aj ako inert. atmosféra pri zváraní. Ar sa používa v tepelných izolačných sklách.

Kryptón vzniká pri jadrovom štiepení – môžeme usudzovať na nukleárnu aktivitu. Xenón sa používa v lampách ako zdroj žiarenia.

Zlúčeniny vzácnych plynov

Nie sú známe žiadne zlúčeniny He, Ne a Ar s výnimkou klatrátov (napr. atómy He a Ne môžu byť uchytené v štruktúre fullerénu). U Kr je známa len jedna stabilná neutrálna molekula KrF_2 .

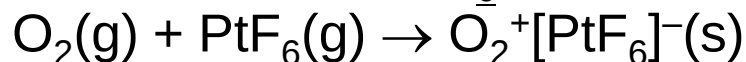
Xe je prvkom s najbohatšou chémiou, ktorý vytvára viacero zlúčenín s F a O. Navyše boli pripravené aj zlúč. s väzbami Xe–N a Xe–C ako napr. $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Xe}$.

Stručná história zlúčenín vzácnych plynov

V roku 1924 nem. chemik A. von Antropoff: pretože vz. plyny majú 8 elektrónov vo val. vrstve, mali by tvoriť až 8 kovalentných väzieb. Neskôr, v roku 1933, L. Pauling predpovedal vzorce možných fluoridov a oxidov vzácnych plynov.

D. Yost a A. Kaye – pokusy o prípravu fluoridov Xe. Svoje pokusy vyhodnotili ako neúspešné, aj keď neskôr sa našli dôkazy o opaku. Vznik mýtusu o inertnosti vzácnych plynov. Za dôvod sa považoval “plný oktet”, aj keď mnoho zlúčenín, včítane nekovov 3. a vyšších periód, porušujú toto pravidlo. Táto dogma bola akceptovaná až do vzostupu záujmu o anorg. chémiu po roku 1960.

N. Bartlett v roku 1962 pracoval so zlúč. PtF_6 , ktorá je silné oxid. činidlo:



1. ionizačné energie Xe (1170 kJ mol^{-1}) a O_2 (1177 kJ mol^{-1}) sú skoro rovnaké.

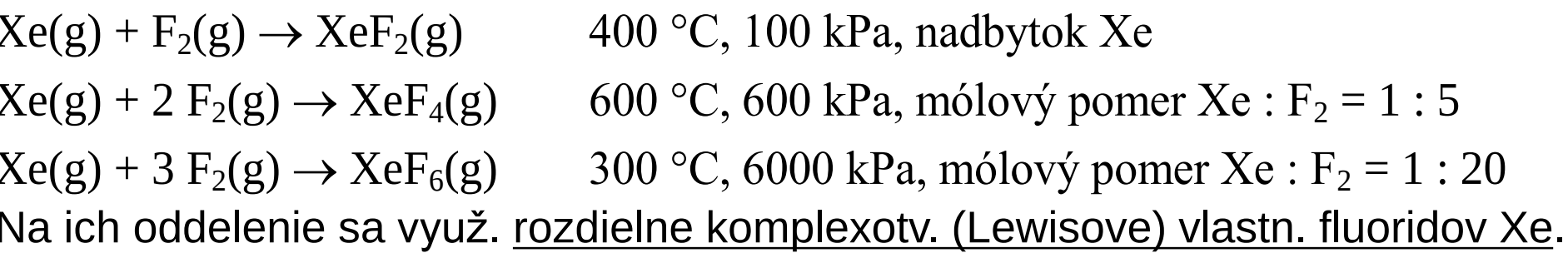
Podobne aj:
$$\text{Xe}(\text{g}) + \text{PtF}_6(\text{g}) \rightarrow \text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^- (\text{s})$$

v súčasnosti sa predpokladá, že ide o zmes zlúčenín, ktoré obsahujú XeF^+ .

V tej istej dobe ako Bartlett, pracoval v Nemecku R. Hoppe s entalpickými cyklami. Účinkom elektr. náboja na zmes Xe a F₂ bol schopný pripraviť XeF₂. Ešte v roku 1962 sa podarilo reakciou Xe a F₂ pri teplote 400 °C a tlaku 6 atm pripraviť fluorid xenóničitý XeF₄.

Fluoridy xenónu

Xenón tvorí tri biele tuhé fluoridy XeF₂, XeF₄ a XeF₆



Vzhľadom na záporné hodnoty štand. tvornej entalpie $\Delta_f H^\circ$, ako aj fakt, že v reakciách dochádza k úbytku lát. množ. plyn. látok, sú záporné aj hodnoty $\Delta_f G^\circ$, a teda fluoridy Xe sú termodynamicky stabilné zlúčeniny.

Tab. 2.3 Niektoré vlastnosti XeF₂, XeF₄ a XeF₆.

Vlastnosť	XeF ₂	XeF ₄	XeF ₆
teplota topenia, t_t / °C	140	117	49
$\Delta_f H^\circ(\text{s}, 298 \text{ K})$ / kJ mol ⁻¹	-163	-277	-338

Klesajúce tep. top. od XeF₂ po XeF₆ zodpovedajú klesajúcemu polárnemu charakteru väzieb so stúpajúcim oxidačným stavom atómu Xe.

Fluoridy Xe sú izoelektrónové so známymi polyhalogenidovými aniónmi.

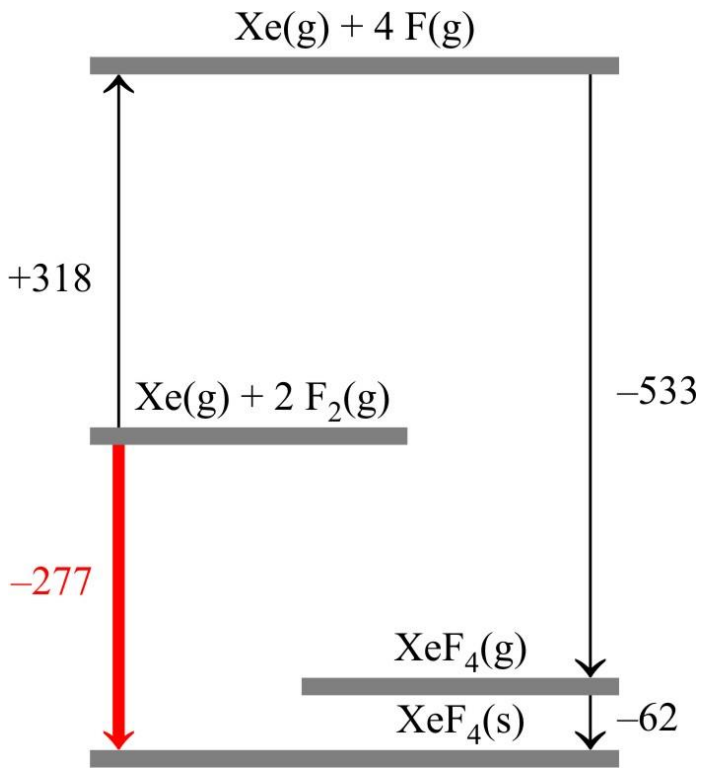
Tab. 2.4 Izelektrónové halogenidy xenónu a polyhalogenidové anióny jódu.

Halogenid xenónu	Počet elektrónových párov stredového atómu	Polyhalogenidové anióny jódu
XeF ₂	5	IF ₂ ⁻
XeF ₄	6	IF ₄ ⁻
XeF ₆	7	IF ₆ ⁻

Čo je radiacou silou pre tvorbu fluoridov Xe?
Z rovnice tvorby XeF₄ vyplýva, že zmena entropie je záporná:
$$\text{Xe(g)} + 2 \text{F}_2\text{(g)} \rightarrow \text{XeF}_4\text{(s)}$$

Záporná Gibbsova energia XeF₄ musí vyplývať zo zápornej zmeny entalpie (exotermická reakcia).

Obr. 2.7 Grafické znázornenie zmeny entalpie (kJ mol⁻¹) tvorby XeF₄(s) z prvkov.



Oxidy xenónu

Xe tvorí dva bežné oxidy: XeO_3 a XeO_4 . V zlúčeninách obsahujúcich O majú zvyčajne prvky vyššie oxidačné číslo, ako je to v prípade zlúčenín s F.

Oxid xenónový XeO_3

XeO_3 sa pripravuje sa hydrolýzou XeF_6 .

XeO_3 reaguje so zriedenou zásadou za tvorby HXeO_4^- :



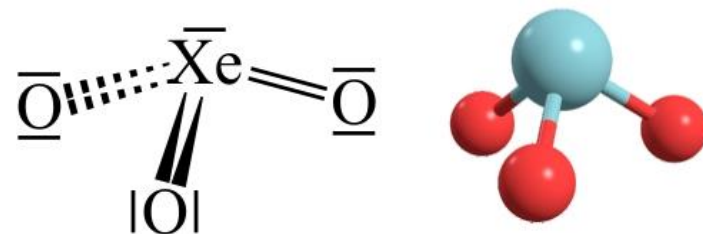
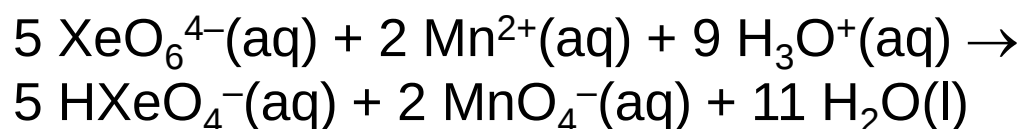
HXeO_4^- disproportionuje:



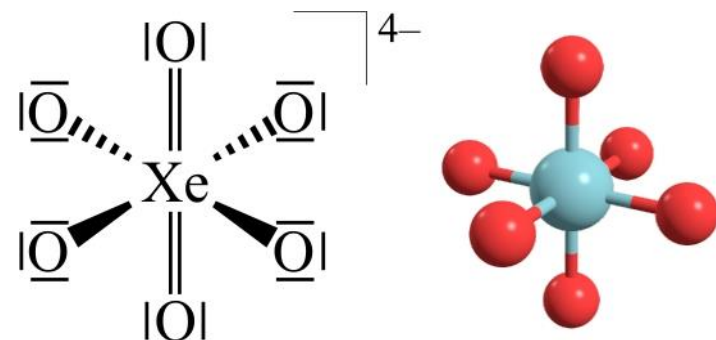
Anión XeO_6^{4-} je izoelektrónový s IO_6^{5-} .

Soli alk. kovov (M_4XeO_6) a kovov alk. zemín (M_2XeO_6) tvoria bezf. kryšt. látky.

Xenoničelany(4-) patria medzi najsilnejšie známe oxidačné činidlá:



Obr. 2.10 Elektrónový štruktúrny vzorec a tvar XeO_3 .



Obr. 2.11 Elektrónový štruktúrny vzorec a tvar XeO_6^{4-} .

Oxid xenóničitý XeO_4

Príprava XeO_4 : $\text{Ba}_2\text{XeO}_6(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{konc}) \rightarrow 2 \text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{XeO}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

“xenónový deficit”, tab. 2.2)

Je možné, že XeO_4 jestvuje v hĺbkach Zeme. Geochemici a chemici atmosféry hľadajú vysvetlenie pre nízku hladinu Xe v atmosfére.

Bolo konštatované, že určité množstvo Xe vzniknutého rádioakt. rozkladom v hĺbkach Zeme, namiesto difúzie na povrch, nahrádza tetraedricky viazaný Si v kremičitanových štruktúrach pri extrém. teplotách a tlakoch.

