

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.

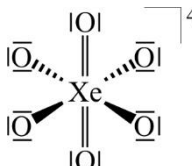
Tab. 2.1 Atómové vlastnosti vzácnych plynov.

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	

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

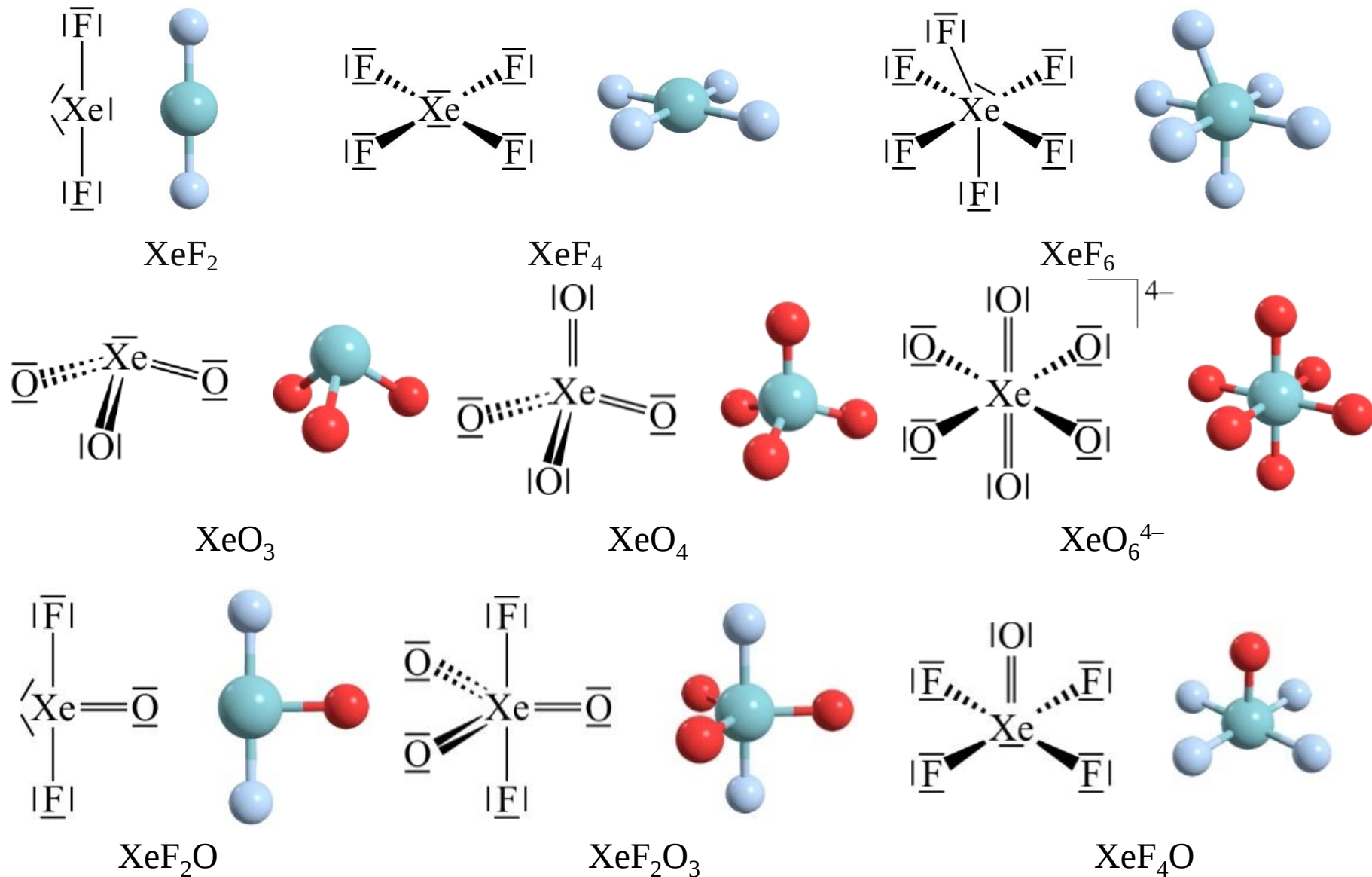
V prípade ťažších atómov vz. plynov spôsobuje rastúci atóm. polomer výrazný pokles ion. energie $\Rightarrow$ tieto sa podobajú ion. energii atómov halogénov a kyslíka (napr. $I_1(\text{Cl}) = 1251 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $I_1(\text{O}) = 1313 \text{ kJ mol}^{-1}$). Dá očakávať tvorbu zlúčenín Kr, Xe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



 molekúl fluoridov, fluorid-oxidov a oxidov xenónu (obr. 2.3) opisujú
metóda VSEPR a teória MO.

Obr. 2.3 Elektrónové štruktúrne vzorce molekulových zlúčenín xenónu



Príklad 2.2 Existencia katiónu dixenónu(1+)

Bola potvrdená existencia svetlozeleného katiónu dixenónu(1+), Xe_2^+ .
Vypočítajte väzbový poriadok pre tento ión.

Odpoved':

Väzbový poriadok je 0,5.

Príklad 2.3 Tvary častíc vzácnych plynov

Ktoré z nasledujúcich tvrdení o tvare častíc je nesprávne?

- a) $[\text{XeF}_5]^-$, pentagonálne planárny
- b) XeO_3 , trigonalne planárny
- c) XeF_4 , štvorcovo planárny
- d) $[\text{XeF}_3]^+$, tvar T

Odpoved':

Nesprávne je b).

Vzácne plyny ako jednoduché látky

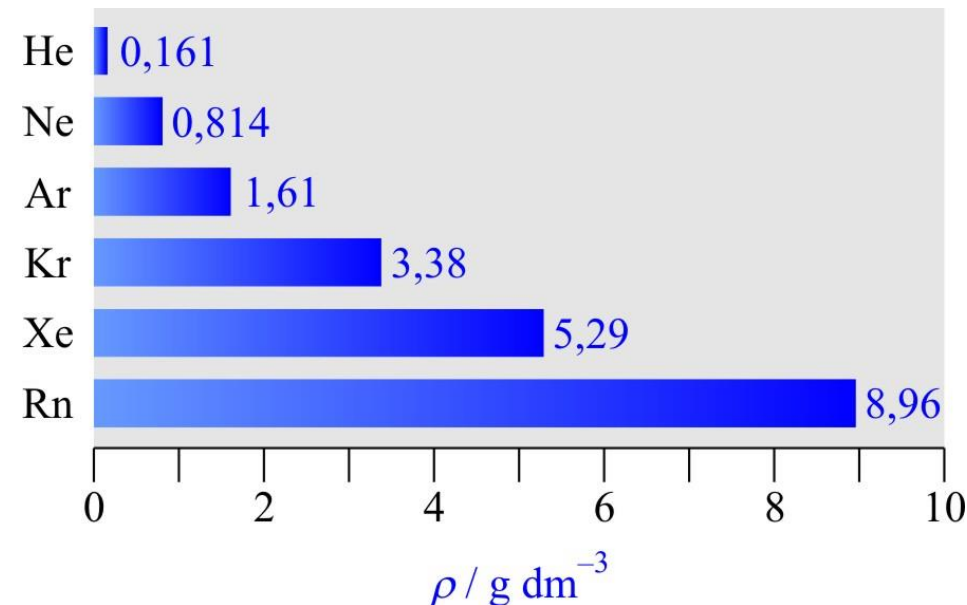
Vzácne plyny sú pri lab. tep. bezfarebné plyny, bez zápachu, nehoria. Všetky sa nachádzajú v atmosfére (najviac Ar – okolo 1 mól. %).

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.

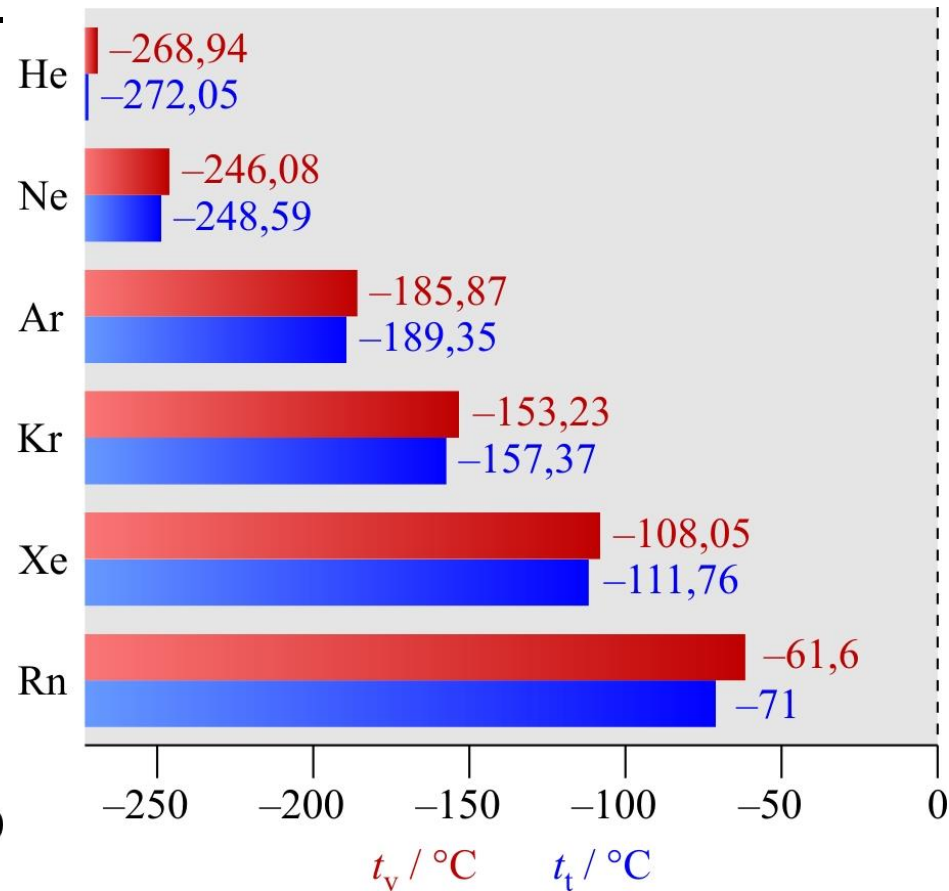
Výrazne zvyš. hustoty v skupine
spôsobuje vzrast mól. hmotnosti.

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

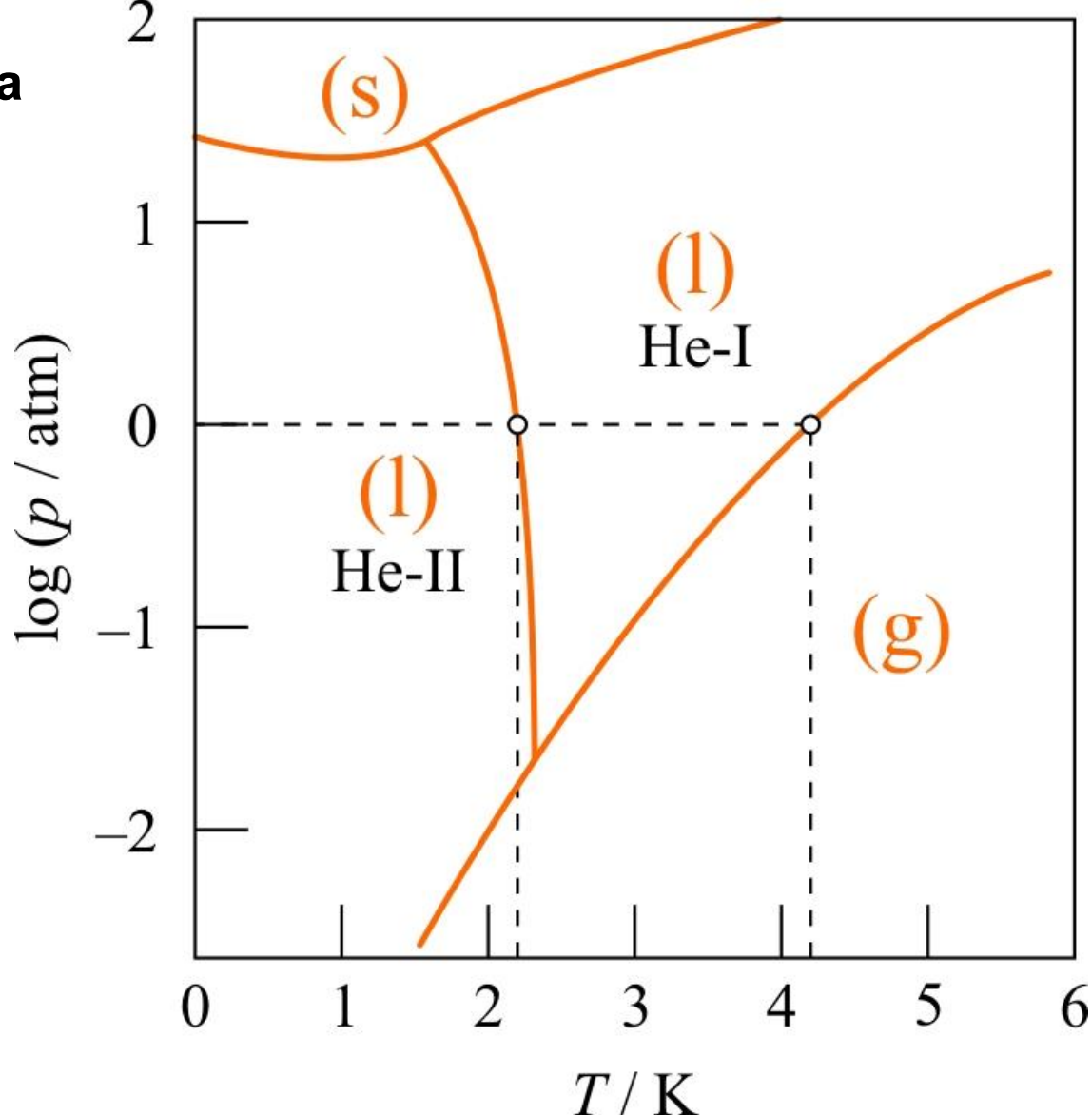
He je kvapalina len pri najnižších teplotách.

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 (vyžitie 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 zvaraní. 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.

Príklad 2.9 Využitie a zdravotné riziká radónu

Stručne diskutujte využitie a zdravotné riziká radónu.

Odpoved':

Polčas rozpadu najstabilnejšieho izotopu ^{222}Rn je 3,825 dňa. Využíva sa na liečbu lokalizovaných rakovinových nádorov. Má polčas rozpadu dostatočne dlhý na to, aby mohol predstavovať zdravotné riziko. Radiácia, ktorá sa uvoľňuje pri jeho rozklade predstavuje zdravotné riziko.

Izotop ^{222}Rn sa uvoľňuje pri rozklade izotopu uránu ^{238}U . Tento proces nepretržite prebieha v horninách a skalách a takto vzniknutý Rn uniká do atmosféry. Niekedy je prítomný vo vnútri budov v trhlinách a pivničných priestoroch. Radiácia, ktorá sa uvoľňuje pri jeho rozklade predstavuje zdravotné riziko.

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 .

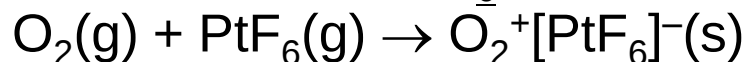
Xe je prvkom s najbohatšou chémiou, ktorý vytvára viacero zlúčenín s F a O. Navyše boli pripravené aj zlúč. s väzbami Xe–N a Xe–C ako napr. $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Xe}$.

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.

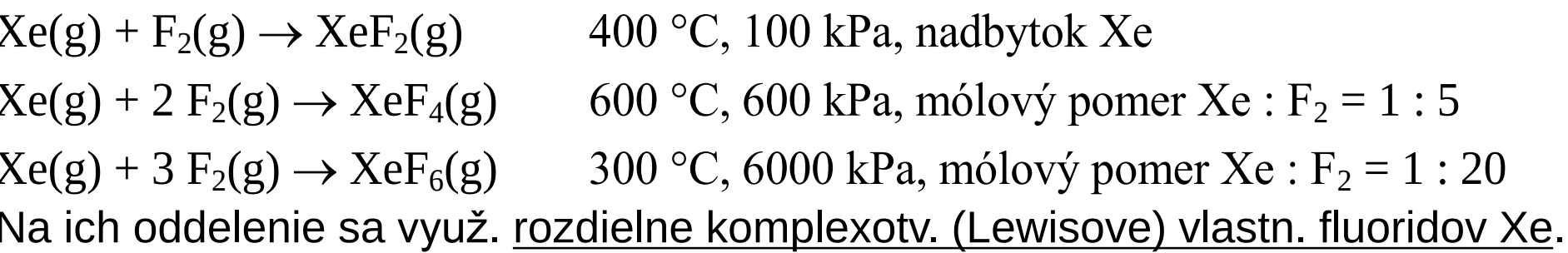
Podobne aj:
$$\text{Xe}(\text{g}) + \text{PtF}_6(\text{g}) \rightarrow \text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^- (\text{s})$$

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.

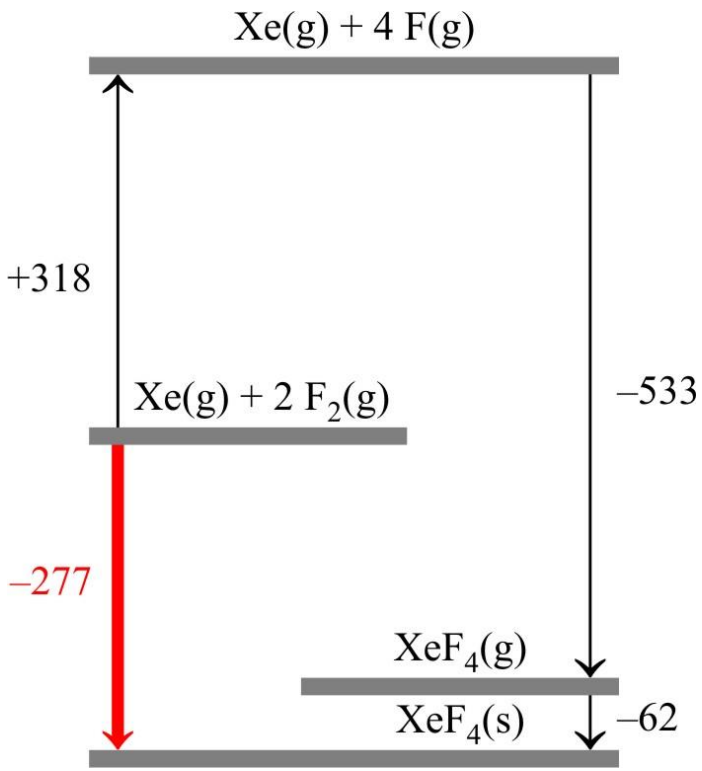
Tab. 2.4 Izelektrónové halogenidy xenónu a polyhalogenidové anióny jódu.

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 riadiacou 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).

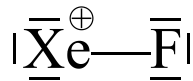
Obr. 2.7 Grafické znázornenie zmeny entalpie (kJ mol⁻¹) tvorby XeF₄(s) z prvkov.



Príklad 2.11 Elektrónový štruktúrny vzorec katiónu XeF⁺

Bartlettova zlúčenina obsahuje ión XeF⁺. Napíšte elektr. štr. vzorec tohto iónu. Ktorá interhalogenidová zlúčenina je izoelektrónová s týmto iónom?

Odpoveď:



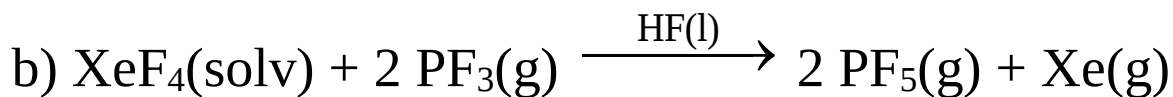
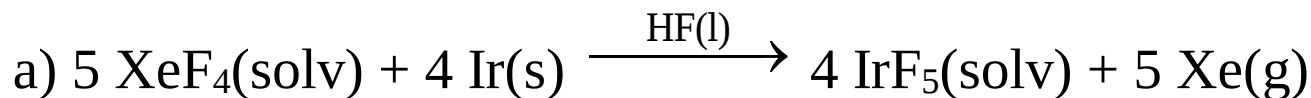
Ión je izoelektrónový s molekulou IF, jeho existenciu môžeme očakávať.

Príklad 2.25 Reakcie fluoridu xenóničitého v kvapalnom fluorovodíku

Napíšte chemické rovnice v kvap. fluorovodíku pre nasledujúce chemické deje:

- a) fluoridu xenóničitého s irídiom,
- b) fluoridu xenóničitého s fluoridom fosforitým.

Odpoveď:

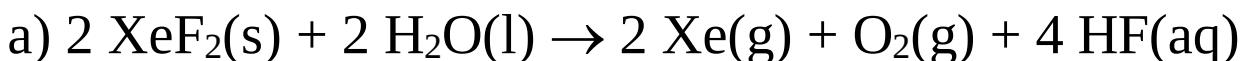


Príklad 2.26 Rovnice chemických reakcií

Napíšte chemické rovnice pre nasledujúce chemické reakcie:

- a) fluoridu xenónatého s vodou;

Odpoveď:



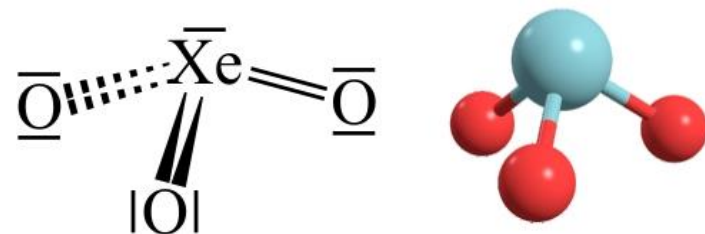
Oxidy xenónu

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^- :



Obr. 2.10 Elektrónový štruktúrny vzorec a tvar XeO_3 .

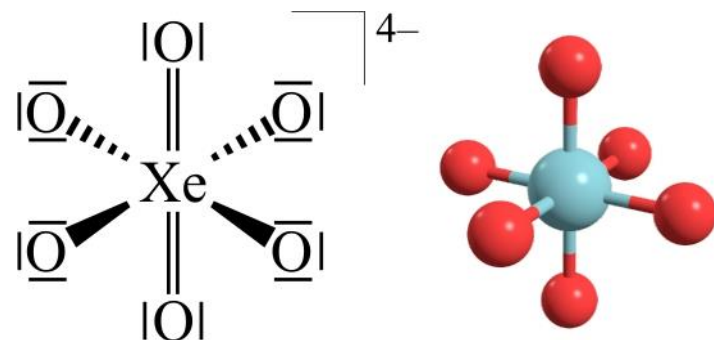
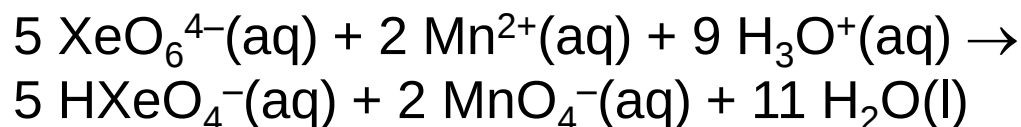
HXeO_4^- disproportionuje:



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

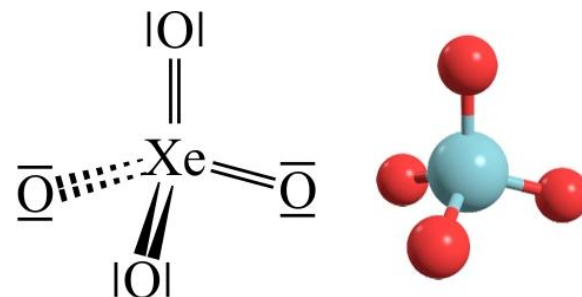
Oxid xenóničitý XeO_4

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.



Príklad 2.20 Rozvoj chémie zlúčenín xenónu

Chémia zlúčenín xenónu sa neustále rozvíja. Ktoré z nasledujúcich tvrdení je nesprávne?

- a) Zlúčeniny obsahujúce väzby Xe–C sú známe,
- b) bola dokázaná existencia katiónu Xe_2^+ ,
- c) stabilné halogenidy xenónu sú známe pre F, Cl a Br,
- d) bola dokázaná tvorba väzby Xe–N v zlúčeninách.

Odpoved': Nesprávne je c).