

Inovace studia molekulární a buněčné biologie reg. č. CZ.1.07/2.2.00/07.0354

Investice do rozvoje vzdělávání



INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Předmět: LRR/CHPB1/Chemie pro biology 1

Investice do rozvoje vzdělávání



INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Vzácné plyny, vodík, halogeny

Investice do rozvoje vzdělávání

Mgr. Karel Doležal Dr.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Cíl přednášky: seznámit posluchače s chemií vzácných plynů, vodíku a halogenů

Klíčová slova: Vzácné plyny, vodík, halogeny

Investice do rozvoje vzdělávání



INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

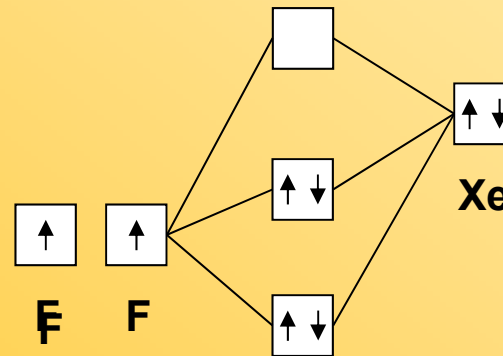
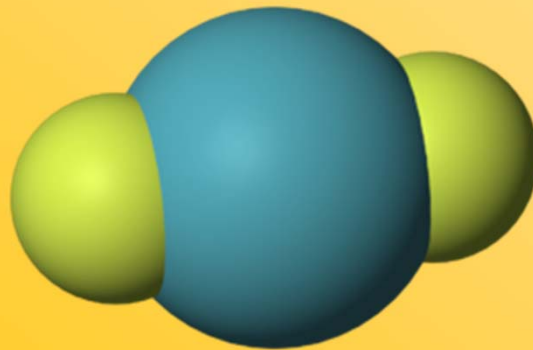
Vzácné plyny

- helium, neon, argon, krypton, xenon, radon (radioaktivní, záření α)
- Elektronová konfigurace vnější sféry $1s^2$ (He) resp. $ns^2 np^6$ – valenční sféra plně obsazena. Plynné látky, bez barvy a zápachu. Energetické hladiny valenčních elektronů hluboko v potenciálové jámě, velmi vysoké hodnoty ionizačních energií, chem. reaktivita velmi malá.
- Získávání a výroba – frakční destilace zkapalněného vzduchu nebo zemního plynu (He), Helium z podzemních vývěrů, radon rozpadem radnatých solí a oddestilování.
- Využití – osvětlovací technika, He – plnění
 - balonů a vzducholodí (nevýbušné), nosný plyn
 - v chromatografii a MS, inertní atmosféra, kryogenní techniky (mimořádně nízká teplota varu, supravodivost – nulový odpor, supratekutost – nulová viskozita). Rn využití v radioterapii, avšak dlouhodobá expozice = zdravotní rizika.



Sloučeniny

- Do nedávna pouze nevazebné sloučeniny – klatráty
- 1962 Neil Bartlett reakci xenonu s fluoridem platinovým (extrémní oxidační schopnosti) → XePtF6
- V témže roce $\text{Xe} + \text{F}_2 \rightarrow \text{XeF}_2$ fluorid xenonový (využití – leptání integrovaných obvodů). Vazba (dle teorie MO) třístředová čtyřelektronová, podílejí se elektrony v orbitalech $5p_x^2$ xenonu a $2p_x^1$ fluoru. Vazba mezi třemi atomy, lineární kombinace AO vede ke třem MO, vazebnému, protivazebnému a nevazebnému (řád vazby 1).



- Známy také XeF_4 a XeF_6 . Fluorační činidla $2\text{Hg} + \text{XeF}_4 \rightarrow \text{Xe} + 2\text{HgF}_2$
- Hydrolýza fluoridů → oxidy, explozivní.

Investice do rozvoje vzdělávání

Vodík

- Prvním členem přirozené řady prvků. Atomové jádro tvoří 1 proton – protium, 1 proton a 1 neutron – deuterium nebo – 1 proton a 2 neutrony – tritium.
- Elektronová konfigurace $1s^1$ – příbuzný alkalickým kovům ale i halogenům (1 elektron chybí do konfigurace vzácného plynu) – výlučné chemické vlastnosti
- Způsob vazby – nejběžnější kovalentní vazba typu σ – orbital $1s$ atomu vodíku se překryje s vazebným orbitalem atomu partnera, majícím vhodnou symetrii. Vazebný orbital obsazen el. párem, protivazebný neobsazen – vazby H-H, H-F, H-C

Polarita vazby – podle rozdílu elektronegativit. Když $X_H \gg X_A$ (A = alk. kovy nebo kovy alk. zemin), vzniká hydridový anion a iontová vazba. Opačný případ nenastává, vazba s fluorem kovalentní, i když polární. Vytvoření parciálního kladného náboje δ^+ → vznik vodíkového můstku.

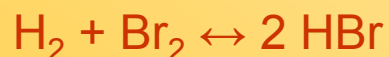
Investice do rozvoje vzdělávání



Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Chemické vlastnosti

Elementární vodík – reaktivní látka, tvoří sloučeniny se všemi prvky vyjma vzácných plynů (Za normální teploty ale H_2 poměrně stabilní, reaguje pouze s F_2). Lehké halogeny reagují bouřlivě



Elementární vodík redukční činidlo: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ využití - výroba kovů $WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$

V org. chemii – hydrogenace $H_2C=CH_2 + H_2 \rightarrow H_3C-CH_3$, průmyslová výroba metanolu $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$

Oxidačně se chová při reakcích s alk. kovy nebo kovy alk. zemin, vznikají hydridy $2 Na + H_2 \rightarrow 2 NaH$ $Ca + H_2 \rightarrow CaH_2$

Investice do rozvoje vzdělávání



Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Výroba

Laboratorní příprava:

a) reakce elektropozitivních kovů s vodou



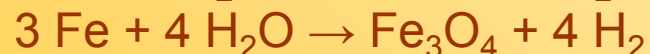
b) reakcí zředěných kyselin nebo alk. hydroxidů s neušlechtilými kovy:



c) hydrolýzou hydridů kovů: $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2$

d) elektrolýzou okyselené vody s platinovými elektrodami (katoda – H_2 , anoda – O_2)

e) reakcí elektropozitivních kovů s vodou nebo dalších neušlechtilých kovů s vodní parou: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$



Investice do rozvoje vzdělávání



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Průmyslová výroba

- reakcí vodní páry s koksem nebo methanem:
- $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ (vodní plyn, $t = 1000^\circ\text{C}$)
- $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ ($t = 1100^\circ\text{C}$)
- termickým rozkladem methanu (zemního plynu) při 1000°C .
- $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$

Výskyt

Vodík bezbarvý lehký plyn, bez chuti a zápachu. Hořlavý, namodralý plamenem.

14,38krát lehčí než vzduch.

Nejrozšířenější prvek ve vesmíru a třetí nejrozšířenější prvek na Zemi.

Volný i vázaný ve sloučeninách.

Volný vodík se nalézá např. v plynném obalu hvězd.

Na Zemi se volný vodík za běžných podmínek nevyskytuje, v zemské atmosféře

pouze ve vyšších vrstvách (Elementární vodík je však jednou z podstatných

složek zemního plynu, vyskytuje se i v ložiscích uhlí).

Největší množství vodíku je ve vodě.

Významný biogenní prvek.

Sloučeniny vodíku – binární a komplexní hydridy

- Iontové hydridy - V krystal mřížce M^+ a H^- . Vznik – přímá syntéza z prvků – vodíku a alk. kovů nebo kovů alk. zemin.

Prudce reagují s vodou $CaH_2 + 2 H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2 H_2$ (některé na vlhkém vzduchu hoří). LiH a CaH_2 silná redukční činidla

- Kovové hydridy – sloučeniny s přechod. kovy – netěkavé, vodivé nebo polovodivé. Vodík obsazuje mezery v mřížce kovu (tyto hydridy vlastně tuhé roztoky (slitiny) kovu a vodíku) nebo tvoří mřížku vlastní). Stechiometrické složení proměnlivé – rozpouští další vodík. Použití – katalýza.

- Polymerní hydridy – přechodný iontově-kovalentní charakter – zejména bor, uhlík, křemík (Ga, Be, Mg). Většinou tuhé látky, kde stupeň polymerace nízký – kapaliny nebo plyny.

- Kovalentní hydridy – hydridy prvků IV.A – VII.A podskupiny, vodík v ox. stupni +I, plynné nebo těkavé, u nejpolárnějších (HF, H_2O) těkavost snižována vodík. můstky. Mnohé značný průmyslový význam (H_2O , H_2O_2 , H_2S , HCl)

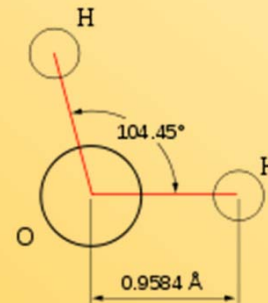
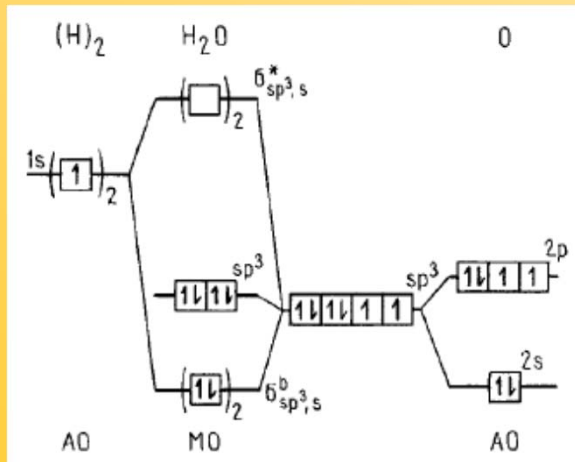
- Hydridové komplexy- formálně H^- koordinované na atomy kovů, vazba ale spíše (kovalentní) polární charakter. Stálé, rozpustné v org. rozpouštědlech – významná silná redukční činidla $Li[AlH_4]$, $Na[BH_4]$ S vodou reagují bouřlivě: $4H_2O + [BH_4]^- \rightarrow 4H_2 + M(OH)_3 + OH^-$

Komplexy přechodných kovů – významné katalytické účinky

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Voda

- Lomená molekula, úhel vazby $104,5^\circ$, délka 96 pm.
- vysvětlení – hybridizace sp^3 na kyslíku, dva ze 4 vzniklých
- HAO překryv s $1s$ vodíku



Značné mezimolekulové síly, hlavně vodíkové můstky. Přednost geometrická uskupení kde vodík. můstků max. počet. Led nejběžnější struktura hexagonální. Kapalná – v průměru sedmičlenné asociáty.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Chemické vlastnosti

Stálá, ox.-red. Vlastnosti nevýrazné, pouze silná ox. činidla redukuje vodu na vodík $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$, $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$

Oxidace na elementární kyslík vyjímečně $2\text{H}_2\text{O} + \text{F}_2 \rightarrow 4\text{HF} + \text{O}_2$

Výrazné acidobazické vlastnosti – autoionizace



$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ může naopak proton uvolňovat, oba děje vratné



Voda v přírodě – vždy obsahuje rozpuštěné i heterogenně rozptýlené anorg. a org. látky p přírodních materiálů i v důsledku činnosti člověka.

Tvrdost vody – obsah rozpuštěných nerostů – obsah vápenatých a hořečnatých solí (suma v mmol/l). Starší německé stupně - jeden stupeň odpovídá 10 mg CaO/litr nebo 7,2 mg MgO/litr. (velmi měkká voda - do 4° rozpuštěných látek, měkká voda - 4°-8°, středně tvrdá voda - 8°-18°, tvrdá voda - víc jak 18°-25°, velmi tvrdá voda - víc jak 25°). Trvalá nebo přechodná (hydrogenuhličitan vápenatý) – varem vzniká uhličitan – vodní kámen.

Těžká voda – (D₂O, oxid deuteria) moderátor (zpomalování neutronů) v jaderných reaktorech

Investice do rozvoje vzdělávání



Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Halogeny

- F, Cl, Br, I, At. Chemické vlastnosti podobné, jen F extrémně elektronegativní. ns^2np^5 – stabilizace: 1. přijetí jednoho elektronu, atom halogenu nabývá ox. stav -1 2. Zmenšení elektronové hustoty a dosažení kladného ox. stavu. (elektron. konfigurace formální –přesnější překryv AO a rozmístění elektronů do vytvořených MO)
- Oxidační stav -1 – charakter vazby – rozhodující vliv rozdíl elektronegativit zúčastněných atomů. Malý = kovalentní charakter vazby s malou polaritou. Příklad: halogenidy nekovů (SF_6 , CCl_4), halogenidy a halogenokomplexy nepříliš pozitivních kovů ($[HgI_4]^{2-}$, $HgCl_2$), halogenovodíky. Větší = převážně iontový charakter – halogenidy elektropozitivních kovů. V obou případech zvyš. elektronové hustoty na halogenu. Sklon k vytváření takových vazeb největší u fluoru, tam -1 jedinou možností.

Investice do rozvoje vzdělávání



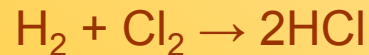
Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Binární sloučeniny

Halogenovodíky – sloučeniny s vodíkem, plynné, kovalentní vazby, nízkomolekulární charakter. HF bod varu 19,5 °C (HCl -85 °C) – protože silné intermolekulární vodíkové můstky. Příprava – vytěsnění z halogenidů roztoky silných minerálních kyselin



$\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HF} + \text{CaSO}_4$ (ocelová nebo olověná aparatura). Dále syntézou z prvků - spalováním vodíku v chloru:



redukce elementárních halogenů sulfanem: $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{HI} + \text{S}$

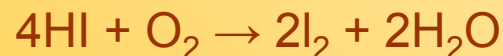
termický rozklad hydrogenfluoridů: $\text{KHF}_2 \rightarrow \text{KF} + \text{HF}$ (surovina pro výrobu org. sloučenin, leptání skla).

Silné kyseliny, nejslabší HF. **V praxi se používají vodné roztoky** (kys. fluorovodíková atd.) Směs kys. chlorovodíkové a dusičné (3:1) - lučavka královská. Rozpouští i Au, Pt - kombinace velmi silných ox. vlastností kys. dusičné a komplexotvorných vlastností chloridového iontu, který vytváří stabilní komplexní ionty $[\text{AuCl}_4]^-$ a $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

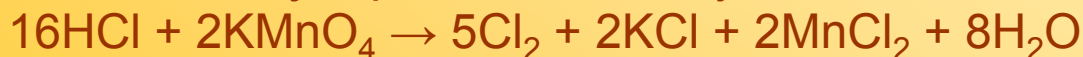
Na silná redukční činidla působí oxidačně:



Mohou se chovat též redukčně (kromě HF):



HCl jen při reakci se silným ox. činidlem:



Halogenidy - skutečné nebo hypotetické soli halogenovodíků

Iontové - sloučeniny halogenů s prvky s nízkou elektronegativitou (alk. kovy, kovy alk. zemin); v roztocích nebo taveninách vedou

elektrický proud; vysoká teplota tání a varu. NaCl, KBr.

NaCl nezbytnou složkou potravy, je obsažen v krvi i krevní plasmě. Jeho přebytek působí nepříznivě na kardiovaskulární systém, zvyšuje riziko infarktu.



Kovalentní sloučeniny halogenů s nekovy a polokovy; kovalentní vazby; těkavé; často plynné nebo kapalné. PCl_5

Polymerní halogenidy – s ušlechtilějšími kovy. Atomy halogenů můstkové, tvoří řetězce či vrstvy.

Příprava: přímou syntézou prvků ($2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$), reakcí halogenovodíkových kyselin s neušlechtilými kovy, hydroxidy a oxidy kovů ($\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$; $\text{KOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$), srážecí reakce - příprava málo rozpustných halogenidů: $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{AgCl}$, redukční halogenace: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{CO}$, dehydratace hydrátů atd.

Chování k vodě: halogenidy elektropozitivních prvků se ve vodě **rozpouštějí** (NaCl) a **disociují**, jiné se **hydrolyzují**

($\text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{HCl}$), některé se s vodou nemísí a **nereagují** (CCl_4 , minerál kalomel Hg_2Cl_2 (chlorid rtuťný) projímadlo, anal. chemie, AgCl fotografie)

Oxidačně redukční vlastnosti rozmanité – závisí na stabilitě ox. stavu elektropozitivního prvku

Polyhalogenidy $\text{I}^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{I}_3^-$ (lineární) $\rightarrow \dots \text{I}_9^-$ (lomená struktura), možné také $\text{Br}^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{BrI}_2^-$

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Chemická příbuznost → schopnost tvořit sloučeniny mezi sebou – interhalogenidy YZ , YZ_3 , YZ_5 , YZ_7 (Z nejčastěji fluor). Vazby kovalentní polární, těkavé, žluté až hnědočervené. Značně reaktivní – halogenační činidla: $2V + 6ICl \rightarrow 2VCl_3 + 3I_2$

Binární a ternární sloučeniny s kyslíkem:

OF_2 – (se zřetelem k elektronegativitám) fluorid kyslíku $O^{II}F^{-I}_2$ (nikoliv oxid fluorný $F^I_2O^{-II}$), světle žlutý plyn, stálý, silné ox. vlastnosti
 $2F_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaF + OF_2 + H_2O$, také vzniká přímou syntézou z prvků elektrickým výbojem

oxid chlorný Cl_2O hnědožlutý plyn, při zahřátí exploduje, příprava reakcí suchého chloru s suchým oxidem rtuťnatým při $0\text{ }^\circ\text{C}$:



reakcí s vodou poskytuje kyselinu chlornou:

$Cl_2O + H_2O \rightarrow 2HClO$, ta vzniká také reakcí chloru s vodou (viz. výše).

Užití - výroba chlornanů, bělení celulózy, chlorovaná rozpouštědla nestálá, větší význam chlornany, oxidační a dezinfekční činidla, (chlorové vápno $Ca(ClO)_2 \cdot CaCl_2 \cdot Ca(OH)_2 \cdot 2H_2O$) příprava zaváděním plynného chloru do roztoku hydroxidu sodného - disproportionace



I chlornany nestálé, disproportionují na chlorečnan a chlorid

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.

Investice do rozvoje vzdělávání

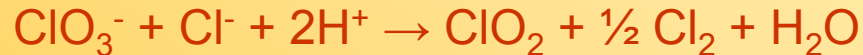


oxid chloričitý ClO_2 žlutý paramagnetický plyn (lomená molekula, jeden nepárový elektron) (dimér Cl_2O_4 - světle žlutá kapalina), silné oxidační vlastnosti. Užití - výroba papíru, bělení celulosy

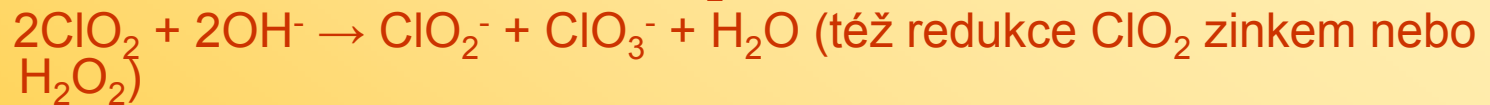
Příprava – např. reakce chlorečnanu stříbrného s chlorem



výroba - redukcí silně kyselého roztoku chlorečnanu chloridem:



použití – výroba **chloritanů** $(\text{ClO}_2)^-$ - oxidační a bělicí činidla



kyselina **chlorečná** (HClO_3) nestálá, silná kyselina, příprava:



chlorečnany – disproportionace chlornanů, relativně stálé ale **velmi** silná ox. činidla (defoliant (bavlník), herbicid Travex, ve směsi s org. látkami reagují explozivně). Mírné zahřívání $4\text{KClO}_3 \rightarrow 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$, při silném zahřátí (400°C), za katalýzy (MnO_2) (150°C): $2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$

oxid **chlorový** (Cl_2O_6) tmavočervená kapalina, snadno se rozkládá na ClO_2 a O_2 , hydrolyzou vzniká kyselina chlorečná a **chloristá**.

Kyselina **chloristá** – jedna z nejsilnějších anorg. kyselin. Velmi silné ox. činidlo, při nárazu vybuchuje, reaguje explozivně. Příprava (kupodivu) vytěsnění: $\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KHSO}_4 + 2\text{HClO}_4$ – oddestilovává se (posun rovnováhy, nebo $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{HClO}_4 + \text{BaCl}_2$ - vysráží se a odfiltruje.

chloristany – také silná ox. činidla (NH_4ClO_4 - oxidační činidlo pro raketové palivo, KClO_4 - hlavní složka pyrotechnických směsí pro ohňostroje). Příprava – termický rozklad chlorečnanů (viz. výše), nebo reakcí hydroxidů příp. oxidů s volnou kyselinou.

oxid **chloristý** Cl_2O_7 – příprava: dehydratace kys. chloristé
 $\text{HClO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_7 + 2\text{HPO}_3$ S vodou poskytuje HClO_4 , je jejím anhydridem.

Br_2O , BrO_2 , Br_3O_8 – nestálé. HBrO a HIO slabé kyseliny se silnými ox. účinky. Vznikají reakcí bromu resp. jódu s vodou (stejně jako chlor, disprop. reakce, viz. výše). Také bromnany a iodnany nestálé, působí oxidačně a snadno disproportionují
 $3\text{NaBrO} \rightarrow \text{NaBrO}_3 + 2\text{NaBr}$

oxid jodičný I_2O_5 - nejstálější oxid halogenů. Příprava - dehydratací kyseliny jodičné $2\text{HIO}_3 \rightarrow \text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$. Významná jeho reakce s oxidem uhelnatým:

$5\text{CO} + \text{I}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{I}_2 + 5\text{CO}_2$ (používá se pro stanovení nízkých koncentrací CO , např. v atmosféře)

kyselina jodičná HIO_3 Slabší kyselina, silné ox. činidlo. Příprava - oxidace jodu kys. dusičnou: $3\text{I}_2 + 10\text{HNO}_3 \rightarrow 6\text{HIO}_3 + 10\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$

Jodičnany – disproportionace jódu v roztocích hydroxidů.

Investice do rozvoje vzdělávání



Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.