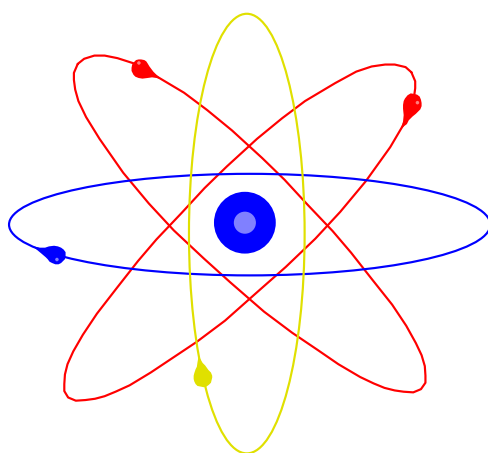


# **OBECNÁ A ANORGANICKÁ CHEMIE**

**2. díl**

**pro vyšší stupeň Gymnázia v Duchcově**

**JIŘÍ ROUBAL**



## II. ZÁKLADY ANORGANICKÉ CHEMIE.

### 7. Úvod do studia anorganické chemie.

Anorganická chemie studuje prvky a jejich sloučeniny s výjimkou naprosté většiny sloučenin uhlíku. Ty jsou předmětem zkoumání chemie organické.

Při studiu anorganické chemie je účelné nejprve se seznámit s vlastnostmi vodíku a kyslíku, neboť tyto prvky (zejména kyslík) jsou zastoupeny v naprosté většině anorganických sloučenin (přírodních i syntetických). Ostatní prvky PSP se zpravidla probírají po skupinách s důrazem na zvláště důležitý (z hlediska významu pro člověka) prvek skupiny.

Vzhledem k tomu, že v některých skupinách jsou zastoupeny pouze kovy, v jiných pouze nekovy a v některých nekovy i kovy a tyto dvě množiny prvků mají výrazně odlišné fyzikální i chemické vlastnosti, je didakticky užitečné studovat nekovy a kovy odděleně. Zpravidla se probírají nejprve nekovy a potom kovy.

**Nekovy (spolu s polokovy – prvky, které mají některé fyzikální vlastnosti kovů) tvoří poměrně malou množinu prvků PSP. Nekovy a polokovy jsou prvky s elektronegativitou > 2,0 (jedinou výjimku tvoří nekov křemík s elektronegativitou 1,7). Kovy jsou prvky s elektronegativitou < 1,9.** Hranice mezi nekovy (spolu s polokovy) a kovy vede v PSP zhruba po úhlopříčce B – At.

Pro poměrně značné množství poznatků o jednotlivých prvcích a jejich sloučeninách je nutné tyto poznatky systematicky utřídit a probírat v určité vhodné posloupnosti (podle určité osnovy). Doporučuji studium prvků, nebo skupin prvků podle následující osnovy:

1. Obecná charakteristika prvku nebo skupiny.
2. Výskyt v přírodě.
3. Příprava a výroba.
4. Fyzikální vlastnosti.
5. Chemické vlastnosti.
6. Použití.
7. Sloučeniny.

### 8. Vodík (Hydrogenium, ${}_1H$ ).

#### 8.1. Obecná charakteristika.

**Elektronová konfigurace atomu vodíku je  $1s^1$ .** Je to také jediné možné umístění elektronu v elektronovém obalu atomu vodíku.

Z elektronové konfigurace atomu vyplývají jeho vazebné schopnosti. **Atom vodíku je ve všech složitějších strukturních jednotkách pouze jednovazný,**

**Elektronegativita vodíku je 2,2.** Z toho vyplývá, že **ve sloučeninách s prvky s větší elektronegativitou (nekovy) má kladné oxidační číslo +I. Ve sloučeninách s prvky s menší elektronegativitou (kovy) má záporné oxidační číslo -I.** Tyto sloučeniny se nazývají **hydridy.** Častější a rozšířenější jsou sloučeniny vodíku s nekovy. **Hydridy tvoří pouze s alkalickými kovy a kovy alkalických zemin.**

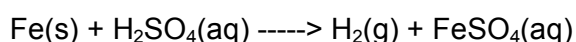
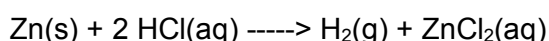
Podle elektronegativity druhého atomu jsou vazby vodíku nepolární nebo polární. Významná je schopnost vodíku tvořit vodíkové vazby mezi molekulami.

## 8.2. Výskyt v přírodě.

V přírodě se vodík vyskytuje volný i vázaný. Volný vodík je obsažen v podobě  $H_2$  v nepatrném množství v horních vrstvách atmosféry. Nejčastěji existuje jako nuklid  $^1_1H$ . Vzácné jsou nuklidy  $^2_1H$  (deuterium, D) a  $^3_1H$  (tritium, T). **Ve vesmíru je volný vodík nejrozšířenější prvek.** Vázaný vodík je na Zemi podstatně rozšířenější než volný. **Vázaný je hlavně ve vodě** (nejrozšířenější sloučenina na Zemi) **a v organických sloučeninách. Vodík je biogenní prvek.** (*bios* = řec. život, *gennaó* = řec. tvořit).

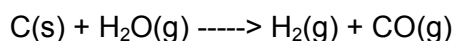
## 8.3. Příprava a výroba.

Laboratorně se vodík připravuje reakcí některých kovů s některými kyselinami, např.:

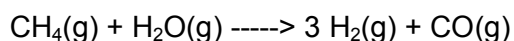


Příprava se zpravidla provádí (tak jako příprava většiny plyných látek v KIPPOVĚ přístroji).

**Průmyslově se vodík vyrábí např. reakcí vodní páry s rozžhaveným koksem:**



nebo ze zemního plynu:



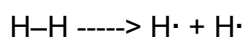
## 8.4. Fyzikální vlastnosti.

Volný vodík existuje v podobě dvouatomových molekul  $H_2$ . (tzv. molekulový vodík). **Molekulový vodík je bezbarvý plyn, bez chuti a bez zápachu. Je nerozpustný ve vodě. Má velmi nízké teploty tání a varu** (teplota tání  $-259,2\text{ }^\circ\text{C}$ , teplota varu  $-252,6\text{ }^\circ\text{C}$ ).

## 8.5. Chemické vlastnosti.

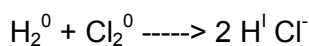
**Vodík se slučuje téměř se všemi prvky** s výjimkou vzácných plynů a některých d-prvků.

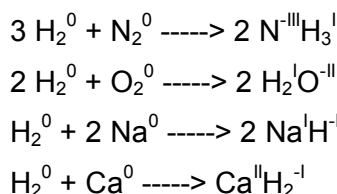
V průběhu chemické reakce se molekuly vodíku štěpí na atomy:



Vzniklé **atomy vodíku** (tzv. atomární vodík) **jsou mnohem reaktivnější než molekuly vodíku**, protože obsahují nespárovaný elektron. K rozštěpení molekul vodíku na atomy je zapotřebí energie. Proto **molekulový vodík reaguje s většinou prvků až za vyšší teploty, nebo za přítomnosti katalyzátoru.**

Reakcí vodíku vznikají dvouprvkové sloučeniny obecně zvané hydridy. (V užším slova smyslu a také z názvoslovného hlediska jsou však za hydridy považovány pouze sloučeniny, ve kterých vodík má oxidační číslo -I). Příklady reakcí vodíku:





Z uvedených příkladů vyplývá, že **všechny reakce vodíku s jinými prvky jsou redukční reakce. V reakcích s prvky s větší elektronegativitou (nekovy) působí vodík jako redukční činidlo. V reakcích s prvky s menší elektronegativitou (kovy – především alkalické kovy a kovy alkalických zemin) vodík vystupuje jako oxidační činidlo.**

## 8.6. Použití.

V chemickém průmyslu je vodík důležitou surovinou pro výrobu anorganických i organických sloučenin (např.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ , ztužování rostlinných olejů).

V metalurgickém průmyslu má použití jako redukční činidlo pro výrobu některých kovů (např. výroba  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Ti}$ ).

V laboratořích má vodík uplatnění jako redukční činidlo.

Dále se používá při svařování a řezání kovů. Zde se využívá jeho značně exotermická reakce s kyslíkem – hoření vodíku v kyslíku. Teplota kyslíkovodíkového plamene dosahuje až  $3.000\text{ }^\circ\text{C}$ .

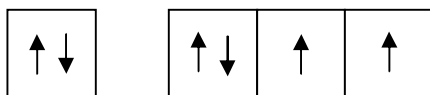
Kapalný vodík se používá jako paliva pro raketové motory.

Pro použití v laboratořích nebo ke svařování kovů se vodík dodává v ocelových tlakových lahvích (pod tlakem  $15\text{ MPa}$ ), které jsou označeny červeným pruhem.

## 9. Kyslík (Oxygenium, ${}_8\text{O}$ ).

### 9.1. Obecná charakteristika.

**Elektronová konfigurace valenčních orbitalů atomu kyslíku v základním stavu je  $2s^2 2p^4$ :**



Vzhledem k tomu, že ve druhé elektronové sféře již nejsou žádné další druhy orbitalů a nejbližší další prázdný orbital  $3s$  je energeticky příliš vzdálený, **je základní stav atomu kyslíku se dvěma nespárovanými elektrony jediný energeticky reálný. V základním stavu (a jediném možném) je atom kyslíku dvojevný.**

Atomy kyslíku mohou být ve sloučeninách buď v hybridním stavu  $sp^3$  (potom tvoří dvě vazby  $\sigma$ :  $-\text{O}-$ , např. v molekulách  $\text{H}_2\text{O}$  nebo  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), nebo v hybridním stavu  $sp^2$  (potom tvoří jednu vazbu  $\sigma$  a jednu vazbu  $\pi$ :  $\text{O}=\text{}$ , např. v molekulách  $\text{CO}$  nebo  $\text{CO}_2$ ).

Využitím jednoho volného elektronového páru jako dárce může atom kyslíku vytvořit koordinační chemickou vazbu typu  $\sigma$  (např. v oxoniovém kationtu). V těchto případech jsou atomy kyslíku trojevné a v hybridním stavu  $sp^3$ .

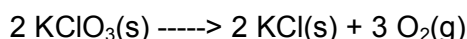
**Elektronegativita kyslíku je 3,5.** Kyslík je po fluoru druhý neelektronegativnější prvek. **Proto ve všech sloučeninách (s výjimkou sloučeniny s fluorem) má kyslík záporné oxidační číslo, nejčastěji -II ( peroxidech -I).** Chemické vazby, které kyslík tvoří, jsou iontové nebo polární.

## 9.2. Výskyt v přírodě.

V přírodě se kyslík vyskytuje volný i vázaný. Volný je součástí atmosféry (cca 20 %), kde se vyskytuje nejvíce v podobě dvouatomových molekul  $O_2$  (tzv. molekulární kyslík). Méně běžné jsou trojatomové molekuly  $O_3$  (ozón). Ozón se nachází ve vysokých vrstvách atmosféry (tzv. ozónosféra ve výšce asi 14 – 35 km), kde vzniká účinkem ultrafialového záření přicházejícího z vesmíru na Zem. V nižších vrstvách atmosféry vzniká ozón působením elektrických výbojů při bouřkách. **Vázaný kyslík se vyskytuje ve vodě a v mnoha minerálech a horninách. Kyslík je nejrozšířenější prvek v zemské kůře. Je biogenní prvek.**

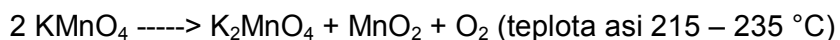
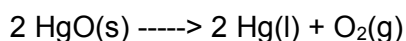
## 9.3. Příprava a výroba.

Laboratorně se kyslík připravuje tepelným rozkladem některých kyslíkatých sloučenin, např.:



(Bez použití katalyzátoru probíhá tato reakce za teploty asi 400 – 500 °C. S použitím katalyzátoru  $\text{MnO}_2$  již za teploty 150 °C.)

Další reakce mohou být:



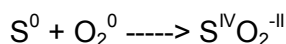
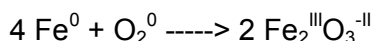
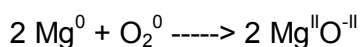
**Průmyslově se vyrábí destilací zkapalněného vzduchu.**

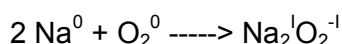
## 9.4. Fyzikální vlastnosti.

**Molekulový kyslík je bezbarvý plyn, bez chuti a zápachu. Je částečně rozpustný ve vodě, což je důležité pro život vodních organismů. Má nízké teploty tání a varu (teplota tání -218,8 °C, teplota varu -182,0 °C).**

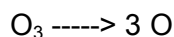
## 9.5. Chemické vlastnosti.

**Molekulární kyslík reaguje s většinou prvků buď za normální, nebo zvýšené teploty. Produkty reakce jsou nejčastěji oxidy, méně často peroxidy. V oxidech má kyslík oxidační číslo -II, v peroxidech -I. Příklady reakcí:**





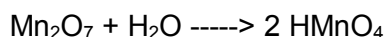
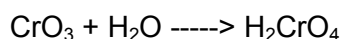
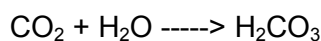
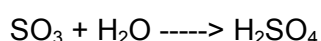
Z uvedených příkladů vyplývá, že **všechny reakce kyslíku s jinými prvky jsou reakce redoxní. Kyslík v nich působí jako oxidační činidlo.** (Jedinou výjimkou je reakce kyslíku s fluorem, který jediný má větší elektronegativitu než kyslík. V této reakci je kyslík redukčním činidlem). **Kyslík je velmi silné oxidační činidlo.** Ozón má ještě silnější oxidační účinky než dikyslík ( $\text{O}_2$ ), protože jeho molekuly se velmi snadno štěpí na velmi reaktivní atomový kyslík:



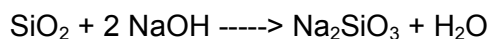
Podle chemických reakcí s vodou, kyselinami a zásadami se **oxidy rozdělují na kyselé oxidy, zásadité oxidy, amfoterní oxidy a netečné oxidy.**

### 1. Kyselé oxidy (= kyselinotvorné).

Reagují s vodou za vzniku kyslíkatých kyselin, např.:



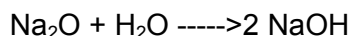
Pokud je kyselý oxid ve vodě nerozpustný, reaguje s hydroxidem za vzniku soli, např.:



**Kyselé oxidy jsou oxidy nekovů a také oxidy kovů s oxidačním číslem V – VII.**

### 2. Zásadité oxidy (= hydroxidotvorné)

Reagují s vodou za vzniku hydroxidů, např.:



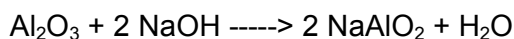
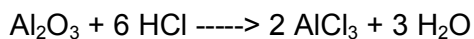
Pokud je zásaditý oxid ve vodě nerozpustný, reaguje s kyselinou za vzniku soli, např.:



**Zásadité oxidy jsou oxidy kovů s oxidačním číslem I – IV.**

### 3. Amfoterní oxidy.

Reagují s kyselinami i zásadami. **S kyselinami reagují jako zásady a se zásadami reagují jako kyseliny. Produktem jejich reakcí je vždy sůl a voda:**



Příkladem amfoterních oxidů jsou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ . Amfoterní oxidy tvoří přechod mezi kyselými a zásaditými oxidy.

### 4. Netečné oxidy.

**Nereagují ani s vodou, ani s kyselinami nebo hydroxidy.** Příkladem je CO nebo  $\text{N}_2\text{O}$ .

## 9.6. Použití.

V metalurgickém průmyslu se používá při výrobě železa a oceli.

Spolu s vodíkem se používá ke svařování a řezání kovů (kyslíkovodíkový plamen) a v kapalném skupenství jako palivo raketových motorů.

Uplatnění má i v dýchacích přístrojích pro požárníky, letce, horníky a ve zdravotnictví.

Pro použití se kyslík dodává v ocelových tlakových lahvích (15 MPa) označených modrým pruhem.

## 9.7. Vzájemné sloučeniny vodíku a kyslíku.

**Vzájemnými sloučeninami vodíku a kyslíku jsou voda a peroxid vodíku.**

### 1. Voda.

**Voda je nejrozšířenější sloučenina na Zemi.** Voda v kapalném skupenství pokrývá 2/3 zemského povrchu. **Je biogenní sloučenina.**

Kyslíkový atom v molekule vody je v hybridním stavu  $sp^3$ . **Molekula vody má tvar čtyřstěnu se dvěma volnými elektronovými páry.** Zanedbáme-li přítomnost volných elektronových párů (nemají vliv na geometrii [= tvar] molekuly), lze říci, že **molekula vody je lomená.** Úhel, který atomy svírají, se blíží  $109^\circ$  odpovídajícím hybridnímu stavu kyslíkového atomu (přesně  $104,5^\circ$ ).

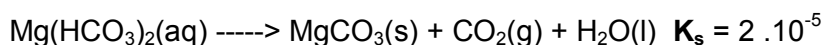
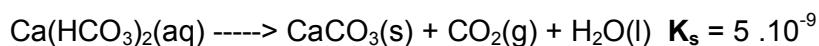
**Chemické vazby v molekule vody jsou** v důsledku rozdílné elektronegativity vázaných atomů **polární. Molekula vody je dipólem.** Na vodíkových atomech je po jednom částečném kladném náboji, na atomu kyslíku je dvojnásobný částečný záporný náboj.

Poměrně vysoké částečné elektrické náboje umožňují spojování molekul vody ve větší celky vodíkovou vazbou. Proto je **voda v teplotním rozmezí  $0^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$  za normálního tlaku kapalná.** V pevném skupenství (led, sněhové vločky), jsou všechny molekuly vody uspořádány do vrcholů pravidelného čtyřstěnu. V jeho středu je atom kyslíku jedné molekuly vody a ve vrcholech atomy kyslíku dalších čtyř molekul vody. V pevném skupenství vody jsou atomy kyslíku "čtyřvazné". **Atomy kyslíku v pevném skupenství vody tvoří dvě kovalentní chemické vazby a dvě vodíkové vazby.**

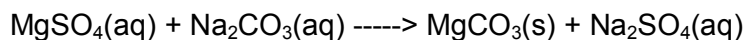
Protože molekuly vody jsou polární, **kapalná voda je polární rozpouštědlo.** Dobře se v ní rozpouštějí především iontové sloučeniny.

V přírodě se kapalná voda nikdy nevyskytuje chemicky čistá. Vždy obsahuje určité množství rozpuštěných látek, nejčastěji hydrogenuhličitany a sírany, které jsou přírodního původu a dusičnany, které se do vody dostávají lidskou činností (např. nadměrné užívání dusíkatých hnojiv).

**Důležitou vlastností vody z hlediska jejího použití je tvrdost. Tvrdost vody způsobují některé rozpuštěné soli vápníku a hořčíku. Rozlišujeme přechodnou a trvalou tvrdost. Přechodná tvrdost vody je způsobena rozpustnými hydrogenuhličitany vápníku a hořčíku ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ). Tyto sloučeniny je možné z vody odstranit varem.** Varem se hydrogenuhličitany vápenatý a hořečnatý mění na uhličitany, které jsou nerozpustné (velmi málo rozpustné) a z vody se vysráží v pevném skupenství:



Nerozpustné uhličitany se sráží na stěnách nádob jako tzv. kotelní kámen. **Trvalá tvrdost vody je způsobena především síranem hořečnatým, který je ve vodě rozpustný za každé teploty. Lze jej z vody odstranit přidáním uhličitanu sodného (soda, používá se jako změkčovaadlo pro tvrdou vodu):**



## 2. Peroxid vodíku.

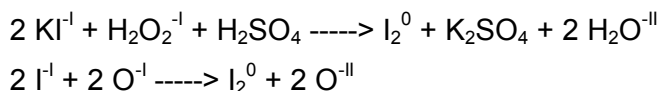
**Je nejjednodušší peroxosloučeninou. Peroxosloučeniny se vyznačují dvojicí atomů kyslíku vázaných kovalentní chemickou vazbou:**



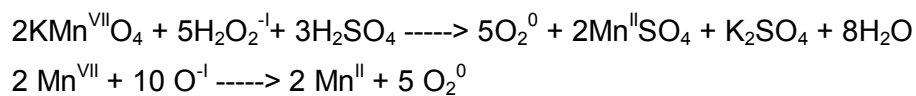
Každý z dvojice atomů kyslíku v peroxosloučeninách má oxidační číslo -I. Kyslíkové atomy v peroxidu vodíku jsou v hybridním stavu  $\text{sp}^3$ . **Molekula má lomený tvar a každý atom kyslíku dva volné elektronové páry.**

Vůči vodě se **peroxid vodíku chová jako slabá kyselina**. Náhradou jednoho nebo obou atomů vodíku **tvoří soli (hydroperoxydy a peroxydy)**.

**Ve většině chemických reakcí vystupuje peroxid vodíku (i peroxydy) jako oxidační činidlo:**



**V menším počtu reakcí vystupuje peroxid vodíku jako redukční činidlo:**



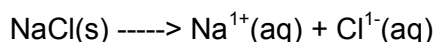
## 9.8. Vodné roztoky, elektrolyty a neelektrolyty, elektrolytická disociace.

Zkoumáme-li elektrickou vodivost  $\text{NaCl}(\text{s})$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$  a sacharosy(s), zjistíme, že tyto látky jsou v daných stavech elektricky nevodivé.

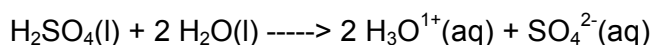
Zkoumáme-li elektrickou vodivost  $\text{NaCl}(\text{aq})$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  a sacharosy(aq), zjistíme, že vodné roztoky  $\text{NaCl}$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektricky vodivé jsou a vodný roztok sacharosy elektricky vodivý není.

**Příčinou elektrické vodivosti látek jsou volně pohyblivé elektricky nabitě částice** (např. elektronový plyn v krystalové struktuře kovů nebo ionty obalené solvátovým obalem a volně se pohybující v soustavě [roztoku]).  **$\text{NaCl}(\text{s})$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$  a sacharosa(s) neexistují v podobě volně pohyblivých iontů, ani nejsou kovy, a proto nevedou elektrický proud.**

**$\text{NaCl}(\text{aq})$  vede elektrický proud, protože iontová krystalová struktura této látky se při rozpouštění rozpadá na volné ionty:**



**$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  vede elektrický proud, protože molekuly  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reagují s vodou:**



**Sacharosa(aq) nevede elektrický proud, protože molekulová krystalová struktura sacharosy se rozpouštěním rozpadá na elektricky neutrální molekuly sacharosy(aq).**



Z předchozích případů je zřejmé, že existují látky, které se ve vodných roztocích (vzniklých buď rozpouštěním, nebo chemickou reakcí) vyskytují v podobě iontů (v roztoku jsou tyto ionty neomezeně pohyblivé).

**Látky, které se ve vodných roztocích vyskytují v podobě volných iontů, se nazývají elektrolyty. Děj, kterým tyto ionty vznikají (rozpuštění nebo chemická reakce) se nazývá elektrolytická disociace.**

**Látky, které velmi ochotně a ve velkém množství vytvářejí při rozpouštění ve vodě nebo chemické reakci s vodou ionty, se nazývají silné elektrolyty (většina solí, silné kyseliny a silné zásady). Látky, jejichž molekuly se ve vodě štěpí na ionty jen v malém množství (např. jsou málo rozpustné, nebo v jejich reakci s vodou převládá zpětná reakce) jsou slabé elektrolyty (slabé kyseliny, slabé zásady). Látky, které ve vodných roztocích vůbec nevytvářejí volně pohyblivé ionty, jsou neelektrolyty.**

## 9.9. Otázky a úkoly.

1. Napište dvě rovnice reakcí, ve kterých vodík vystupuje jako
  - a) redukční činidlo,
  - b) oxidační činidlo.
2. Napište rovnice reakcí oxidů chloristého, vápenatého, siřičitého, barnatého, manganistého, chromového, dusičného, sodného, železitého s vodou a pojmenujte produkty.
3. Rozhodněte, zda vodné roztoky kyseliny dusičné, fluoridu sodného, chloridu draselného, hydroxidu sodného, glukosy, jodu jsou elektricky vodivé a své rozhodnutí zdůvodněte.
4. Co jsou elektrolyty a na které skupiny se rozdělují? Uveďte alespoň dva příklady z každé skupiny.
5. Co je elektrolytická disociace?
6. Čím je způsobena tvrdost vody a jak se odstraňuje?
7. Vysvětlete vazebné schopnosti atomu vodíku a atomu kyslíku.
8. Vysvětlete výskyt vodíku a kyslíku v přírodě.
9. Co jsou biogenní prvky? Uveďte alespoň pět příkladů biogenních prvků.
10. Co je molekulární a atomární vodík a kyslík? Které formy těchto prvků jsou reaktivnější a proč?
11. Vysvětlete laboratorní přípravu vodíku a kyslíku.
12. Vysvětlete princip KIPPOVA přístroje a postup práce s ním.
13. Co je ozón, jak vzniká a jaké má vlastnosti?
14. Vysvětlete použití vodíku a kyslíku.
15. Proč je voda(l) dobrým polárním rozpouštědlem?
16. Odvoďte strukturní vzorec peroxidu vodíku (včetně hybridních stavů kyslíkových atomů a tvaru molekuly) a určete oxidační číslo kyslíku.

## 10. $p^6$ -prvky (vzácné plyny).

### 10.1. Obecná charakteristika.

Do skupiny  $p^6$ -prvků (vzácných plynů) patří **helium, neon, argon, krypton, xenon a radon.**

**Elektronová konfigurace valenčních orbitalů je u helia  $1s^2$  a ostatních  $ns^2 np^6$ .**

Vazebné schopnosti teoreticky nemají vzácné plyny žádné, protože všechny jejich elektrony jsou spárované. **Vazebné schopnosti jsou podmíněny vytvořením nespárovaných elektronů excitací.** Excitace elektronů nepřichází v úvahu u helia a neonu (nemají ve valenční sféře k dispozici žádné prázdné orbitály). U ostatních je **excitace spojena s velkými energetickými požadavky.** Proto se teprve v roce 1962 podařilo připravit první sloučeniny xenonu ( $\text{XeF}_6$ ,  $\text{XeO}_3$ ) a později i sloučeniny radonu a xenonu.

## 10.2. Výskyt v přírodě.

**V nepatrném množství se vyskytují ve vzduchu** (v podobě atomů). **Ve vesmíru je nejrozšířenější helium** ( $w = 25 \%$ ).

## 10.3. Příprava a výroba.

Laboratorní příprava vzácných plynů **nepřichází pro svoji náročnost a nákladnost v úvahu.**

**Průmyslově se vyrábějí ze zkvalněného vzduchu destilací** (jednotlivé složky vzduchu se od sebe liší svými teplotami varu, viz např. vodík a kyslík).

## 10.4. Fyzikální vlastnosti.

**Jsou to bezbarvé plyny, bez chuti a zápachu, nerozpustné ve vodě. Vyznačují se nízkými teplotami tání a varu:**

He	teplota tání	-272 °C	teplota varu	-269 °C
Ne		-249		-246
Ar		-189		-186
Kr		-157		-153
Xe		-112		-108
Rn		-71		-62

## 10.5. Použití.

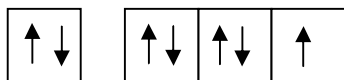
Helium se používá pro svoji chemickou netečnost jako ochranný plyn při některých chemických reakcích. Ostatní vzácné plyny se používají jako náplň osvětlovacích výbojkových trubíc. Radioaktivní radon se používá k léčebným účelům.

## 11. $p^5$ -prvky (halogeny).

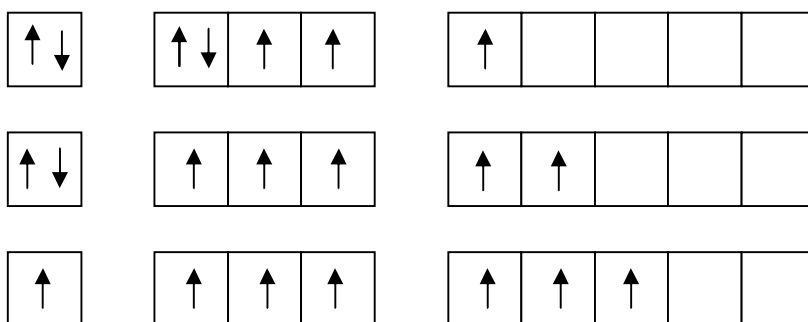
### 11.1. Obecná charakteristika.

**Halogeny jsou fluor, chlor, brom jod a astat.** Jejich pojmenování je odvozeno z řeckých slov *hals* = řec. sůl, *gennaó* = řec. tvořit. **Jsou to solitvorné prvky** (jejich nejrozšířenější sloučeniny jsou soli – halogenidy).

**Elektronová konfigurace atomů halogenů v základním stavu je  $ns^2 np^5$ :**



**Atomy halogenů mají sedm valenčních elektronů.** V základním stavu je jeden valenční elektron nespárovaný. **V základním stavu jsou atomy halogenů jednovazné.** Počet nespárovaných elektronů lze zvýšit excitací různého počtu valenčních elektronů do **d**-orbitalů stejného hlavního kvantového čísla (s výjimkou fluoru, protože nelze excitovat elektron z orbitalu **2p** do orbitalu **3s** pro velký energetický rozdíl a orbitály **2d** ve druhé elektronové sféře nejsou). **V excitovaných stavech jsou atomy halogenů (s výjimkou fluoru) tří-, pěti- a sedmivazné:**



Podle počtu vytvářených vazeb  $\sigma$  a  $\pi$  se hybridizují (energeticky a tvarově sjednocují) různé druhy a počty atomových orbitalů.

**Elektronegativita halogenů je v porovnání s ostatními prvky – především kovy – poměrně vysoká.** Proto **ve sloučeninách s prvky s menší elektronegativitou (kovy) mají záporné oxidační číslo (-I).** Chemické vazby v těchto sloučeninách (nazývají se halogenidy) jsou polární až iontové. **Ve sloučeninách s prvky s větší elektronegativitou (kyslík, dusík) mají halogeny kladná oxidační čísla (nejčastěji I, III, V, VII).**

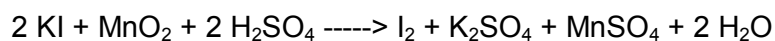
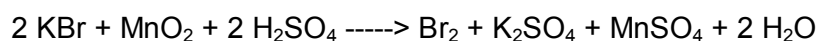
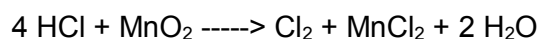
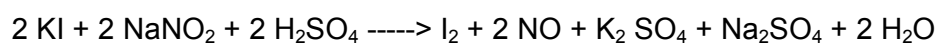
**Elektronegativita halogenů klesá ve skupině se vzrůstajícím protonovým číslem (od fluoru k astatu).** **V tomto směru se zvyšuje kovový charakter halogenu.**

## 11.2. Výskyt v přírodě.

Vzhledem ke značné reaktivitě se **halogeny v přírodě vyskytují pouze vázané – ve sloučeninách.** **Nejrozšířenější jsou** jejich dvouprvkové sloučeniny s kovy – **halogenidy.** Nejvýznamnější halogeny fluor a chlor jsou rozšířené v minerálech **kazivec (= fluorit) – CaF<sub>2</sub>** a **sůl kamenná – NaCl.**

## 11.3. Příprava a výroba.

**Laboratorně se halogeny připravují oxidací halogenidů nebo halogenovodíků vhodnými oxidačními činidly:**



Průmyslově se halogeny vyrábějí elektrolýzou vodných roztoků nebo tavenin halogenidů.

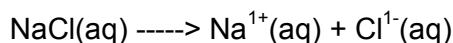
### 11.3.1. Elektrolýza.

Elektrolýza je redoxní reakce, která probíhá v roztoku nebo tavenině elektrolytu působením stejnosměrného elektrického proudu.

Elektrolýza se provádí v **elektrolyzáru** naplněném roztokem nebo taveninou elektrolytu. **Do elektrolytu jsou ponořeny dvě elektrody** připojené ke zdroji stejnosměrného proudu.

**Elektroda připojená ke kladnému pólu zdroje** se na svém povrchu vyznačuje nedostatkem elektronů (kladným elektrickým nábojem) a **nazývá se anoda**. **Elektroda připojená k zápornému pólu zdroje** se na svém povrchu vyznačuje přebytkem elektronů (záporným elektrickým nábojem) a **nazývá se katoda**.

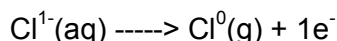
**Děje probíhající při elektrolýze vodného roztoku chloridu sodného:**



Po zapojení stejnosměrného elektrického proudu jsou kladné ionty ( $\text{Na}^{1+}$ ) přitahovány ke katodě, od které přijímají chybějící elektrony a redukují se na atomy. **Děj se nazývá katodická redukce:**



Záporné ionty ( $\text{Cl}^{1-}$ ) jsou přitahovány k anodě, které odevzdávají své přebytečné elektrony a oxidují se na atomy. **Děj se nazývá anodická oxidace:**



**Stejným způsobem probíhají tyto děje i v taveninách elektrolytů.**

Uspořádaný pohyb iontů v roztoku nebo tavenině elektrolytu k opačně nabitým elektrodám je příčinou elektrické vodivosti elektrolytů.

**Při elektrolýze se elektrolyt chemicky mění.** Např.  $\text{Na}^{1+} \rightarrow \text{Na}^0$ ,  $\text{Cl}^{1-} \rightarrow \text{Cl}^0$ . **Elektrolyt je elektricky vodivý tak dlouho, dokud všechny ionty elektrolytu nejsou přeměněny katodickou redukcí a anodickou oxidací.**

Elektrolýza má rozsáhle využití v praxi (nejenom při výrobě halogenů). Elektrolýzou se vyrábějí některé kovy (alkalické kovy, kovy alkalických zemin). Při výrobě se vylučují na katodě. Elektrolýzou se provádí galvanické pokovování – pokrytí povrchu zpravidla železného předmětu slabou vrstvou chromu, niklu, zinku nebo jiného ušlechtilého kovu odolávajícího povětrnostním vlivům a chránícího železný předmět před korozí. Elektrolýzou se také vyrábí hydroxidy alkalických kovů (NaOH, KOH).

### 11.4. Fyzikální vlastnosti.

**Se stoupajícím protonovým číslem halogenu stoupá teplota tání a varu**, protože se zvětšujícími se dvouatomovými molekulami se zvětšují přitažlivé **Van der WAALSOVY síly**:

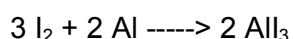
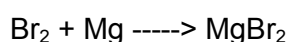
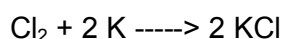
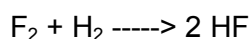
F	teplota tání	-219,6 °C	teplota varu	-188 °C
Cl		-101,0		-35
Br		-7,3		59,8
I		113,6		184,4

Fluor a chlor jsou jedovaté plyny, dráždiví a leptající nosní sliznici. Brom je těkavá jedovatá kapalina. Jod je krystalická látka se schopností sublimace.

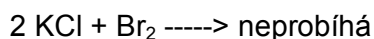
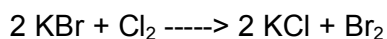
## 11.5. Chemické vlastnosti.

**Halogeny jsou velmi reaktivní.** Jejich reaktivita klesá od fluoru k astatu. **Slučují se s převážnou většinou kovů i nekovů.**

**Dvouprvkové sloučeniny halogenů s prvky s menší elektronegativitou se nazývají halogenidy (resp. halogenovodíky). Halogeny v těchto sloučeninách mají oxidační číslo -I.**



**Všechny reakce halogenů s prvky s menší elektronegativitou jsou reakce redoxní. Halogeny v nich vystupují jako oxidační činidla. Halogeny jsou silná oxidační činidla. Jejich oxidační účinky klesají s klesající elektronegativitou.** Halogen s větší elektronegativitou vytěsňuje v roli oxidačního činidla z halogenidů halogen s menší elektronegativitou, např.:



**Ve sloučeninách s kyslíkem (prvkem s větší elektronegativitou) mají chlor, brom a jod kladná oxidační čísla. Kyslíkatými sloučeninami halogenů jsou kyselinotvorné (popř. netečné) oxidy, kyslíkaté kyseliny a jejich soli. Všechny kyslíkaté sloučeniny halogenů jsou silná oxidační činidla.**

## 11.6. Použití.

Fluor a chlor jsou důležité suroviny chemického průmyslu. Používají se zejména při výrobě plastů (PVC, teflon). Chlor se dále používá při výrobě insekticidů, kyseliny chlorovodíkové a jako bělicí a dezinfekční prostředek. 5% ethanolový roztok jodu se pod názvem jodová tinktura používá jako dezinfekční prostředek k ošetření malých povrchových zranění.

## 11.7. Sloučeniny.

Sloučeniny halogenů je vhodné vzhledem k jejich velkému počtu rozdělit na **bez-kyslíkaté a kyslíkaté.**

### 1. Bez-kyslíkaté sloučeniny.

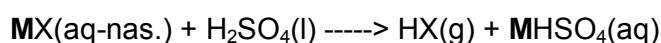
Nejvýznamnější bez-kyslíkaté kyseliny jsou **halogenovodíky, halogenovodíkové kyseliny a halogenidy.**

### a) Halogenovodíky a halogenovodíkové kyseliny (HX).

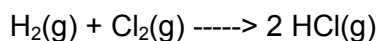
Halogenovodíky jsou fluorovodík, chlorovodík, bromovodík a jodovodík. Jsou to ostře páchnoucí plynné látky. **Vodné roztoky halogenovodíků se nazývají halogenovodíkové kyseliny** (kyselina fluorovodíková, chlorovodíková, bromovodíková, jodovodíková). **Halogenovodíkové kyseliny jsou silné kyseliny. Jejich síla stoupá od kyseliny fluorovodíkové ke kyselině jodovodíkové.** Kyselina jodovodíková je nejsilnější bezkyslíkatá kyselina.

Síla halogenovodíkových kyselin (schopnost odštěpovat kation vodíku) paradoxně nezávisí na velikosti rozdílu elektronegativit (nejsilnější by podle tohoto kritéria měla být kyselina fluorovodíková a nejslabší kyselina jodovodíková). To proto, že **přílišná polarita (až iontovost) vazby zvyšuje její pevnost a snižuje snahu po odštěpení kationtu vodíku (sílu kyseliny).**

Halogenovodíky se laboratorně připravují rozkladem halogenidů silnou kyselinou, např.:



Nejdůležitější halogenovodík – chlorovodík - se průmyslově vyrábí přímou syntézou:



### b) Halogenidy.

**Jsou krystalické látky.** Podle typu krystalové struktury se rozdělují na **iontové halogenidy, atomové halogenidy a molekulové halogenidy.**

**Iontové halogenidy** mají iontovou krystalovou strukturu. **Jsou to halogenidy alkalicích kovů a kovů alkalických zemin.** Vyznačují se vysokými teplotami tání a zpravidla dobrou rozpustností ve vodě.

**Atomové halogenidy** mají atomovou krystalovou strukturu. **Krystalová struktura je tvořena atomy kovu a halogenu. Atomy kovu i halogenu jsou v krystalové struktuře spojeny chemickými vazbami do řetězců. V podobě molekul** odpovídajících svým složením molekulovému vzorci **existují pouze v plynném skupenství.** Atomovou krystalovou strukturu mají halogenidy kovů s elektronegativitami 1,5 – 2,2 (např. CdCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub>, ZnI<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, Fe<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>).

**Molekulové halogenidy** mají molekulovou krystalovou strukturu. Jsou to halogenidy nekovů (např. BX<sub>3</sub>, PX<sub>3</sub>, PX<sub>5</sub>, NX<sub>3</sub>, SX<sub>4</sub>, SX<sub>6</sub>) a halogenidy kovů s vysokými oxidačními čísly (např. TiCl<sub>4</sub>, PbCl<sub>4</sub>, WF<sub>6</sub>). **Krystalová struktura je tvořena molekulami halogenidu, které jsou k sobě poutány Van der WAALSOVÝMI silami.** Vyznačují se poměrně nízkými teplotami tání.

Většina halogenidů je dobře rozpustná ve vodě. Výjimkou jsou např. AgX, CuX, TlX, PbX<sub>2</sub> kde X = Cl, Br, I).

### 2. Kyslíkaté sloučeniny.

Fluor tvoří s kyslíkem sloučeninu O<sup>II</sup>F<sub>2</sub><sup>1</sup>. Ostatní halogeny tvoří s kyslíkem oxidy. Některé jsou kyselinotvorné, některé netečné. Dalšími kyslíkatými sloučeninami jsou kyslíkaté kyseliny a jejich soli. **Nejdůležitější jsou kyslíkaté kyseliny a soli chloru.** Kyslíkaté kyseliny chloru jsou: kyselina chlorná HClO, chloritá HClO<sub>2</sub>, chlorečná HClO<sub>3</sub>, a chloristá HClO<sub>4</sub>. **Síla kyslíkatých kyselin stoupá s počtem kyslíkových atomů v molekule,** protože přítomnost silně elektronegativních atomů kyslíku v molekule zvyšuje polaritu chemické vazby vodíku, jeho částečný kladný náboj a tím jeho schopnost odštěpení v podobě kationtu vodíku v acidobazické reakci. **Jev, kdy atom nějakého prvku svou přítomností v molekule ovlivňuje polaritu ostatních chemických vazeb, se nazývá indukční efekt. Síla kyslíka-**

tých kyselin klesá od kyselin chloru ke kyselinám jodu. To souvisí se snižováním elektronegativity středového atomu (atomu halogenu):



Nejdůležitější kyslíkaté sloučeniny chloru jsou:

**Chlorové vápno** (směs chloridu a chlornanu vápenatého). Používá se k bělení vláken a jako dezinfekční prostředek.

**Chlorečnan draselný**  $\text{KClO}_3$  se používá jako laboratorní oxidační činidlo a pod názvem Travex k ničení trávy a plevelů.

**Chloristan draselný**  $\text{KClO}_4$  se používá při výrobě výbušnin, ve kterých působí jako oxidační činidlo.

## 11.8. Otázky a úkoly.

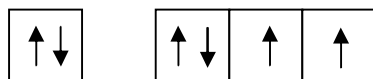
1. Který z halogenů může ve sloučeninách mít pouze oxidační číslo -I a proč?
2. Seřadte halogenovodíky podle klesající polarizability vazby H–X a porovnejte se silou halogenovodíkových kyselin.
3. Uveďte příklad přípravy halogenovodíků.
4. Která z následujících kyselin chloru je nejsilnější a proč?  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}$ . Která z těchto kyselin je naopak nejslabší a proč?
5. Napište rovnici reakce laboratorní přípravy  $\text{KCl}$ .

## 12. $p^4$ -prvky (chalkogeny).

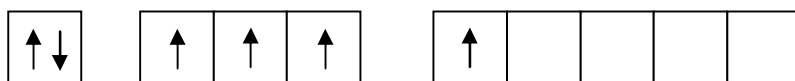
### 12.1. Obecná charakteristika.

**Chalkogeny jsou kyslík** (byl probrán samostatně), **síra, selen, tellur a polonium**. Jejich pojmenování je odvozeno z řeckých slov *chalkos* = řec. ruda, *gennaó* = řec. tvořit. **Jsou to rudotvorné prvky**. (Rudy jsou nerosty obsahující určitý kov v takovém množství [koncentraci], že jsou jako suroviny pro výrobu daného kovu). Jejich nejrozšířenější sloučeniny jsou sloučeniny s kovy – chalkogenidy.

**Elektronová konfigurace valenčních orbitalů atomů chalkogenů v základním stavu je  $ns^2 np^4$ :**



**Atomy chalkogenů mají šest valenčních elektronů.** V základním stavu jsou dva elektrony nespárované. **V základním stavu jsou atomy chalkogenů dvojjazné.** Počet nespárovaných elektronů lze zvýšit excitací různého počtu valenčních elektronů do **d**-orbitalů stejné sféry (s výjimkou kyslíku, protože ve druhé sféře **d**-orbitály nejsou a excitace do orbitalu **3s** je nerealizovatelná pro velký energetický rozdíl). **V excitovaném stavu jsou atomy chalkogenů (s výjimkou kyslíku) čtyř- a šestivazné:**





Podle počtu vytvářených vazeb  $\sigma$  a  $\pi$  se tvarově a energeticky sjednocují (hybridizují) různé počty a druhy valenčních orbitalů ( $sp^3d^2$ ,  $sp^3d^1$ ,  $sp^3$ ,  $sp^2$ ).

**Elektronegativita chalkogenů je v porovnání s kovy poměrně vysoká. Ve sloučeninách s prvky s menší elektronegativitou (kovy) mají chalkogeny záporné oxidační číslo -II. Chemické vazby v těchto sloučeninách jsou zpravidla polární (v oxidech i iontové). Ve sloučeninách s prvky s větší elektronegativitou (halogeny, kyslík) mají kladná oxidační čísla (nejčastěji II, IV, VI).**

**Elektronegativita chalkogenů klesá od kyslíku k poloniu. V tomto směru se také zvyšuje kovový charakter prvku.**

## 12.2. Výskyt v přírodě.

**Kyslík a síra se v přírodě vyskytují volné i vázané. Ostatní chalkogeny pouze vázané. Nejrozšířenější sloučeniny chalkogenů jsou sloučeniny s kovy – chalkogenidy: oxidy, sulfidy, selenidy, telluridy.**

Síra se v přírodě vyskytuje v minerálech **galenit** (PbS), **sfalerit** (ZnS), **pyrit** (FeS<sub>2</sub>), **sádrovec** (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) **baryt** (BaSO<sub>4</sub>). **Síra je biogenní prvek.**

Selen a tellur jsou v podobě sulfidů obsažené v malém množství v galenitu a sfaleritu. Polonium se v nepatrném množství vyskytuje ve smolinci (minerál obsahující uran). Jedna tuna smolince obsahuje 10<sup>-4</sup> gramu polonia.

## 12.3. Příprava a výroba.

S výjimkou kyslíku nepřichází laboratorní příprava chalkogenů v úvahu. **Síra se těží v ložiscích svého volného výskytu.**

## 12.4. Fyzikální vlastnosti.

**Se vzrůstajícím protonovým číslem se zvyšuje teplota tání a varu chalkogenů (určitá odchylka je u polonia):**

Kyslík	teplota tání	-218,8 °C	teplota varu	-182,0 °C
Síra		119		445
Selen		217		685
Tellur		452		990
Polonium		254		962

**S výjimkou kyslíku jsou chalkogeny za normálních podmínek pevné látky nerozpustné ve vodě. Rozpouštějí se v nepolárních rozpouštědlech (opět s výjimkou kyslíku).**

Síra tvoří v pevném skupenství osmiatomové molekuly S<sub>8</sub> (hybridní stav sp<sup>3</sup>), které jsou stavební jednotkou její krystalové struktury (molekulová krystalová struktura). V krystalové struktuře jsou molekuly síry poutány **Van der WAALSOVÝMI** silami. Při teplotách do 95



°C krystaluje síra v kosočtverečné soustavě. V teplotním rozmezí 95 °C – 119 °C krystaluje v jednodlonné soustavě. **Jev, kdy látka krystaluje v různých krystalových strukturách (byť za různých podmínek) se nazývá alotropie.**

## 12.5. Chemické vlastnosti.

Za normální teploty jsou chalkogeny poměrně stálé. Jejich **reaktivita klesá od kyslíku k poloniu. Za vyšších teplot reagují především s kovy** (produkty reakcí jsou oxidy, sulfidy, selenidy a telluridy).

**Reakcí ostatních chalkogenů s kyslíkem vznikají oxidy.** V oxidech mají chalkogeny oxidační číslo IV nebo VI.

**Oxidy chalkogenů jsou kyselinotvorné.** Síla kyslíkatých kyselin klesá od síry k poloniu, protože se zvyšuje kovový charakter prvku. **Kyseliny s oxidačním číslem chalkogenu VI (s větším počtem kyslíkových atomů) jsou silnější než kyseliny téhož prvku s oxidačním číslem IV (s menším počtem kyslíkových atomů – viz indukční efekt, kap. 11.7.).**

**Reakcí chalkogenů s vodíkem vznikají chalkogenovodíky X<sub>2</sub>O (resp. voda). Se vzrůstajícím protonovým číslem vzrůstá kyselost chalkogenovodíku (podobně jako je tomu u halogenovodíků). Přesto vodné roztoky chalkogenovodíků jsou jen slabé kyseliny.**

## 12.6. Použití.

Nejdůležitější z ostatních chalkogenů je síra. Síra se používá při výrobě pryže, zápalak, střešního prachu a prostředků proti plísním. Je základní surovinou pro výrobu kyseliny sírové a od ní odvozených sloučenin

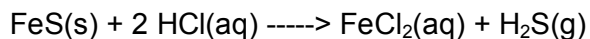
## 12.7. Sloučeniny.

**Sloučeniny chalkogenů jsou bezkyslíkaté a kyslíkaté.**

### 1. Bezkyšlíkaté sloučeniny.

**Nejdůležitější bezkyšlíkatou sloučeninou je sirovodík (sulfan) H<sub>2</sub>S.**

Sirovodík se laboratorně připravuje rozkladem sulfidu železnatého kyselinou chlorovodíkovou v **KIPPOVĚ přístroji**:



Sirovodík je prudce jedovatý plyn. **Vodný roztok sirovodíku se nazývá kyselina sirovodíková** (laboratorní terminologií sirovodíková voda). Je slabá bezkyšlíkatá dvojsytná kyselina. Lze od ní odvodit (myšlenkově i skutečně) dvě skupiny solí: **sulfidy a hydrogensulfidy.**

**Sulfidy většiny kovů (s výjimkou sulfidů alkalických kovů) jsou nerozpustné ve vodě** a zpravidla charakteristicky zbarvené. Této skutečnosti se využívá v kvalitativní analytické chemii k důkazu kovového prvku ve zkoumané látce.

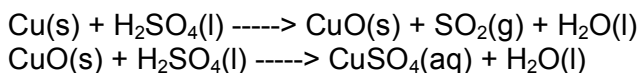
## 2. Kyslíkaté sloučeniny.

### a) oxidační číslo IV.

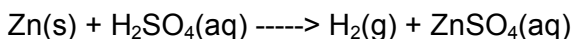
Důležité jsou **oxid siřičitý** SO<sub>2</sub>, **kyselina siřičitá** H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, **siřičitany** a **hydrogensířičitany**. **Všechny mají redukční účinky.**

### b) oxidační číslo VI.

Důležité jsou **oxid sírový** SO<sub>3</sub>, **kyselina sírová** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, **sírany** a **hydrogensírany**. **Koncentrovaná kyselina sírová (w = 98 %) má silné oxidační** (oxiduje kovy umístěné v BEKETOVOVĚ řadě vpravo od vodíku) **a dehydratační účinky** (odnímá látkám vodu):



**Zředěná kyselina sírová je velmi silná dvojsytná kyselina.** Její oxidační účinky jsou však podstatně menší. Proto se zředěnou kyselinou sírovou reagují jen méně ušlechtilé kovy, např. Zn, Fe, alkalické kovy, kovy alkalických zemin:



Kyselina sírová je základní surovinou chemického průmyslu. **Používá se zejména při výrobě průmyslových hnojiv (sírany), léčiv, barviv, výbušnin a jako elektrolyt do akumulátorů.**

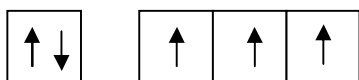
## 12.8. Otázky a úkoly.

1. Navrhněte způsob přípravy sulfidu olovnatého a sulfidu rtuťnatého.
2. Jaké jsou nejvýznamnější vlastnosti koncentrované a zředěné kyseliny sírové?
3. Které z uvedených kovů reagují s kyselinou sírovou? Napište chemické rovnice jejich reakcí. (Cu, Na, Mg, Au, Pb, Ag)
4. jaká je nejvyšší vaznost atomu síry a proč?
5. Uveďte příklady bezkyslíkatých sloučenin síry a některé jejich vlastnosti.
6. Uveďte příklady kyslíkatých sloučenin síry s oxidačním číslem IV a jejich vlastnosti.

## 13. p<sup>3</sup>-prvky (pentely).

### 13.1. Obecná charakteristika.

**Pentely jsou dusík, fosfor, arsen, antimon, bismut. Elektronová konfigurace valenčních orbitalů pentelů je ns<sup>2</sup>np<sup>3</sup>:**



**Atomy pentelů mají pět valenčních elektronů.** V základním stavu jsou tři elektrony nespárované. **V základním stavu jsou atomy pentelů trojvazné** (tvoří tři kovalentní chemické vazby). Počet nespárovaných elektronů lze zvýšit excitací jednoho valenčního elektronu z orbitalu ns do d-orbitalu stejného hlavního kvantového čísla (s výjimkou dusíku, protože ve druhé elektronové sféře d-orbitaly nejsou a excitace z orbitalu 2s do orbitalu 3s je

neproveditelná pro velký energetický rozdíl). **V excitovaném stavu jsou atomy pentelů (s výjimkou dusíku) pětivazné:**



Podle počtu tvořených vazeb  $\sigma$  a  $\pi$  se hybridizují (energeticky a tvarově sjednocují různé počty a druhy orbitalů ( $sp^3d^1$ ,  $sp^3$ )).

**Elektronegativita pentelů klesá od dusíku k bismutu.** Dusík je třetí neelektronegativnější prvek a je typickým nekovem, bismut s elektronegativitou 1.7 je kov. **Ve skupině se vzrůstajícím protonovým číslem stoupá kovový charakter prvků.** Dusík, fosfor a arsen jsou nekovy, antimon polokov a bismut kov.

**Ve sloučeninách s kovy mají dusík, fosfor a arsen záporné oxidační číslo -III. Ve sloučeninách s elektronegativnějšími prvky mají všechny pentely kladná oxidační čísla (nejčastěji III a V).**

### 13.2. Výskyt v přírodě.

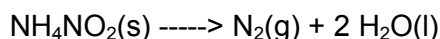
Nejvýznamnějšími pentely jsou dusík a fosfor.

**Dusík se v přírodě vyskytuje volný i vázaný. Volný dusík je v atmosféře ( $w = 75\%$ ) v podobě dvouatomových molekul  $N_2$ . Vázaný dusík se vyskytuje v chilském ledku ( $NaNO_3$ ), aminokyselinách, bílkovinách, nukleových kyselinách a dalších organických sloučeninách. Dusík je biogenní prvek.**

**Fosfor se v přírodě vyskytuje pouze vázaný.** Jeho nejvýznamnější minerály jsou fosforit ( $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ ) a apatit ( $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$  nebo  $CaCl_2$ ). V podobě fosforečnanů nebo organických sloučenin se také vyskytuje v organismech (kosti, zuby, nukleové kyseliny). **Fosfor je biogenní prvek.**

### 13.3. Příprava a výroba.

**Laboratorně se připravuje zpravidla pouze dusík. Připravuje se tepelným rozkladem dusitanu amonného za teploty  $80 - 100^\circ C$ :**



Průmyslově se v největším množství vyrábí dusík. **Dusík se vyrábí destilací zkapalněného vzduchu.**

### 13.4. Fyzikální vlastnosti.

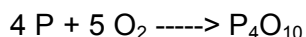
**Dusík má velmi nízké teploty tání a varu. Je za normálních podmínek plyn. Je bezbarvý, bez chuti a zápachu, velmi málo rozpustný ve vodě.**

**Fosfor je za normálních podmínek pevná látka. Existuje ve třech krystalových modifikacích (jev se nazývá alotropie): bílý, červený a černý fosfor. Všechny modifikace fosforu jsou nerozpustné ve vodě.**

## 13.5. Chemické vlastnosti.

Molekulární dusík je velmi málo reaktivní, protože disociační energie potřebná k rozštěpení tří chemických vazeb v molekule dusíku ( $N\equiv N$ ) je velká (945 kJ/mol). **Většina chemických reakcí dusíku probíhá za vysokých teplot a přítomnosti katalyzátorů.**

Chemická reaktivita fosforu závisí na krystalové modifikaci. **Nejreaktivnější je bílý fosfor**, který je na vzduchu samozápalný (reaguje se vzdušným kyslíkem):



Podstatně méně reaktivní je červený fosfor a **nejstálejší je černý fosfor.**

## 13.6. Použití.

Dusík se v laboratoři používá pro svoji velmi malou reaktivitu k vytváření ochranné atmosféry kolem na vzduchu velmi nestálých produktů některých chemických reakcí. K laboratorním účelům se přepravuje a uchovává v ocelových tlakových lahvích označených zeleným pruhem. **V chemickém průmyslu je dusík výchozí surovinou pro výrobu amoniaku**, ze kterého se vyrábějí další dusíkaté sloučeniny (kyselina dusičná, dusičnany).

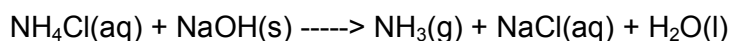
**Červený fosfor se používá při výrobě zápalek.**

## 13.7. Sloučeniny.

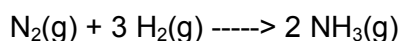
### 13.7.1. Sloučeniny dusíku.

#### 1. Bezokyslíkaté sloučeniny.

**Nejdůležitější bezokyslíkatou sloučeninou dusíku je amoniak  $NH_3$ .** Přípravuje se rozkladem amonných solí alkalickými hydroxidy:



**Vyrábí se** přímou syntézou z prvků:

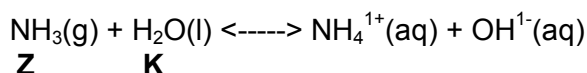


#### Fyzikální vlastnosti amoniaku:

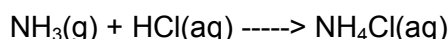
Amoniak je bezbarvý plyn (poměrně snadno zkapalnitelný) pronikavě čpavého zápachu. Je jedovatý. Kapalný amoniak při přechodu z kapalného do plynného skupenství odnímá svému okolí značné množství tepla. Pro tuto vlastnost **se používá jako náplň chladících zařízení.** Je velmi dobře rozpustný ve vodě.

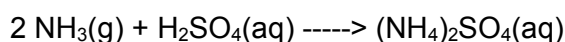
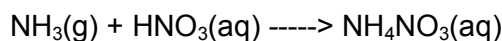
#### Chemické vlastnosti amoniaku:

Při rozpouštění ve vodě se amoniak chová jako slabá zásada (část jeho molekul reaguje s vodou):



Reakcí amoniaku s kyselinami vznikají amonné soli. Rovněž tyto reakce jsou acidobazické. Amoniak v nich vystupuje jako silná zásada (tím silnější, čím silnější je kyselina se kterou reaguje):





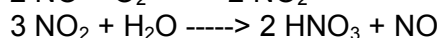
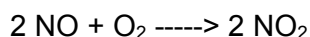
Síran amonný a dusičnan amonný se používají jako průmyslová hnojiva.

## 2. Kyslíkaté sloučeniny.

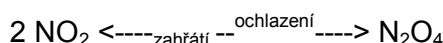
**Nejjednodušší kyslíkaté sloučeniny dusíku jsou oxidy.** Některé jsou jedovaté. Jejich zvýšená koncentrace v ovzduší závažně narušuje životní prostředí. Protože jsou kyselivotvorné podílejí se na vzniku "kyselých dešťů".

**Oxid dusný** má narkotizační účinky a pod názvem rajský plyn" se používal v lékařství k celkové anestézii pacienta.

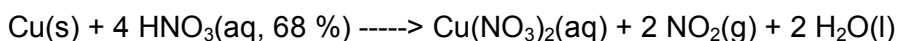
**Oxid dusnatý** je obsažen ve výfukových plynech spalovacích motorů. Na vzduchu se oxiduje na oxid dusičitý, který reaguje s vodou v ovzduší za vzniku kyseliny dusičné:



**Oxid dusičitý** má červenohnědou barvu. Ochlazením vytváří bezbarvý dimer  $\text{N}_2\text{O}_4$ :



**Nejdůležitější kyslíkatou sloučeninou dusíku je kyselina dusičná  $\text{HNO}_3$ .** Je významnou laboratorní i průmyslovou chemikálií. **Koncentrovaná kyselina dusičná (w = 68%) je silné oxidační činidlo:**

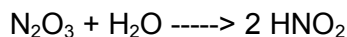


**Oxiduje (rozpouští) většinu kovů** (s výjimkou zlata, platiny, rhodia, iridia, niobu a tantalu). Tyto kovy se rozpouštějí jen v lučavce královské (směs koncentrovaných kyselin dusičné a chlorovodíkové v poměru 1:3).

**Zředěná kyselina dusičná je silná jednosytná kyselina. Soli kyseliny dusičné jsou dusičnany. Téměř všechny jsou ve vodě rozpustné.**

Kyselina dusičná se používá zejména k výrobě dusíkatých hnojiv (= dusičnany) výbušnin a dusíkatých organických sloučenin. Dusičnany používané jako dusíkatá hnojiva se nazývají ledky, např. chilský ledek ( $\text{NaNO}_3$ ), draselný ledek ( $\text{KNO}_3$ ), amonný ledek ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), vápenatý ledek ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ).

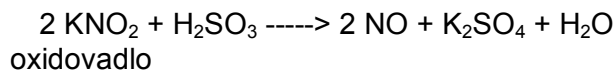
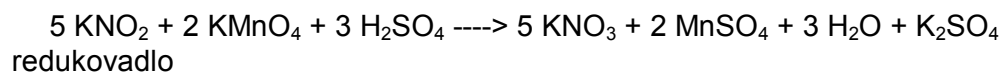
Důležitou skupinou dusíkatých sloučenin jsou i dusitany odvozené od hypotetické kyseliny dusité  $\text{HNO}_2$ . Kyselina dusitá je velmi nestálá a nelze ji získat chemicky čistou, nestálá je i ve svém vodném roztoku, ve kterém se projevuje jako velmi slabá kyselina. Dočasně lze její zředěný roztok připravit rozpouštěním oxidu dusitého ve vodě:



Trvalé existence jsou schopné jen její soli - dusitany. Kyselina dusitá i dusitany jsou oxidační i redukční činidla:



Např.:



### 13.7.2. Sloučeniny fosforu.

Nejdůležitější kyslíkaté sloučeniny fosforu jsou kyselina trihydrogenfosforečná  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a její soli.

Kyselina trihydrogenfosforečná je trojsytná **středně silná** kyselina. Odvozují se od ní tři řady solí: **dihydrogenfosforečnany**  $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$ , **hydrogenfosforečnany**  $\text{HPO}_4^{2-}$  a **fosforečnany**  $\text{PO}_4^{3-}$ . Některé se používají jako průmyslová fosforečná hnojiva, např.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

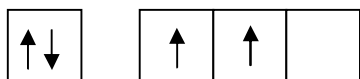
### 13.8. Otázky a úkoly.

1. Jaká je nejvyšší možná vaznost atomu dusíku a fosforu a proč?
2. Vysvětlete příčinu značné chemické netečnosti molekulového dusíku  $\text{N}_2$ .
3. Vysvětlete zásaditý charakter amoniaku v některých acidobazických reakcích.
4. Proč může mít kyselina dusitá a dusitany také redukční účinky?
5. Vyjmenujte důležitá dusíkatá a fosforečná umělá hnojiva.
6. Které jsou nevýznamnější vlastnosti koncentrované a zředěné kyseliny dusičné?

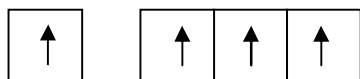
## 14. $p^2$ -prvky (tetrelly).

### 14.1. Obecná charakteristika.

Tetrelly jsou uhlík, křemík, germanium, cín a olovo. Elektronová konfigurace valenčních orbitalů atomů tetrelů v základním stavu je  $ns^2np^2$ :



**Atomy tetrelů mají čtyři valenční elektrony.** V základním stavu jsou dva valenční elektrony nespárované. **V základním stavu jsou atomy tetrelů dvojjazné.** Počet nespárovaných elektronů lze zvýšit excitací jednoho valenčního elektronu z orbitalu  $ns$  do prázdného orbitalu  $np$ :



**V excitovaném stavu jsou atomy tetrelů čtyřjavné.**

Podle počtu vytvářených vazeb  $\sigma$  a  $\pi$  hybridizují (energeticky a tvarově sjednocují) orbitály  $s$  a  $p$  v různém počtu ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ ).

**Elektronegativita tetrelů v podstatě pravidelně klesá ve skupině od uhlíku k olovo (se vzrůstajícím protonovým číslem).** V tomto směru se také zvyšuje kovový charakter prvků. Uhlík a křemík jsou typické nekovy, germanium je polokov, cín a olovo jsou kovy.

**Ve sloučeninách s kovy (prvky s menší elektronegativitou) mají uhlík a křemík záporné oxidační číslo -IV (karbidy a silicidy).** Ve sloučeninách s prvky s větší elektro-

**negativitou (zejména s kyslíkem a halogeny) mají všechny tetrelly kladná oxidační čísla (nejčastěji II a IV).**

Oxidační čísla II a IV nejsou u tetrelů stejně stálá (podobně nejsou stejně stálá oxidační čísla III a V u pentelů a IV a VI u chalkogenů). **U všech p-prvků platí, že se stoupajícím protonovým číslem stoupá ve skupině stálost nižšího oxidačního čísla (II,III,IV) a klesá stálost vyššího oxidačního čísla (IV,V,VI).** To se projevuje v rozdílných redoxních vlastnostech sloučenin **p-prvků**, např.: sloučeniny C<sup>II</sup> jsou nestálé a mají redukční účinky (zatímco sloučeniny C<sup>IV</sup> jsou velmi stálé), ale sloučeniny Pb<sup>II</sup> jsou stálé (zatímco sloučeniny Pb<sup>IV</sup> mají oxidační účinky).

**Chemické vazby ve sloučeninách tetrelů nejsou výrazně polární (a už vůbec ne iontové). Sloučeniny tetrelů nejsou iontové.**

Nekovovými tetrelly jsou pouze uhlík a křemík.

## 14.2. Uhlík (Carboneum, <sup>6</sup>C).

### 14.2.1. Výskyt.

**Uhlík se v přírodě vyskytuje volný i vázaný. Volný je v podobě minerálů diamantu a grafitu. Vázaný uhlík je součástí oxidu uhličitého v atmosféře, uhlí, ropy a zemního plynu.** Velmi rozšířené jsou i minerál **siderit** (FeCO<sub>3</sub>) a hornina **vápenec** (CaCO<sub>3</sub>). **Uhlík je obsažen ve všech organických sloučeninách. Uhlík je biogenní prvek.**

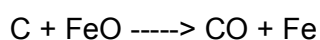
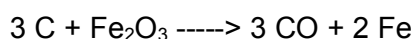
Velikost diamantů se udává v karátech (1 karát = 0,2 g). Tato se odlišuje od karátu užívaného k označení ryzosti zlata! Největší diamant byl nalezen v roce 1905 a měří 10x6,5x5 cm. Váží 3 106 karátů (621,2 g). Diamanty větší než 50 karátů jsou velmi vzácné. Diamanty v přírodě vznikly z grafitu při přeměnách zemské kůry za vysoké teploty a tlaku. Podobné podmínky je nutné vytvořit při výrobě umělých (= syntetických) diamantů. Vyrábějí se od roku 1955 a dosahují velikosti asi 1 karátu.

### 14.2.2. Fyzikální vlastnosti.

Viz kapitola 3.3.

### 14.2.3. Chemické vlastnosti.

Uhlík je poměrně málo reaktivní. **S většinou prvků reaguje až za vyšších teplot. V produktech reakcí má nejčastěji kladné oxidační číslo. V naprosté většině reakcí uhlík vystupuje jako redukční činidlo.** Velmi významné jsou reakce uhlíku s kyslíkem vázaným v oxidech kovů. Na těchto reakcích je založena výroba kovů z oxidů, kdy uhlík vystupuje jako redukční činidlo, např.:



#### 14.2.4. Použití.

Uhlík má ve svých různých podobách (modifikacích) rozsáhlé a rozmanité použití.

V podobě koksu se používá jako redukční činidlo při výrobě kovů, zejména železa.

Přírodní diamanty se pro svou vzácnost a vzhled používají v klenotnictví. Syntetické (uměle vyrobené) diamanty se pro svoji tvrdost používají do ložisek hodinek, nebo jako "diamantové nože" pro obrábění tvrdých materiálů.

Grafit se pro svoji elektrickou vodivost používá jako elektroda při elektrolýze (např. při výrobě hliníku), nebo v monočláncích. Pro schopnost pohlcovat (absorbovat) neutrony se používá v atomových reaktorech jako moderátor (slouží k regulaci toku neutronů).

Amorfní uhlík (např. v podobě sazí) se používá při výrobě pryže (k jejímu zesílení a zpevnění). Saze se vyznačují velikostí uhlíkových částic  $2 \cdot 10^{-8}$  m.

Zvláštní modifikace uhlíku – dřevné uhlí, živočišné uhlí, aktivní uhlí – mají velký povrch, kterým váží plynné látky (jev se nazývá adsorpce). Proto se aktivní uhlí používá ve filtrech ochranných masek.

#### 14.2.5. Sloučeniny.

##### 1. Bezokyslíkaté sloučeniny.

**Nejrozsáhlejší množinou bezokyslíkatých sloučenin uhlíku jsou sloučeniny s vodíkem - uhlovodíky.** Jejich studiem se zabývá organická chemie.

Z ostatních bezokyslíkatých sloučenin jsou významné **sloučeniny s kovy – karbidy**. Nejdůležitějším karbidem je karbid křemíku SiC (křemík sice není kov, ale má podstatně menší elektronegativitu než uhlík, což mu umožňuje tvořit tento typ sloučenin). Karbid křemíku se pro svoji značnou tvrdost používá k výrobě brusných kotoučů a nástrojů na obrábění oceli.

**Sloučeniny uhlíku s halogeny jsou halogenidy.** Nejvýznamnější je **chlorid uhličitý** CCl<sub>4</sub>, který se používá jako nepolární rozpouštědlo.

Nepolárním rozpouštědlem je i **sirouhlík** CS<sub>2</sub>, který se navíc používá při výrobě viskózního hedvábí.

**Velmi jedovaté jsou sloučeniny uhlíku s dusíkem – kyanidy.** Příkladem je **kyanovodík** HCN(g), jehož vodným roztokem je velmi slabá **kyselina kyanovodíková** HCN(aq). Její soli se nazývají **kyanidy** (kyanid draselný KCN – velmi jedovatá látka známa pod názvem cyankáli).

##### 2. Kyslíkaté sloučeniny.

Z kyslíkatých sloučenin patří mezi anorganické sloučeniny netečný a velmi jedovatý **oxid uhelnatý** CO s redukčními účinky, kyselinotvorný **oxid uhličitý** CO<sub>2</sub>, velmi slabá **kyselina uhličitá** H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a dvě řady její solí **hydrogenuhličitany** a **uhličitany**.



## 14.3. Křemík (Silicium, ${}_{14}\text{Si}$ ).

### 14.3.1. Výskyt v přírodě.

Křemík se v přírodě vyskytuje **pouze vázaný v kyslíkatých sloučeninách** s oxidačním číslem IV a v hybridním stavu svých atomů  $\text{sp}^3$ .

**Nejrozšířenějším minerálem křemíku je křemen** (oxid křemičitý  $\text{SiO}_2$ ). Jeho barevnými odrůdami jsou fialový **ametyst**, hnědá **záhněda**, žlutý **citrín** a růžový **růženín**. **Bezbarvý čirý křemen se nazývá křišťál**. Horniny s převahou křemene (křemenný písek) se používají při výrobě skla.

Další **velmi rozšířené minerály jsou křemičitany** o složení  $\text{SiO}_4^{2-}$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$  obsahující různé kovy a **hlinitokřemičitany** (tzv. **živce**). Příkladem živců je **albit (sodný živec,  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ )**. Vápenaté hlinitokřemičitany jsou surovinou pro výrobu cementu. Zvětráváním živců vzniká **kaolinit** ( $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ ). Kaolinit je podstatnou složkou **kaolínu**, který je surovinou na výrobu porcelánu.

**Křemen, křemičitany a hlinitokřemičitany tvoří 95 % ze složení zemské kůry, která se podle výsadního zastoupení těchto prvků nazývá sial** (Si – křemík, Al – hliník).

Praktické využití má kyselina tetrahydrogenkřemičitá. Její polykondenzací vznikají makromolekuly se schopností vázat na sebe velké množství vody. Tak vzniká rosolovitá látka – gel. Jejím vysušením (= odstraněním vody zahřátím) vzniká **silikagel**, který se používá jako **sušící náplň exsikátorů**. (Pro poznání účinnosti sušidla se přidává chlorid kobaltnatý. Způsobuje modré zbarvení suchého silikagelu a růžové zbarvení silikagelu nasyceného vodou.)

### 14.3.2. Výroba a použití technicky významných sloučenin křemíku.

**Nevýznamnější průmyslově vyráběné sloučeniny křemíku jsou sklo, porcelán a cement.**

#### 1. Sklo.

Sklo se vyrábí tavením směsi křemenného písku, uhličitánů alkalických kovů a dalších přísad. Ochlazená ztuhlá tavenina je amorfní. Vlastnosti skla a z nich vyplývající použití závisejí na složení směsi, ze které se příslušný druh skla vyrábí.

#### 2. Porcelán.

Vyrábí se ze směsi kaolínu, rozemletého živce a křemene. Po vytvarování se předměty vypalují v peci. Vypálením směs ztrácí vodu, zvyšuje se mechanická pevnost a odolnost. Kromě porcelánu se podobně vyrábějí i cihly, střešní krytiny, kameninové výrobky a hrnčířské zboží. Tyto výrobky kromě kaolínu obsahují především jíly (usazené horniny obsahující především křemičitany a hlinitokřemičitany).

#### 3. Cement.

Cement je jemně rozemletá směs vápenatých hlinitanů, hlinitokřemičtanů a hlinitoželezitanů (obsahuje např.  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)_2$ ). Vyrábí se pálením směsi vápence s uvedenými hlinitany, hlinitokřemičitany a hlinitoželezitanými. Cement se používá ve stavebnictví k přípravě betonu, který je důležitým stavebním materiálem. Beton je směs cementu, písku nebo šterku a vody.

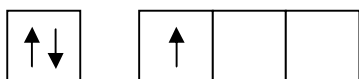
## 14.4. Otázky a úkoly.

1. Vysvětlete, proč jsou tetrelly čtyřvazné.
2. Co je příčinou rozdílných vlastností grafitu a diamantu.
3. Kde se využívají redukční vlastnosti uhlíku a oxidu uhelnatého?
4. Vysvětlete složení, výrobu a použití skla, porcelánu a cementu.
5. Vyjmenujte nejdůležitější bezkyslíkaté sloučeniny uhlíku.
6. Vysvětlete výskyt uhlíku a křemíku v přírodě.
7. Uveďte příklady praktického využití jednotlivých modifikací uhlíku.

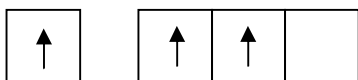
## 15. $p^1$ -prvky (triely).

### 15.1. Obecná charakteristika.

Triely jsou bor, hliník, indium, gallium a thallium. Elektronová konfigurace jejich valenčních orbitalů v základním stavu je  $ns^2 np^1$ :



Atomy trielů mají tři valenční elektrony. V základním stavu je jeden valenční elektron nespárovaný. **V základním stavu jsou atomy trielů jednovazné.** Počet nespárovaných elektronů lze zvýšit excitací jednoho elektronu z orbitalu  $ns$  do prázdného orbitalu  $np$ . **V excitovaném stavu jsou atomy trielů trojvazné:**



Podle počtu vytvářených vazeb  $\sigma$  a  $\pi$  se hybridizují (energeticky a tvarově sjednocují) orbitaly  $s$  a  $p$  v různém počtu. V úvahu přicházejí hybridizace typu  $sp^2$  a  $sp$ .

Elektronegativita trielů je poměrně nízká. **S výjimkou boru jsou všechny ostatní triely kovy.** Proto mají ve sloučeninách kladná oxidační čísla I a III. Pouze bor ve sloučeninách s kovy (boridy) má záporné oxidační číslo -III.

Pro stálost kladných oxidačních čísel trielů platí stejné pravidlo jako v případě tetrelů, pentelů a chalkogenů. **Borné a hlinné sloučeniny jsou velmi nestálé (jsou silná redukční činidla), naopak velmi stálé jsou sloučeniny borité a hlinité.** V případě thallia je situace opačná. **Thallité sloučeniny jsou nestálé (jsou silná oxidační činidla) a stálé jsou sloučeniny thallné. Žádné sloučeniny trielů nemají iontový charakter.**

Bor a jeho sloučeniny nepatří mezi nejvýznamnější ani příliš rozšířené. Ostatní triely jsou kovy a bude o nich pojednáno v kapitole o kovech.

## 16. Kovy v periodické soustavě prvků.

### 16.1. Obecná charakteristika.

Kovy jsou elektropozitivní prvky. Snadno tvoří kationty, **mají nízké ionizační energie.** Ve sloučeninách mají kovy kladná oxidační čísla (jejich elektronegativita je

menší nebo rovna 1,7). **Jejich atomy jsou v atomových krystalových strukturách pou-  
tány kovovou vazbou.**, kterou vytváří elektronový plyn. Hranice mezi kovy a nekovy vede v  
PSP zhruba po úhlopříčce B <---> Po.

## 16.2. Výskyt v přírodě.

**Naprostá většina kovů se v přírodě vyskytuje vázaná.** Minerály vhodné pro prů-  
myslovou výrobu kovů se nazývají rudy. **Jen některé kovy se v přírodě nacházejí i volné -  
ryzí.** Jsou to zlato, stříbro, platina a rtuť. **Nejčastějšími sloučeninami kovů v přírodě jsou  
oxidy, sulfidy, halogenidy, sírany a uhličitany.**

Příklady důležitých rud z uvedených skupin sloučenin jsou:

**a) oxidy – krevet (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), hnědel (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O), magnetit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.FeO), burel (MnO<sub>2</sub>),  
bauxit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).**

**b) sulfidy – galenit (PbS), sfalerit (ZnS), pyrit (FeS<sub>2</sub>).**

**c) halogenidy – fluorit (CaF<sub>2</sub>), sůl kamenná (NaCl).**

**d) sírany – sádrovec (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), baryt (BaSO<sub>4</sub>).**

**e) uhličitany – siderit (ocelek) (FeCO<sub>3</sub>), vápenec (CaCO<sub>3</sub>).**

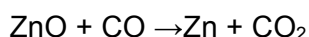
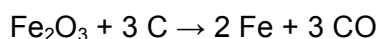
## 16.3. Výroba.

Ve všech svých sloučeninách mají kovy kladná oxidační čísla. **Kovy se vyrábějí ze  
svých sloučenin redukcí:**

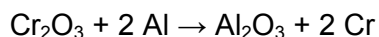


Způsob provedení redukce a použité redukční činidlo je u různých kovů různý. Pře-  
devším záleží na druhu sloučeniny, ve které je kov vázán. Nejčastější jsou tyto způsoby vý-  
roby (redukce):

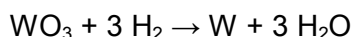
**1. Z oxidů se kovy nejčastěji redukuje uhlíkem nebo oxidem uhelnatým:**



**2. Kovy, které z oxidů nelze redukovat uhlíkem (protože s ním reagují za vzniku karbidů)  
se redukuje hliníkem (tzv. aluminotermie):**

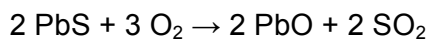


**3. Ve velmi čistém stavu lze kovy z oxidů získat redukcí vodíkem:**



**4. Z halogenidů se kovy vyrábějí elektrolýzou tavenin.** Takto se vyrábějí např. alkalické  
kovy a kovy alkalických zemin.

Sulfidy, sírany nebo uhličitany se před vlastní redukcí přeměňují na oxidy nebo halo-  
genidy, např.:



## 16.4. Fyzikální vlastnosti kovů.

Fyzikální vlastnosti pevných látek závisí na druhu a pevnosti krystalové struktury.

### 1. Druh krystalové struktury.

**Všechny kovy mají atomovou krystalovou strukturu s elektronovým plynem.** Tento typ krystalové struktury udílí kovům jejich **charakteristické vlastnosti: kujnost, tažnost, tepelná a elektrická vodivost.**

### 2. Pevnost krystalové struktury.

Je dána hustotou elektronového plynu. Pevnost krystalové struktury **má vliv především na tvrdost a velikost teploty tání.**

Významnou fyzikální vlastností kovů je schopnost tvořit slitiny. **Slitiny vznikají ztuhnutím roztavené směsi kovů.** Podmínkou je vzájemná mísitelnost roztavených kovů. (Např. hliník s olovem nebo olovo se zinkem netvoří slitiny, protože kapalné fáze těchto kovů jsou nemísitelné). Vzájemná mísitelnost roztavených kovů je podmíněna přibližně stejnou velikostí atomů míšených kovů a jejich podobnými chemickými vlastnostmi. Jsou-li tyto podmínky splněny, mohou se atomy různých kovů navzájem zastupovat v krystalové struktuře, která vzniká chlazením roztavené směsi. **Slitina je homogenní směs – tuhý roztok.**

**Vlastnosti slitin se mnohdy podstatně liší od vlastností původních (čistých) kovů.** Platí:

- 1. Elektrická vodivost slitin je zpravidla menší** než elektrická vodivost čistých kovů.
- 2. Teploty tání slitin jsou zpravidla výrazně nižší** než teploty tání samotných kovů.
- 3. Tvrdost slitin je obvykle větší** než tvrdost jednotlivých složek.

Vlastnosti slitin a možnosti jejich ovlivňování (např. změnou poměrného zastoupení jednotlivých kovů ve slitině) způsobuje, že **slitiny jsou pro technické využití vhodnější materiály než čisté kovy.**

### Příklady slitin, jejich složení, vlastnosti a použití:

Název	Složení	Použití (fyzikální vlastnosti)
Nerez ocel	Fe(80,6%),Cr(18%),Ni(1%),C(0,4%)	potravinářství, chirurgické nástroje
Vanadiová ocel	Fe(98%),C(1%),V(1%)	automobilový průmysl
Pružinová ocel	Fe(98,6%),Cr(1%),C(0,4%)	pružiny a holící čepelky
Zlato 18 karátů	Au(75%),Ag(24%),Cu(1%)	klenotnictví
Konstantan	Ni,Mn,Cu	málo vodivý, elektrické odpory
Bronz cínový	Sn,Cu	tvrdý, pevný, dobře slévatelný
Alpaka	Ni,Zn,Cu	jídelní a ozdobné předměty
Magnalium	Mg,Al	konstrukční materiál v letectví
Dural	Mn,Cu,Mg,Al	dobře kalitelný konstrukční materiál
Pájky	Sn,Pb	nízké teploty tání, k pájení kovů
Ložiskové kovy	Sn,Sb,Cu,Pb	pro výrobu ložisek
Liteřina	Sn,Sb,Pb	v tiskařství k odlévání písmen

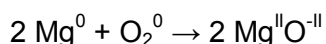
### Nízkotavitelné (= lehkotavitelné) slitiny:

Název	Složení	Teplota tání
Newtonův kov	Bi(53%),Sn(26%),Cd(21%)	103 °C
Roseho kov	Bi(50%), Sn(25%),Pb(25%)	94 °C
Lichtenbergův kov	Sn(50%),Pb(25%),Cd(25%)	86 °C
Woodův kov I	Bi(50%),Sn(12,5%),Pb(25%),Cd(12,5%)	60 °C
Woodův kov II	Bi(41%),Sn(10,8%),Pb(22,1%),Cd(8,2%),In(18,1%)	47 °C
Slitina Ga-In	Ga(76%),In(24%)	16 °C
Slitina K-Na	K(80%),Na(20%)	-10 °C

## 16.5. Chemické vlastnosti kovů.

Naprostá většina kovů reaguje s většinou nekovů, zejména s halogeny a chalkogeny. Některé kovy jsou velmi reaktivní, např. alkalické kovy. Většina kovů reaguje se svými partnery za vyšších teplot, nebo přítomnosti katalyzátorů. Jen málo kovů je chemicky téměř netečných, např. zlato, platina.

**Reakcí kovů s kyslíkem vznikají oxidy, např.:**

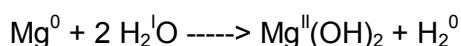


Většina oxidů kovů má zásaditý charakter. Je to většina oxidů kovů s oxidačním číslem I – IV. Oxidy kovů s oxidačním číslem V – VII jsou kyselé (např. CrO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Některé oxidy jsou amfoterní (např. ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**Reakcí kovů se sírou vznikají sulfidy.** S výjimkou sulfidů alkalických kovů jsou nerozpustné ve vodě. Většina sulfidů kovů má charakteristickou barvu.

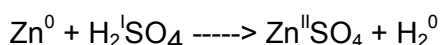
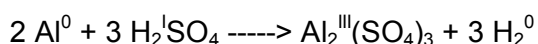
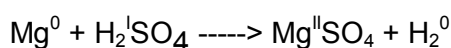
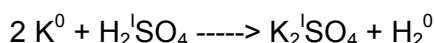
**Reakcí kovů s halogeny vznikají halogenidy.** Nejvýznamnější jsou halogenidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin.

**Reakcí kovů s vodou** (popř. vodní párou za vysokých teplot) **vznikají hydroxidy a vodík**, např.:



Zlato a platina s vodou nereagují.

**Reakcí kovů s vodnými roztoky kyselin vznikají soli a vodík**, např.:



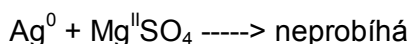
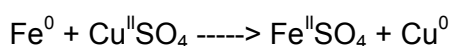
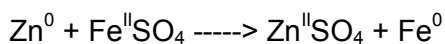
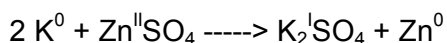
Některé kovy s vodnými roztoky kyselin nereagují, např. zlato, platina, stříbro.

**Všechny uvedené reakce (ale i jiné) kovů jsou redoxní a kov vystupuje jako redukční činidlo.** Např. redukují vodík z vody nebo vodných roztoků kyselin. Reakce různých kovů s vodou nebo vodnými roztoky kyselin probíhají různými rychlostmi. To znamená, že **různé kovy mají různě velkou redukční schopnost.** Některé kovy mají tak malé redukční schopnosti, že nemohou redukovat vodík z vody nebo vodných roztoků kyselin. **Podle zmenšující se redukční schopnosti lze kovy seřadit do řady zvané BEKETOVOVA řada kovů.**

Li, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Cd, Ti, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Ag, Hg, Pd, Au, Pt

**S vodou a vodnými roztoky kyselin reagují za vzniku vodíku** (kov je redukčním činidlem) **jen kovy umístěné v BEKETOVOVĚ řadě nalevo od vodíku.** Čím rychleji a snadněji reakce probíhá, tím více nalevo od vodíku je kov umístěn. **Kovy umístěné v BEKETOVOVĚ řadě napravo od vodíku** mají velmi malou redukční schopnost a **nemohou redukovat vodík z vody nebo vodných roztoků kyselin. Nazývají se ušlechtilé kovy.**

**Každý kov vykazuje redukční účinky vůči všem kovům ležícím v BEKETOVOVĚ řadě napravo od něho**, např.:



## 16.6. Otázky a úkoly.

1. Jmenujte některé minerály používané jako rudy.
2. Vysvětlete podstatu výroby kovů.
3. Které jsou nejvýznamnější fyzikální vlastnosti kovů, a kterými skutečnostmi jsou ovlivněny:
4. Jmenujte některé slitiny, jejich složení a použití.
5. Vysvětlete reakce kovů s těmito reaktanty:
  - a) halogeny,
  - b) chalkogeny,
  - c) vodou,
  - d) vodnými roztoky kyselin.
6. Co je BEKETOVOVA řada kovů, a které informace poskytuje?

## 17. p-prvky s kovovým charakterem.

Mezi **p-prvky** s kovovým charakterem patří **bismut** ze skupiny pentelů, **cín** a **olovo** ze skupiny tetrelů a **hliník**, **gallium**, **indium** a **thalium** ze skupiny trielů. **Nejdůležitější** a v praxi nejpoužívanější kovy této množiny prvků **jsou cín** s roční celosvětovou spotřebou asi  $10^5$  tun, **olovo** ( $10^7$  tun) a **hliník** ( $10^7$  tun). Další text proto bude zaměřen výlučně na tyto tři kovové prvky.

### 17.1. Obecná charakteristika.

Viz kapitoly **13.1.** (pentely), **14.1.** (tetrelly), **15.1.** (trielly).

### 17.2. Výskyt v přírodě.

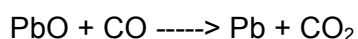
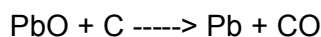
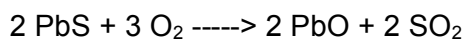
Všechny tři prvky se v přírodě vyskytují **pouze vázané**. **Cín** zejména v minerálu **kasiterit (cínovec) – SnO<sub>2</sub>**, **olovo** v minerálu **galenit – PbS** a **hliník** v minerálech **bauxit – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O** a **kryolit – Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>**. Všechny uvedené minerály jsou zároveň rudami. Hliník je třetí nejrozšířenější prvek zemské kůry.

### 17.3. Výroba.

**Cín** se vyrábí redukcí SnO<sub>2</sub> uhlíkem při teplotě asi 1300 °C:



**Olovo** se vyrábí redukcí PbO uhlíkem a vzniklým oxidem uhelnatým. PbO se získává z galenitu pražením:



**Hliník** se vyrábí **elektrolýzou taveniny směsi bauxitu a kryolitu**. Kryolit se k bauxitu přidává proto, že teplota tání směsi je nižší než teplota chemicky čisté látky. (Teplota tání směsi bauxitu a kryolitu je asi 950 °C). **Hliník se vylučuje na katodě (katodická redukce)**.

#### 17.4. Fyzikální vlastnosti.

**Cín** je stříbrolesklý měkký kov, tažný a kujný. Lze jej vyválcovat do tenké folie (stanio). Má nízkou teplotu tání (232 °C). Jeho čtverečná modifikace je stálá za "pokojové" teploty, ale při dlouhotrvající teplotě nižší než 13,2 °C se přeměňuje na krychlovou modifikaci. Cínové předměty zasažené touto přeměnou se postupně rozpadají na prášek (tzv. "cínový mor").

**Olovo** je šedomodrý měkký kov, dobře kujný. Má nízkou teplotu tání (327 °C).

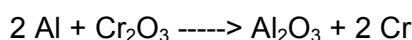
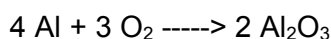
**Hliník** je stříbrolesklý, měkký kov s malou hustotou. Je velmi dobře kujný a tažný a výborným vodičem elektřiny a tepla. Lze jej válcovat na tenkou folii (alobal). Jeho teplota tání je 667 °C.

#### 17.5. Chemické vlastnosti.

**Cín** je poměrně málo reaktivní. Je odolný proti působení vzduchu, vody, zředěných vodných roztoků kyselin a hydroxidů. Proto **cínové a pocínované předměty jsou odolné proti korozi**.

**Olovo** je reaktivnější než cín.

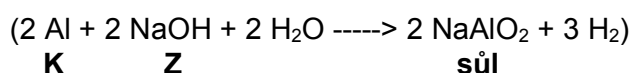
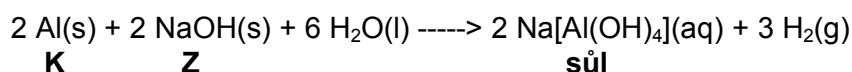
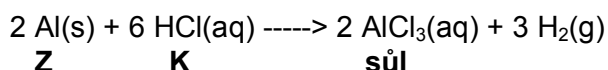
**Hliník je velmi slučivý s kyslíkem** (zejména hliníkový prach), a to volným i vázaným v oxidech:



**Slučivost hliníku s kyslíkem vázaným v oxidech se využívá při výrobě některých kovů**, např. Mn, Mo, Cr a V. Hliník v těchto reakcích je redukčním činidlem. **Způsob výroby kovů pomocí hliníku jako redukčního činidla se nazývá aluminotermie**.

Na vzduchu je hliník odolný proti korozi, protože jeho povrch se pokrývá souvislou tenkou vrstvou oxidu hlinitého (viz slučivost hliníku s kyslíkem), která chrání hliník před další oxidací (brání pronikání kyslíku pod vrstvu oxidu hlinitého) a chrání i před působením některých dalších látek ve vzduchu. Umělé zesílení vrstvy oxidu hlinitého anodickou oxidací se nazývá **eloxování**

**Hliník je amfoterní prvek**. Tato vlastnost se projevuje při jeho reakci s vodnými roztoky silných kyselin a hydroxidů alkalických kovů:





V obou případech vzniká jako hlavní produkt sůl. Reaguje-li hliník jako zásada je v soli jako kation (hlinitá sůl). Reaguje-li hliník jako kyselina je v soli jako součást aniontu (hlinitan).

## 17.6. Použití.

**Cín** se používá k pocínování železných plechů a k výrobě slitin, např. bronzu (slitina Sn a Cu) nebo pájky (slitina Sn a Pb).

**Olovo** se nejvíce potřebuje na výrobu akumulátorů nebo různých slitin, např. pájka, ložiskové kovy, liteřina.

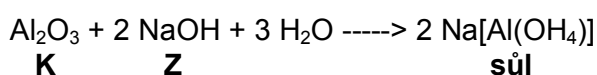
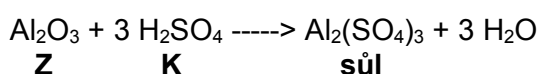
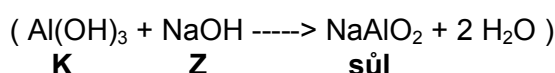
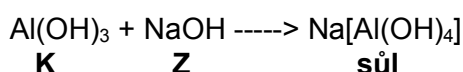
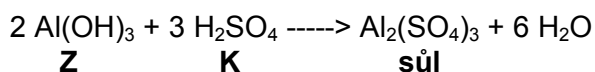
**Hliník** se používá k výrobě slitin, např. dural nebo magnalium. V elektrotechnice se používá jako vodič elektrického proudu, v hutnictví jako redukční činidlo při aluminotermické výrobě kovů. Pro svoji lehkost a pevnost se používá k výrobě nádobí, sudů a dalších užitečných předmětů.

## 17.7. Sloučeniny.

Sloučeniny cíničité ( $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ) jsou stálejší než sloučeniny cínaté ( $\text{Sn}^{\text{II}}$ ). Naopak sloučeniny olovičité ( $\text{Pb}^{\text{IV}}$ ) jsou méně stálé než sloučeniny olovnaté ( $\text{Pb}^{\text{II}}$ ).

Důležitou sloučeninou olova je **suřík (= minium)**. Chemicky je suřík **oxid olovnato-olovičitý** ( $2 \text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ , zkráceně  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ). Suřík se jako barvivo používá při výrobě antikorozních nátěrových laků (tzv. základové konstrukční barvy).

Nejdůležitější sloučeniny hliníku jsou **oxid hlinitý –  $\text{Al}_2\text{O}_3$**  a **hydroxid hlinitý –  $\text{Al}(\text{OH})_3$** . Obě látky **jsou amfoterní**. S kyselinami reagují jako zásady za vzniku hlinitých solí, s hydroxidy reagují jako kyseliny za vzniku hydroxohlinitanů (srovnej s amfoteritou hliníku jako prvku):



## 17.8. Otázky a úkoly.

1. Jmenujte některé minerály (nejenom rudy) obsahující cín nebo olovo nebo hliník.
2. Vysvětlete výrobu hliníku.
3. Vyjmenujte nejdůležitější fyzikální vlastnosti cínu, olova a hliníku.
4. Co je aluminotermie a k čemu se využívá?
5. Proč je hliník na vzduchu poměrně stálý?

6. Co je eloxování a k čemu se využívá?

7. Vysvětlete na konkrétních reakcích amfoterní vlastnosti hliníku a jeho sloučenin.

## 18. s-prvky s kovovým charakterem.

### 18.1. Obecná charakteristika.

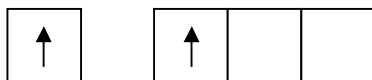
Kromě vodíku a helia jsou všechny **s-prvky** kovy. Jsou umístěny v prvních dvou skupinách PSP. Kovy v první skupině PSP jsou **s<sup>1</sup>-prvky (alkalické kovy)**, kovy ve druhé skupině PSP jsou **s<sup>2</sup>-prvky (kovy alkalických zemin)**. Alkalické kovy jsou: **lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium, francium**. Kovy alkalických zemin jsou: **beryllium, hořčík, vápník, stroncium, baryum, radium**.

**Elektronová konfigurace valenčních orbitalů alkalických kovů je  $ns^1 np^0$ .**

**Elektronová konfigurace valenčních orbitalů kovů alkalických zemin je  $ns^2 np^0$ .**

**Atomy alkalických kovů mají jeden valenční elektron v orbitalu ns (proto název s<sup>1</sup>-prvky). Atomy alkalických kovů jsou vždy jednovalné.**

**Atomy kovů alkalických zemin mají dva valenční elektrony v orbitalu ns (proto název s<sup>2</sup>-prvky). Atomy kovů alkalických zemin mají oba valenční elektrony spárované, proto mohou chemické vazby tvořit až po excitaci jednoho elektronu z orbitalu ns do prázdného orbitalu np. V excitovaném stavu jsou atomy kovů alkalických zemin dvojevalné:**



Při tvorbě chemických vazeb **atomy kovů alkalických zemin jsou v hybridním stavu sp. Molekuly jejich sloučenin jsou lineární.**

**Alkalické kovy i kovy alkalických zemin mají velmi nízkou elektronegativitu. Ve všech svých sloučeninách mají vždy kladné oxidační číslo (alkalické kovy I, kovy alkalických zemin II). Vzhledem k nízké elektronegativitě jsou chemické vazby v molekulách sloučenin s nekovy zpravidla iontové. Naprostá většina sloučenin alkalických kovů i kovů alkalických zemin má iontovou krystalovou strukturu a tedy všechny vlastnosti charakteristické pro iontové sloučeniny. Elektronegativita s-prvků klesá ve skupinách se vzrůstajícím protonovým číslem. Ve stejném směru klesá i hodnota ionizační energie a zvyšuje se schopnost tvořit kationty. Zvětšující se schopnost odštěpovat valenční elektrony lze vysvětlit zvyšující se vzdáleností valenčních orbitalů od jádra a zmenšujícím se přitažlivým vlivem jádra na valenční elektrony (Li 2s<sup>1</sup>, Cs 6s<sup>1</sup> a Be 2s<sup>2</sup>, Ba 6s<sup>2</sup>).**

Vzhledem k velké schopnosti tvořit kationty (a zvyšovat tak hodnotu svého oxidačního čísla) **jsou alkalické kovy a kovy alkalických zemin silná redukční činidla.**

### 18.2. Výskyt v přírodě.

Vzhledem ke značné reaktivitě se všechny alkalické kovy i kovy alkalických zemin vyskytují pouze vázané.

**Alkalické kovy se nejčastěji vyskytují v podobě chloridů**, např. v minerálech **sůl kamenná** (chlorid sodný, NaCl), **sylvín** (chlorid draselný, KCl), **karnalit** (KCl.MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O). **Sodík a draslík jsou biogenní prvky.**

**Kovy alkalických zemin se nejčastěji vyskytují v uhličitanech, síranech, fosforečnanech a křemičitanech**, např. v minerálech **magnezit** (uhličitan hořečnatý, MgCO<sub>3</sub>), **dolomit** (uhličitan hořečnato-vápenatý, MgCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), **vápenec** (uhličitan vápenatý CaCO<sub>3</sub>), **sádrovec** (dihydrát síranu vápenatého, CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), **apatit** (bisfosforečnan trivápenatý, 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.CaF<sub>2</sub> nebo CaCl<sub>2</sub>), **fosforit** (3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.Ca(OH)<sub>2</sub>), **celestyn** (síran strontnatý, SrSO<sub>4</sub>), **baryt** (síran barnatý, BaSO<sub>4</sub>). **Hořčík a vápník jsou biogenní prvky.**

### 18.3. Výroba.

**Alkalické kovy a kovy alkalických zemin se vyrábějí elektrolýzou tavenin chloridů.** Kov se vylučuje na katodě (katodická redukce). Ve větším měřítku se vyrábějí pouze sodík a hořčík (roční celosvětová spotřeba 10<sup>5</sup> t).

### 18.4. Fyzikální vlastnosti.

Alkalické kovy i kovy alkalických zemin jsou na čerstvém řezu stříbrolesklé. Řez se však rychle pokrývá vrstvou příslušného oxidu nebo hydroxidu, což je důsledek reakce se vzdušným kyslíkem a vlhkostí. Mají malou hustotu a výjimkou beryllia jsou velmi měkké. Alkalické kovy mají nízké teploty tání, které se snižují se vzrůstajícím protonovým číslem:

Li	teplota .tání	180,5 °C	hustota	0,53 g.cm <sup>-3</sup>
Na		98		0,97
K		63		0,86
Rb		39		1,53
Cs		29		1,90
Fr		(27)		
Be		1287		1,85
Mg		650		1,74
Ca		839		1,55
Sr		768		2,63
Ba		727		3,62
Ra		(700)		5,5

**Ionty alkalických kovů i kovů alkalických zemin zbarvují oxidační plamen charakteristickou barvou.** Toho lze využít k důkazu kovů ve zkoumaném vzorku:

Li <sup>1+</sup>	karmínově červeně	Ca <sup>2+</sup>	oranžově
Na <sup>1+</sup>	žlutě	Sr <sup>2+</sup>	červeně
K <sup>1+</sup> , Rb <sup>1+</sup> , Cs <sup>1+</sup>	fialově	Ba <sup>2+</sup>	zeleně

## 18.5. Chemické vlastnosti.

S výjimkou beryllia jsou všechny alkalické kovy a kovy alkalických zemin velmi reaktivní. Alkalické kovy jsou reaktivnější než kovy alkalických zemin. Mimořádně ochotně reagují především s kyslíkem, halogeny, vodou a vodnými roztoky kyselin.

Reakce alkalických kovů probíhají velmi rychle až explozivně. **Alkalické kovy se pro svoji mimořádnou reaktivitu musí uchovávat v chemicky netečném prostředí** (např. v petroleji).

Všechny chemické reakce alkalických kovů a kovů alkalických zemin jsou redoxní a kov v nich má úlohu redukčního činidla. **Alkalické kovy i kovy alkalických zemin jsou velmi silná redukční činidla.** (viz jejich postavení v BEKETOVOVĚ řadě prvků).

## 18.6. Použití.

**Sodík** se v laboratořích používá jako redukční činidlo (zejména při syntéze organických sloučenin).

**Draslík** se používá k výrobě slitiny se sodíkem. Tato slitina velmi dobře vede teplo a v kapalném skupenství (teplota tání slitiny je  $-12,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) se používá ke chlazení v atomových reaktorech.

**Cesium** se používá při výrobě fotoelektrických článků.

**Hořčík** se používá k výrobě slitiny magnalium.

## 18.7. Sloučeniny.

### 1. Sloučeniny alkalických kovů.

Nejdůležitější průmyslově vyráběné sloučeniny alkalických kovů jsou **hydroxid sodný, uhličitán sodný a hydrogenuhličitán sodný.**

#### Hydroxid sodný, NaOH

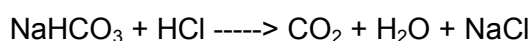
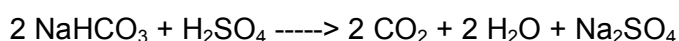
**Vyrábí se elektrolýzou vodného roztoku chloridu sodného.** Na katodě se vylučuje sodík, který s vodou reaguje za vzniku hydroxidu sodného. Používá se při výrobě mýdla, papíru, umělého hedvábí a jako důležitá laboratorní chemikálie.

#### Uhličitán sodný (soda), $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Používá se při výrobě skla a pracích prostředků (změkčuje vodu).

#### Hydrogenuhličitán sodný (jedlá soda), $\text{NaHCO}_3$

Používá se k výrobě prášků do pečiva, jako lék neutralizující zvýšenou kyselost žaludeční šťávy a náplň hasicích přístrojů. Přitom se využívá se jeho reakce s kyselinou za vzniku plynného oxidu uhličitého, který tvoří nehořlavé prostředí a zabraňuje přístupu kyslíku k hořícímu materiálu:



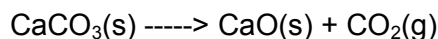
**Hydroxidy alkalických kovů** jsou ve vodném roztoku zcela disociovány na ionty. Jsou proto **velmi silné zásady.** Jejich zásaditost stoupá od LiOH k CsOH.

## 2. Sloučeniny kovů alkalických zemin.

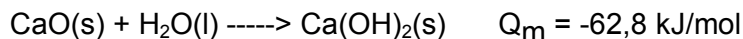
Nejdůležitější jsou sloučeniny vápenaté.

### Oxid vápenatý (pálené vápno), CaO

Vyrábí se tepelným rozkladem uhličitanu vápenatého (vápence) za teploty 900 – 1000 °C:



Používá se ve sklářství, hutnictví, jako hnojivo, nejvíce však ve stavebnictví k přípravě hašeného vápna (hydroxid vápenatý):



### Hydroxid vápenatý (hašené vápno), Ca(OH)<sub>2</sub>

Je málo rozpustný ve vodě. Jeho suspenze ve vodě se nazývá vápenné mléko, čirý nasycený roztok hydroxidu vápenatého se nazývá vápenná voda. Hydroxid vápenatý se pod názvem hašené vápno používá ve stavebnictví k přípravě malty. Malta je směs hašeného vápna, vody a písku. Používá se jako pojivo stavebních materiálů, např. cihel nebo tvárníc. Pevné spojení stavebních materiálů je způsobeno tvrdnutím malty na vzduchu. Tvrdnutí malty způsobuje reakce hydroxidu vápenatého se vzdušným oxidem uhličitým, při které vzniká uhličitan vápenatý:

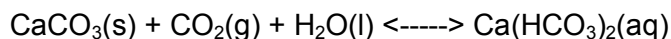


### Síran vápenatý (sádrovec), CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

Je ve vodě velmi málo rozpustný. Jako přírodnina je příčinou trvalé tvrdosti vody. Zahříváním sádrovce nad 100 °C uniká část krystalové vody a vzniká **pálená sádra (CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O)**. Smísením s vodou se sádra opět hydratuje a zvětšuje svůj objem. Sádra se používá např. při stavebních činnostech.

### Uhličitan vápenatý (vápeneček), CaCO<sub>3</sub>

Vápeneček je v přírodě nejrozšířenější sloučeninou vápníku. Vyskytuje se ve dvou krystalových modifikacích. Nejčastěji jako **kalcit** (šesterečná krystalová struktura), méně často jako **aragonit** (kosočtverečná krystalová struktura). (Pozn.: **mramor** je technické pojmenování pro vápeneček, který lze leštit, **křída** je vápeneček vzniklý ze schránek mořských organismů). Uhličitan vápenatý se rozpouští ve vodě obsahující oxid uhličitý:



Obě reakce (přímá i zpětná) jsou rozhodující pro oběh vápníku v přírodě a vznik krasových útvarů (vápencová pohoří, krasové jeskyně s krápníky apod.).

Vápeneček má použití jako stavební kámen, je surovinou pro výrobu páleného vápna. Jemně rozemletý vápeneček se používá k úpravě těžkých a kyselých zemědělských půd.

Vápeneček spolu s **křemičitanem vápenatým (CaSiO<sub>3</sub>)** a **hlinitokřemičitanem vápenatým (Ca(AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub>)** je surovinou pro výrobu **cementu**. Cement je směs látek (vápeneček, křemičitan a hlinitokřemičitan vápenatý), která po smísení s vodou a pískem nebo štěrkem tvrdne v beton. Beton je důležitý stavební materiál.

### Hydrogenuhličitan vápenatý, Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Způsobuje přechodnou tvrdost vody.

Některé vápenaté sloučeniny se používají jako průmyslová hnojiva, např. Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – vápenný ledek, Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> – superfosfát.

## 18.8. Otázky a úkoly.

1. Vysvětlete, proč jsou **s-prvky** velmi reaktivní.
2. Proč jsou alkalické kovy měkké a mají nízké teploty tání?
3. Proč se sloučeniny alkalických kovů dobře rozpouštějí ve vodě?
4. Vyjmenujte některé minerály obsahující alkalické kovy a kovy alkalických zemin.
5. Vysvětlete rozdíl ve způsobu výroby sodíku a hydroxidu sodného.
6. Vysvětlete princip tvrdnutí vápenné malty, betonu a sádry.
7. Vysvětlete chemickou podstatu krasových jevů.
8. Napište chemickou rovnici hašení vápna.
9. Napište chemické rovnice reakcí
  - a) draslíku s vodou,
  - b) sodíku s kyslíkem,
  - c) lithia s kyselinou chlorovodíkovou,
  - d) draslíku s chlorem.
10. Vyjmenujte důležité sloučeniny sodíku a uveďte jejich vlastnosti a použití.
11. Co je pálené a hašené vápno? K čemu se tyto sloučeniny používají?
12. Co je sádra? Z čeho a jak se vyrábí a k čemu se používá?
13. Které sloučeniny vápníku:
  - způsobují trvalou a přechodnou tvrdost vody,
  - se používají jako průmyslová hnojiva,
  - se používají ve stavebnictví?

## 19. d-prvky.

### 19.1. Obecná charakteristika.

**d-prvky jsou umístěné ve 4. – 7. periodě mezi s-prvky a p-prvky. Proto se nazývají přechodné prvky.**

Atomy d-prvků mají v základním stavu valenční elektrony v orbitalech **ns** a **(n-1)d**. **Obsazení valenčních orbitalů d-prvků elektrony lze zapsat:  $ns^2 (n-1)d^{1-10}$ .** Počet valenčních elektronů **d-prvků** se tedy pohybuje od tří ( **$ns^2(n-1)d^1$** : Sc, Y, La, Ac) do dvanácti ( **$ns^2(n-1)d^{10}$** : Zn, Cd, Hg).

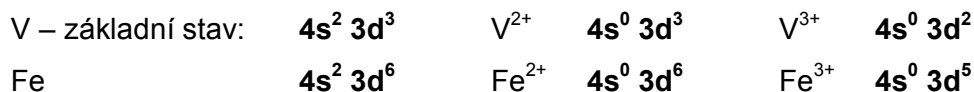
Protože se u **d-prvků** postupně zaplňují valenční **d**-orbitaly jedním až deseti elektrony, tvoří v PSP **d-prvky** celkem 10 skupin. U některých **d-prvků** existují odchylky od očekávaného obsazení valenčních orbitalů podle výstavbového pravidla (např. Cr, Mo, Pt, Cu, Ag, Pd). Tyto odchylky lze vysvětlit větší stabilitou z poloviny obsazených nebo úplně obsazených **d**-orbitalů.

**Vazebné možnosti d-prvků závisí na:**

- a) celkovém počtu valenčních elektronů,
- b) počtu nespárovaných elektronů utvořených excitací,
- c) zapojení prázdných (n-1)d orbitalů do tvorby koordinačních chemických vazeb jako příjemců elektronových párů.

**Elektronegativitou se d-prvky od sebe příliš neliší (ani ve skupinách, ani v periodách).**

S výjimkou rtuti **se d-prvky podobají i hodnotami ionizační energie**, která (s výjimkou rtuti) nepřesahuje 900 kJ/mol. **d-prvky jsou elektropozitivní, snadno tvoří kationty**. Při tvorbě kationtů jsou od atomů **d-prvků** přednostně odštěpovány elektrony z orbitalu **ns**:



Podobné hodnoty elektronegativity a ionizační energie a poměrně velký počet valenčních elektronů i prázdných orbitalů způsobují, že **d-prvky mají mnohé společné vlastnosti nejen ve skupinách, ale i v periodách**.

### 19.1.1. Společné vlastnosti d-prvků.

#### 1. Všechny d-prvky jsou kovy.

Protože atomy **d-prvků** mají poměrně velký počet valenčních elektronů, je elektro-  
nový plyn v krystalové struktuře poměrně hustý. To má za následek značnou pevnost krys-  
talové struktury. **d-prvky se vyznačují velkou tvrdostí a vysokými teplotami tání**, např.:

Sc	teplota tání	1 539 °C	Y	1 523	La	920	Ac	1 050
Ti		1 667	Zr	1 852	Hf	2 227		
V		1 915	Nb	2 468	Ta	2 996		
Cr		1 900	Mo	2 617	W	3 410		
Mn		1 244	Tc	2 172	Re	3 180		
Fe		1 536	Ru	2 310	Os	3 045		
Co		1 495	Rh	1 965	Ir	2 410		
Ni		1 455	Pd	1 554	Pt	1 772		
Cu		1 083	Ag	962	Au	1 064		
<b>Zn</b>		<b>419</b>	<b>Cd</b>	<b>321</b>	<b>Hg</b>	<b>-39</b>		

Výjimečně nízké teploty tání zinku, kadmia a rtuti jsou způsobeny jejich plně obsa-  
zenými valenčními orbitaly ( $\mathbf{ns^2 (n-1)d^{10}}$ ), čímž se podobají vzácným plynům. Jejich valenční  
elektrony se jen málo a neochotně podílejí na kovové vazbě (elektronovém plynu). To způ-  
sobuje velmi malou pevnost jejich krystalových struktur.

#### 2. Většina d-prvků má poměrně značnou hustotu.

Jen několik **d-prvků** má hustotu menší než  $7,00 \text{ g.cm}^{-3}$ . Jsou to: Sc (3,02), Y (4,48),  
Ti (4,55), V (5,96), La (6,16), Zr (6,45).

#### 3. Ionty a sloučeniny d-prvků jsou až na výjimky barevné.

Bezbarvé jsou pouze ionty s prázdnými nebo úplně zaplněnými **d**-orbitaly ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  
 $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Ag}^{1+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ).

### Zbarvení komplexních aquakationů některých d-prvků

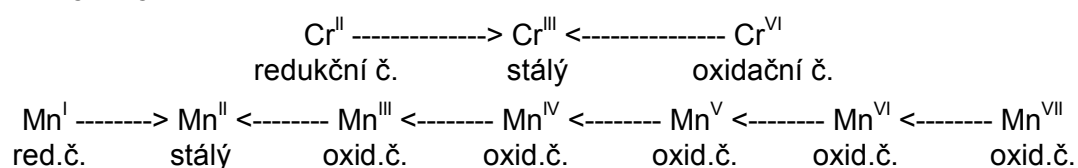
El. konf. d-orbitalů	Kation	Barva
d <sup>0</sup>	Sc <sup>3+</sup>	bezbarvý
d <sup>1</sup>	Ti <sup>3+</sup>	purpurový
	V <sup>4+</sup>	modrý
d <sup>2</sup>	V <sup>3+</sup>	zelený
d <sup>3</sup>	V <sup>2+</sup>	fialový
	Cr <sup>3+</sup>	zelený
d <sup>4</sup>	Cr <sup>2+</sup>	modrý
	Mn <sup>3+</sup>	fialový
d <sup>5</sup>	Mn <sup>2+</sup>	růžový
	Fe <sup>3+</sup>	žlutohnědý
d <sup>6</sup>	Fe <sup>2+</sup>	světle zelený
d <sup>7+</sup>	Co <sup>2+</sup>	růžový
d <sup>8</sup>	Ni <sup>2+</sup>	zelený
d <sup>9</sup>	Cu <sup>2+</sup>	modrý
d <sup>10</sup>	Zn <sup>2+</sup>	bezbarvý

#### 4. Většina d-prvků se ve svých sloučeninách vyskytuje v několika různých kladných oxidačních číslech.

Výjimkou jsou Ag (pouze Ag<sup>I</sup>), Zn (pouze Zn<sup>II</sup>), Cd (pouze Cd<sup>II</sup>). Nejvyšší hodnoty oxidačních čísel mají **d-prvky** ve sloučeninách s fluorem a kyslíkem (zpravidla v těchto sloučeninách dosahují nejvyšší možné oxidační číslo): V<sub>2</sub><sup>V</sup>O<sub>5</sub>, W<sup>VI</sup>F<sub>6</sub>, Mn<sub>2</sub><sup>VII</sup>O<sub>7</sub>, Os<sup>VIII</sup>O<sub>4</sub>, Pt<sup>VI</sup>F<sub>6</sub>. **Různá oxidační čísla téhož d-prvku mají různé acidobazické vlastnosti** a jsou i různě stálá – **mají různé redoxní vlastnosti**. Platí, že **oxid nebo hydroxid prvku s nižším oxidačním číslem je vždy zásaditější**:

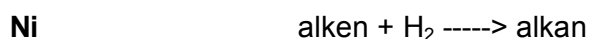
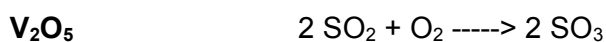
Cr <sup>II</sup> O hydroxidotvorný	Cr <sub>2</sub> <sup>III</sup> O <sub>3</sub> amfoterní	Cr <sup>VI</sup> O <sub>3</sub> kyselinotvorný
Mn <sup>II</sup> O hydroxidotvorný	Mn <sup>IV</sup> O <sub>2</sub> amfoterní	Mn <sub>2</sub> <sup>VII</sup> O <sub>7</sub> kyselinotvorný
Fe(OH) <sub>2</sub> silnější zásada		Fe(OH) <sub>3</sub> slabší zásada

Platí, že **sloučeniny d-prvku s nižším oxidačním číslem jsou redukční činidla** a **sloučeniny s vyšším oxidačním číslem oxidační činidla**:





## 5. Mnohé d-prvky a jejich sloučeniny působí jako katalyzátory chemických reakcí.



## 6. Většina d-prvků má schopnost tvořit koordinační (= komplexní) sloučeniny.

Komplexní (koordinační) sloučeniny obsahují zpravidla několik koordinačních chemických vazeb. Reakce, kterými vznikají, se nazývají koordinační (= komplexotvorné) reakce. **V koordinačních reakcích má atom nebo kation d-prvku úlohu příjemce elektronového páru.**

## 19.2. Koordinační (komplexní) sloučeniny.

### 19.2.1. Obecná charakteristika.

Společným znakem koordinačních sloučenin je přítomnost atomových skupin (= skupin atomů), ve kterých jsou atomy k sobě poutány alespoň jednou koordinační chemickou vazbou. (Pozn.: v chemické teorii i praxi se za koordinační sloučeniny považují zpravidla jen sloučeniny s větším počtem koordinačních chemických vazeb, tedy nikoliv např. oxoniový nebo amonný kation, které obsahují pouze jednu koordinační chemickou vazbu.) **Komplexní (= koordinační) sloučeniny obsahují ve svých strukturních jednotkách nejméně dvě koordinační chemické vazby.** Koordinační vazby jsou „ukryté“: v komplexní částici.

**Koordinační (= komplexní) sloučenina je tvořena strukturními jednotkami obsahujícími alespoň jednu koordinační (= komplexní) částici.**

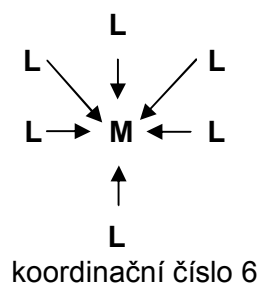
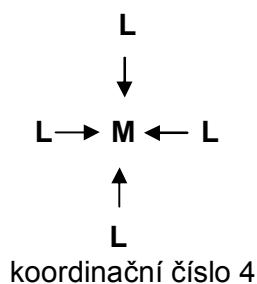
**Koordinační (= komplexní) částice je skupina atomů obsahující alespoň jednu (ale zpravidla více) koordinační chemickou vazbu.** Koordinační chemické vazby jsou obsažené právě v komplexní částici, která je součástí koordinační sloučeniny:

**Molekula komplexní sloučeniny = komplexní částice + zbývající část**

**Každá koordinační (= komplexní) částice je tvořena centrální částí (zpravidla se označuje M), ke které jsou koordinačními chemickými vazbami vázány ligandy ( lat. *ligare* = vázati se, zpravidla se označují L).**

**Centrální část je příjemcem elektronových párů, ligandy jsou dárci elektronových párů.**

**Počet ligandů vázaných koordinační chemickou vazbou na centrální část vyjadřuje koordinační číslo. Nejčastější koordinační čísla jsou 4 a 6.**



**Centrální částí zpravidla bývají atomy nebo kationty d-prvků.** Tyto strukturní jednotky obsahují volné (=prázdné) valenční orbitály a **mohou proto zastávat funkci příjemců elektronových párů.**



Měďnatý kation může být příjemcem čtyř elektronových párů (může vázat čtyři ligandy). Koordinační číslo měďnatého kationtu v komplexních částicích je čtyři.



Železitý kation může být příjemcem šesti elektronových párů (může vázat šest ligandů). Koordinační číslo železitého kationtu v komplexních částicích je šest.

**Ligandy jsou strukturní jednotky s volnými elektronovými páry. Mohou jimi být molekuly s volným elektronovým párem (např.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ) nebo anionty (nejčastěji  $\text{F}^{1-}$ ,  $\text{Cl}^{1-}$ ,  $\text{Br}^{1-}$ ,  $\text{I}^{1-}$ ,  $\text{CN}^{1-}$ ,  $\text{OH}^{1-}$ ).**

**Komplexní částice může být podle výsledného elektrického náboje elektricky neutrální, nebo komplexním kationtem, nebo komplexním aniontem. Vzorec komplexní částice se zapisuje do hranaté závorky.**

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  komplexní kation, centrální částí je  $\text{Cu}^{2+}$ , ligandy jsou čtyři molekuly amoniaku.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  komplexní anion, centrální částí je  $\text{Fe}^{3+}$ , ligandy je šest kyanidových aniontů  $\text{CN}^{1-}$ .

$[\text{Ti}(\text{NO}_3)_4]$  komplexní molekula, centrální částí je  $\text{Ti}^{4+}$ , ligandy jsou čtyři dusičnanové anionty  $\text{NO}_3^{1-}$ .

## 19.2.2. Názvosloví koordinačních sloučenin.

Název koordinační sloučeniny je složen z názvu komplexní částice a z názvu druhé části strukturní jednotky:

**název = název komplexní částice + název druhé části**

**Název komplexní částice** je sestaven z:

1. počtu ligandů,
2. názvu ligandů,
3. názvu centrální části.

V tomto pořadí jsou tyto informace v názvu komplexní částice také uvedeny.

**Počet ligandů se vyjadřuje řeckou číslovkovou předponou (nejčastěji tetra-, nebo hexa-).**

**Název ligandů je v případě molekul latinský (např.  $\text{H}_2\text{O}$  aqua,  $\text{NH}_3$  ammin,  $\text{CO}$  karbonyl,  $\text{NO}$  nitrosyl). Názvy aniontových ligandů mají zakončení -o (  $\text{F}^{1-}$  fluoro,  $\text{Cl}^{1-}$  chloro,  $\text{Br}^{1-}$  bromo,  $\text{I}^{1-}$  jodo,  $\text{O}^{2-}$  oxo,  $\text{H}^{1-}$  hydrido,  $\text{S}^{2-}$  thio,  $\text{CN}^{1-}$  kyano,  $\text{SCN}^{1-}$  thiokyano,  $\text{OH}^{1-}$  hydroxo).**

**Název centrální části je český a má zakončení odpovídající oxidačnímu číslu centrální části.** Důležitá je pro utvoření koncovky názvu centrální části skutečnost, zda komplexní částice je kation nebo anion.



#### 19.2.4. Význam komplexních sloučenin.

Komplexní sloučeniny mají uplatnění v analytické chemii a jako katalyzátory. Mnohé komplexní sloučeniny jsou nepostradatelné pro organismy (např. **hemoglobin** – komplexní sloučenina železa, **chlorofyl** – komplexní sloučenina hořčíku, **vitamin B<sub>12</sub>** – komplexní sloučenina kobaltu).

#### 19.2.5. Otázky a úkoly.

1. Pojmenujte komplexní částice:

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{AuF}_4]^{1-}$ ,  $[\text{Au}(\text{OH})_4]^{1-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{1+}$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{CN})(\text{NO})]^{2+}$ .

2. Pojmenujte komplexní sloučeniny:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Rb}_2[\text{SnCl}_6]$ ,  $\text{Na}_2[\text{SbCl}_5]$ ,  $\text{Li}_2[\text{BeF}_4]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{K}[\text{AlF}_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{FeCl}_4]$ ,  $\text{Pb}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ ,  $\text{Ca}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ,  $\text{K}_3[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$ ,  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$ .

3. Odvoďte vzorce komplexních sloučenin:

hexakynoželeznan tetradraselný, tetrakyanonikl tetradraselný, tetrafluorostříbřitan draselny, tetrahydroxozlatitan sodný, chlorid hexaaquachromitý, chlorid-síran hexaamminkobaltitý, pentakyno-nitrosylželezitan disodný, karbonyl-pentakynoželeznan tridraselný, chlorid pentaammin-aquakobaltitý, tetrachloroplatnan tetraamminplatnatý, tetrahydridohlinitan lithný.

### 20. Prvky skupiny chromu.

#### 20.1. Obecná charakteristika.

**Prvky skupiny chromu jsou chrom, molybden a wolfram.** Celosvětová spotřeba těchto kovů je: chrom  $10^6$  t, molybden  $10^5$  t, wolfram  $10^5$  t.

#### 20.2. Výskyt v přírodě.

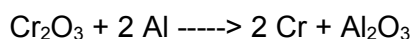
**Chrom** se vyskytuje např. v minerálu **chromit** (smíšený oxid železnatý a chromitý).

**Molybden** je obsažen v rudě **molybdenit** (sulfid molybdeničitý).

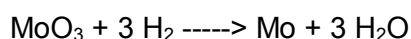
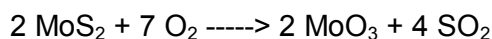
**Wolfram** se získává z rudy **wolframit** ( $\text{FeWO}_4$  nebo  $\text{MnWO}_4$ ).

#### 20.3. Výroba.

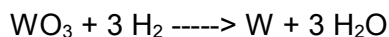
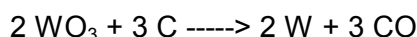
**Chrom** se vyrábí aluminotermicky z oxidu chromitého:



**Molybden** se vyrábí redukcí oxidu molybdenového vodíkem po předchozím pražení molybdenitu:



**Wolfram** se vyrábí redukcí oxidu wolframového uhlíkem nebo vodíkem:



## 20.4. Použití.

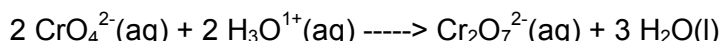
**Chrom** se používá při výrobě speciálních druhů oceli (jako přísada), např. nerezové oceli nebo pružinové oceli. Pro svoji chemickou odolnost se galvanicky nanáší na povrch zpravidla železných předmětů, kde vytváří ochrannou vrstvu chránící železo před korozi. Ze slitiny **nichrom** (60 % Ni, 15 % Cr, 25 % Fe) se zhotovují odporové topné dráty (slitiny mají mnohem menší elektrickou vodivost než čisté kovy).

**Molybden** se používá jako přísada při zušlechťování (**legování**) oceli. Legované oceli se podle druhu a množství přísad vyznačují požadovanou tvrdostí, pevností, odolností proti korozi, žáruvzdorností a dalšími vlastnostmi. Molybdenem legované oceli se vyznačují značnou chemickou odolností.

**Wolfram** se používá k výrobě speciálních slitin a legování oceli. Samotný wolfram má pro svou nesnadnou tavitelnost a malou chemickou reaktivnost využití jako konstrukční materiál.

## 20.5. Sloučeniny.

**Nevýznamnější jsou sloučeniny chromu.** Jsou barevné. Nejstálější jsou sloučeniny chromité, které mají zpravidla zelenou barvu. **Sloučeniny chromu s oxidačním číslem VI mají silné oxidační účinky** a používají se proto jako oxidační činidla. Chromany jsou žlutě zbarvené a v kyselém prostředí se mění na oranžové dichromany:



## 21. Prvky triády železa.

### 21.1. Obecná charakteristika.

**VIII. skupinu d-prvků tvoří** devět prvků rozdělených do tří vodorovných trojic zvaných **triády**. Do vodorovných trojic jsou prvky umístěny proto, že podobnost fyzikálních i chemických vlastností těchto prvků je v triádě větší než ve skupině.

**První triáda se nazývá "triáda železa".** Patří do ní **železo, kobalt a nikl.**

**Druhá triáda se nazývá "lehké platinové kovy".** Patří do ní **ruthenium, rhodium a palladium.**

**Třetí triáda se nazývá "těžké platinové kovy".** Patří do ní **osmium, iridium a platina.**

Názvy druhé a třetí triády jsou odvozeny od rozdílných hustot prvků v triádách. Hustota prvků druhé triády ("lehkých" platinových kovů) se pohybuje od 10,00 g.cm<sup>-3</sup> (Pd) do

12,4 g.cm<sup>-3</sup> (Ru,Rh). Hustota prvků třetí triády ("těžkých" platinových kovů) je 21,45 g.cm<sup>-3</sup> u platiny, 22,4 g.cm<sup>-3</sup> u iridia a 22,5 g.cm<sup>-3</sup> u osmia.

## 21.2. Výskyt v přírodě.

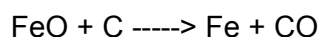
Nejvýznamnějšími minerály **železa** jsou **oxidické (kyslíkaté) rudy**, např. **magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)**, **hematit – krevel (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**, **limonit – hnědel (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O)**, **siderit – ocelek (FeCO<sub>3</sub>)**. **Železo je biogenní prvek.**

**Kobalt** bývá obsažen v sulfidických rudách železa (pyritu), zinku (sfaleritu) a olova (galenitu). Nevýznamnějším minerálem kobaltu je **kobaltin (CoAsS)**.

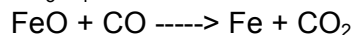
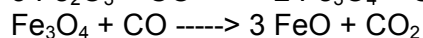
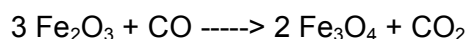
**Nikl** je obsažen v minerálu **millerit (NiS)**.

## 21.3. Výroba.

**Železo** se vyrábí z kyslíkatých rud a dalších přísad (tzv. struskotvorných přísad, např. vápence) ve vysokých pecích. **Podstatou výroby je redukce oxidů železa uhlíkem ve formě koksu (tzv. přímá redukce) a oxidem uhelnatým (tzv. nepřímá redukce)**. Průběh přímé redukce lze vyjádřit chemickou rovnicí:



Průběh nepřímé redukce lze vyjádřit chemickými rovnicemi:



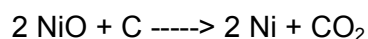
Přímá redukce probíhá ve spodní části vysoké pece. Nepřímá redukce probíhá ve střední části vysoké pece (viz schéma vysoké pece).

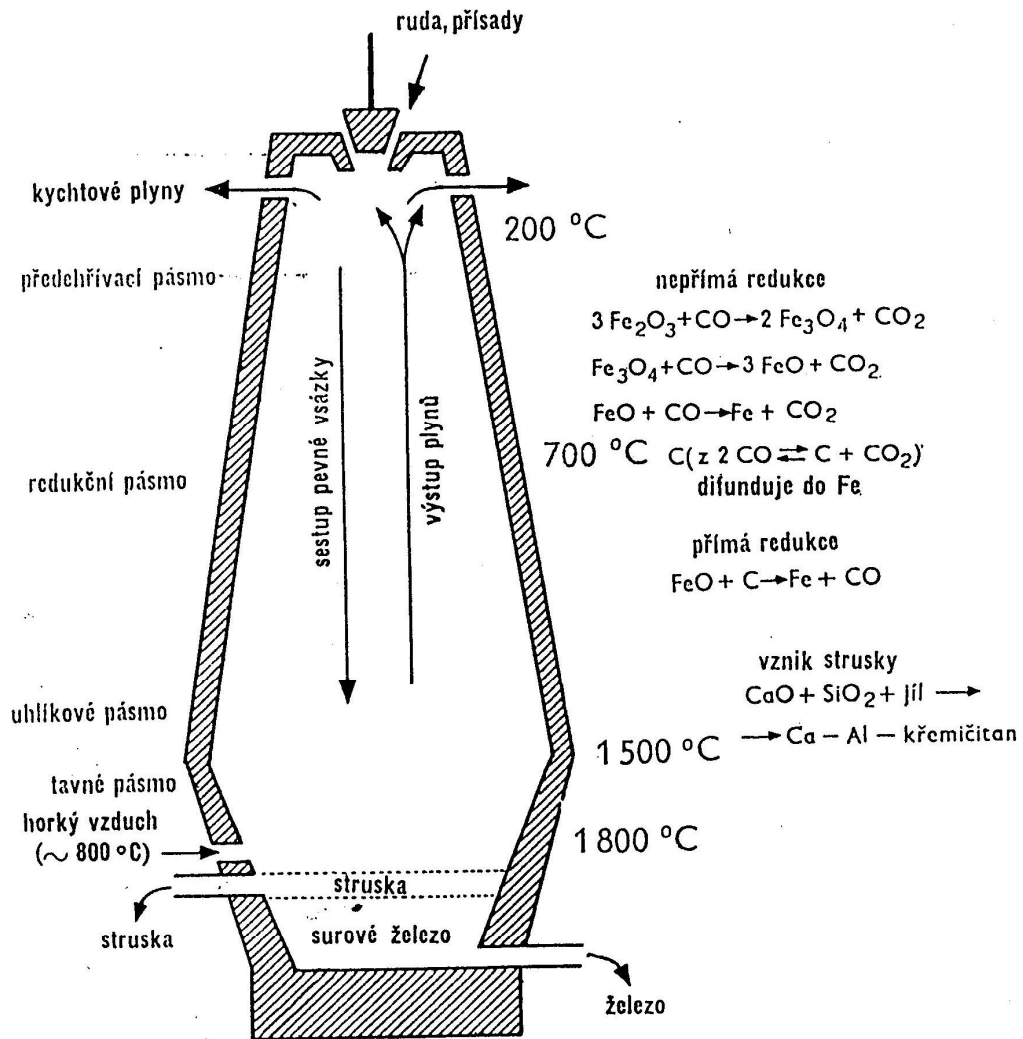
Hlušina (příměsí doprovázející oxidy železa v rudě) reaguje ve spodní části pece se struskotvornými přísadami (vápencem) ze vzniku strusky. Struska jsou vápenaté křemičitany a hlinitokřemičitany. Struska se používá ve stavebnictví při výrobě cementu a tvárníc.

**Produktem přímé a nepřímé redukce ve vysoké peci je surové železo (litina)**, obsahující kromě jiných prvků více než 1,7 % (nejčastěji 2 – 4 %) uhlíku, většinou přítomného jako karbid Fe<sub>3</sub>C (cementit), menší množství uhlíku je v surovém železe obsaženo jako grafit.

**Kobalt** se vyrábí redukcí Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> uhlíkem, vodíkem nebo aluminotermicky.

**Nikl** se vyrábí buď elektrolýzou vodního roztoku síranu nikelnatého nebo redukcí NiO dřevěným uhlím:



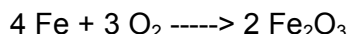


## 21.4. Fyzikální vlastnosti železa.

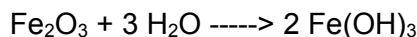
**Chemicky čisté železo** je stříbřitě lesklý, poměrně měkký kov bez technického významu. **Surové železo** je tvrdé a křehké, není pružné ani kujné.

## 21.5. Chemické vlastnosti železa.

**Železo reaguje** za vyšších teplot s většinou nekovových prvků. **Reakce s kyslíkem** probíhá již za normální teploty a je (spolu s dalšími reakcemi) **podstatou koroze**:



Oxid železitý reaguje se vzdušnou vlhkostí za vzniku hydroxidu železitého (rez), který opadáva z povrchu kovu a koroze tak pokračuje až do úplné přeměny železa na hydroxid železitý:



**Se zředěnými kyselinami železo reaguje za vzniku vodíku** a železnatých nebo železitých solí (viz postavení železa v BEKETOVOVÉ řadě kovů):



## 21.6. Použití.

Ze **surového železa (litiny)** se vyrábějí např. radiátory, kotle, kanalizační mříže apod. Vzhledem k nevhodným vlastnostem litiny (není kujná ani tažná, je velmi křehká) se asi 60 % produkce surového železa zpracovává na **ocel**.

**Výroba oceli (tzv. zkujňování železa) spočívá ve snížení obsahu uhlíku na 0,2 – 1,5 %.** Podle obsahu uhlíku se ocel rozlišuje na **měkkou ocel** (0,1 – 0,15 % C), **střední ocel** (0,25 – 0,6 % C) a **tvrdou ocel** (0,6 – 1,5 % C).

Měkké oceli se používají ve strojírenství, k výrobě pocínovaného a vlnitého plechu, automobilových karoserií, trubek apod. Nesnadno se tepelně zpracovávají.

Střední a tvrdé oceli slouží k výrobě nástrojů a ocelových slitin. Snáze zpracovávají teplem.

**Ocel se zpravidla dále zušlechťuje kalením, popouštěním nebo přísadami.**

Kalení je prudké ochlazení oceli zahřáté do červeného žáru. Kalením se ocel stává tvrdá a křehká.

Popouštění je pomalé zahřívání kalené oceli na teplotu 250 – 300 °C a následné pomalé ochlazení. Popouštěním se odstraní křehkost, ale zůstane tvrdost oceli.

Přísadami různých prvků (např. Cr, Mo, Mn, Ni, Co) vznikají ušlechtilé (legované) oceli s požadovanými vlastnostmi. Např. přidávkem niklu a chromu vznikají nerezové oceli, přidávkem kobaltu vysoce magnetické oceli, přidávkem wolframu vznikají velmi tvrdé oceli užívané k výrobě rezných nástrojů, křemík se přidává do tzv. pružinové oceli, manganové oceli jsou velmi tvrdé a houževnaté a užívaly se hlavně k výrobě vrtáků, molybdenové oceli odolávají kyselinám.

**Kobalt** se používá při výrobě žáruvzdorných slitin uplatňujících se např. raketové technice a při konstrukci tryskových motorů a k legování oceli.



Nikl se používá k výrobě slitin (např. konstantan, alpaka) a k legování oceli.

## 21.7. Sloučeniny železa.

**Železo tvoří nejčastěji sloučeniny železnaté** (elektronová konfigurace valenčních orbitalů:  $d^6$ ) a **železité** (elektronová konfigurace valenčních orbitalů:  $d^5$ ). Stálejší jsou sloučeniny železité. **Železnaté sloučeniny mají redukční účinky**. Z komplexních sloučenin železa jsou významné **hexakynoželeznatan draselný (žlutá krevní sůl)** –  $K_4[Fe(CN)_6]$  a **hexakynoželezitan draselný (červená krevní sůl)** –  $K_3[Fe(CN)_6]$ . Používají se v analytické chemii. Některé komplexní sloučeniny železa jsou biologicky významné, např. **hem** obsažený v hemoglobinu.

## 22. Platinové kovy.

V přírodě **se vyskytují zpravidla ryzí**, většinou společně. Jsou stříbrolesklé, **velmi tvrdé, mají vysoké teploty tání**. **Chemicky jsou velmi odolné**, proto se nazývají ušlechtilé kovy. Nejrozmanitější použití má **platina**. **Používá se k výrobě chirurgických nástrojů a laboratorních pomůcek**. V chemickém průmyslu se spolu s palladiem používá **jako katalyzátor** některých chemických reakcí (zejména hydrogenací). Použití má i **v klenotnictví**.

## 23. Prvky skupiny mědi.

### 23.1. Obecná charakteristika.

**Prvky skupiny mědi jsou měď, stříbro a zlato.**

Jejich atomy mají valenční orbitály obsazené jedenácti elektrony:  $(n-1)d^{10} ns^1$  Toto uspořádání elektronů (v rozporu s výstavbovým pravidlem) zaručuje větší stálost atomů než očekávané uspořádání  $ns^2(n-1)d^9$ , resp.  $(n-1)d^9 ns^1$ .

Jedním valenčním elektronem v orbitalu  $ns$  se podobají alkalickým kovům. **Ve svých sloučeninách se často vyskytují v oxidačním čísle I**. (Proto je jejich skupina v **PSP** označena I). Na rozdíl od alkalických kovů se do chemických reakcí prvků skupiny mědi mohou zapojovat i některé elektrony z orbitalů  $(n-1)d$ . Proto atomy těchto prvků **mohou mít ve svých sloučeninách i vyšší oxidační čísla** (např.  $Cu^{II}$ ,  $Au^{III}$ ).

Protože elektrony orbitalů  $(n-1)d$  se vždy u těchto prvků podílejí na elektronovém plynu, jsou **krystalové struktury prvků skupiny mědi mnohem pevnější než u alkalických kovů**. **Proto mají mnohem vyšší teploty tání, větší hustotu a lepší vodivost než alkalické kovy**.

### 23.2. Výskyt v přírodě.

**Měď se vyskytuje hlavně v sulfidických rudách** (např. **chalkosin** –  $Cu_2S$ , **chalkopyrit** –  $CuFeS_2$ ). Významné jsou i **oxidické a hydroxid-uhličitanové rudy** (např. **kuprit** –  $Cu_2O$ , **malachit** –  $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ , **azurit** –  $2 CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ).

**Stříbro** často doprovází v podobě sulfidu sulfidické rudy olova (galenit), zinku (sfalerit), mědi (chalkosin) nebo niklu (millerit). Významným minerálem stříbra je **argentit** – Ag<sub>2</sub>S. Stříbro se rovněž vyskytuje **ryzí**.

**Zlato** se zpravidla vyskytuje **ryzí**.

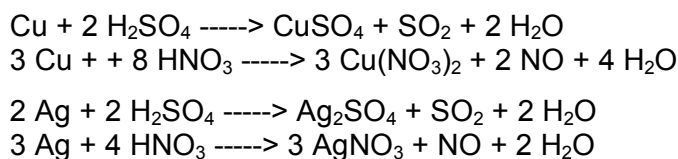
### 23.3. Fyzikální vlastnosti.

**Měď** je měkký načervenalý kov. **Stříbro** je bílé a lesklé. **Zlato** je měkký žlutý kov. **Všechny** jsou **velmi dobře kujné**, vyznačují se **velkou elektrickou a tepelnou vodivostí**. Jejich krystalové struktury jsou pevné – **mají poměrně vysoké teploty tání**.

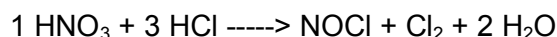
### 23.4. Chemické vlastnosti.

**Kovy skupiny mědi jsou velmi málo reaktivní – jsou to ušlechtilé kovy. Mají velmi malé redukční účinky – v BEKETOVOVĚ řadě jsou umístěné napravo od vodíku. Nejreaktivnější je měď, nejméně zlato.**

**Reagují pouze s kyselinami, které mají oxidační účinky** (koncentrovaná H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> za zvýšené teploty, koncentrovaná HNO<sub>3</sub>):



**Zlato se rozpouští pouze v "lučavce královské"** (směs koncentrované HNO<sub>3</sub> a koncentrované HCl v poměru 1 : 3). Ve směsi obou kyselin probíhá reakce:



NOCl se nazývá chlorid nitrosylu. Chlorid nitrosylu a chlor mají extrémně silné oxidační účinky. S uvolněným chlorem zlato reaguje za vzniku kyseliny tetrachlorozlatité:



**Měď, stříbro i zlato jsou vysoce komplexotvorné prvky.** Jejich nejčastějšími ligandy jsou halogenidové a kyanidové anionty.

### 23.5. Použití.

**Měď** se používá v elektrotechnice jako vodič, k výrobě slitin (např. konstantan, alpaka, mosaz, dural, ložiskové kovy, slitina se zlatem). Význam má i jako mincovní kov.

**Stříbro** se používá k výrobě elektrod pro laboratorní účely, k výrobě speciálního laboratorního nádobí, v klenotnictví a jako mincovní kov.

**Zlato** má uplatnění v klenotnictví, při výrobě speciálního laboratorního nádobí a jako mincovní kov. V klenotnictví se zlato zpravidla používá ve slitině se stříbrem nebo mědí. Obsah zlata ve slitině se vyjadřuje v karátech:

100 % Au 24 karátů  
75 % Au + 25 % X = 18 karátů  
58 % Au + 42 % X = 14 karátů  
33 % Au + 67 % X = 8 karátů  
25 % Au + 75 % X = 6 karátů

## 24. Prvky skupiny zinku.

### 24.1. Obecná charakteristika.

Prvky skupiny zinku jsou zinek, kadmium a rtuť. Jejich atomy mají valenční orbitály obsazené dvanácti elektrony:  $(n-1)d^{10}ns^2$ . Valenční orbitály jsou plně obsazené. Jejich vazebné možnosti jsou podmíněné excitací jednoho elektronu z orbitalu  $ns$  do prázdného orbitalu  $np$ . Valenční elektrony v orbitalech  $(n-1)d$  se na chemických vazbách nepodílejí. Prvky skupiny zinku jsou ve svých sloučeninách dvojvalné s oxidačním číslem II. (Proto je tato skupina prvků v PSP označena II). Některé sloučeniny rtuť obsahují kation  $Hg_2^{2+}$ . Rtuť má v tomto kationtu oxidační číslo I.

Dvěma valenčními elektrony v orbitalu  $ns$  se prvky skupiny zinku podobají kovům alkalických zemin. Mají však větší ionizační energii. Prvky skupiny zinku jsou méně reaktivní než kovy alkalických zemin.

Protože se elektrony v orbitalech  $(n-1)d$  nepodílejí ani na tvorbě elektronového plynu, jsou jejich krystalové struktury málo pevné. Prvky skupiny zinku mají poměrně nízké teploty tání (zejména rtuť).

### 24.2. Výskyt v přírodě.

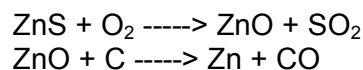
Zinek je obsažen v minerálu **sfalerit** –  $ZnS$ .

Kadmium doprovází zinek ve sfaleritu v podobě  $CdS$ .

Rtuť se vyskytuje **volná** nebo v minerálu **cinabarit (rumělka)** –  $HgS$ .

### 24.3. Výroba.

Zinek se vyrábí redukcí z oxidu zinečnatého uhlíkem po předchozím pražení sfaleritu:



Rtuť se vyrábí pražením rumělky na vzduchu:



## 24.4. Chemické vlastnosti.

**Nejreaktivnější jsou zinek a kadmium.** Mají poměrně dobré redukční účinky (viz jejich postavení v BEKETOVOVĚ řadě). **Rtuť je velmi málo reaktivní, je ušlechtilý kov. Všechny tři kovy jsou vysoce komplexotvorné.**

## 24.5. Použití.

**Zinek** se používá k pozinkování kovových (zejména železných) předmětů jako ochrana před korozí. Je součástí některých slitin (např. mosaz, alpaka).

**Kadmium** se používá k výrobě lehkotavitelných slitin a speciálních pájecích slitin.

**Rtuť** se používá jako elektroda v laboratorní praxi (polarografie) a při průmyslových elektrolýzách (např. výroba chloru nebo hydroxidu sodného). Pro nízkou teplotu tání a dostatečnou roztažnost v závislosti na teplotě se používá jako náplň teploměrů.

## 25. Prvky skupiny skandia, f-prvky (prvky vzácných zemin).

### 25.1. Obecná charakteristika.

Tuto množinu tvoří celkem 32 prvků. Jsou to **d<sup>1</sup>-prvky: skandium, yttrium, lanthan, aktinium a 28 f-prvků** (nazývaných též **vnitřně přechodné prvky**).

14 f-prvků následuje v PSP za lanthanem (v 6. periodě), **nazývají se lanthanoidy**. Další 14 f-prvků následuje za aktiniem (v 7. periodě). **Nazývají se aktinoidy. Všechny aktinoidy s protonovým číslem větším než 92 se na Zemi (a zřejmě i ve vesmíru) jako přírodniny nevyskytují. Přípravují se uměle jadernými reakcemi. Protože v PSP následují za uranem, nazývají se transurany.**

**Souhrnně se celá množina 32 prvků nazývá pro svoji vzácnost v přírodě prvky vzácných zemin.**

**V atomech f-prvků se po vytvoření struktury ns<sup>2</sup>(n-1)d<sup>1</sup>** (Sc, Y, La, Ac) neumisťují další elektrony jako u prvků 4. a 5. periody do (n-1)d orbitalů, ale **postupně se zaplňují orbitály (n-2)f**. Proto **f-prvky mají strukturu valenčních orbitalů ns<sup>2</sup>(n-1)d<sup>1</sup>(n-2)f<sup>1-14</sup>** (n = 6 resp. 7). Proto je **f-prvků** v 6. i 7. periodě vždy čtrnáct.

V chemických reakcích **f-prvků** se elektrony v orbitalech **(n-2)f** zpravidla neuplatňují. Pro tvorbu chemických vazeb **mají význam jen tři valenční elektrony ns<sup>2</sup>(n-1)d<sup>1</sup>**:

Sc: **4s<sup>2</sup>3d<sup>1</sup>**

Y : **5s<sup>2</sup>4d<sup>1</sup>**

La: **6s<sup>2</sup>5d<sup>1</sup>**, Ce: **6s<sup>2</sup>5d<sup>1</sup>4f<sup>1</sup>**, Pr: **6s<sup>2</sup>5d<sup>1</sup>4f<sup>2</sup>**, Nd: **6s<sup>2</sup>5d<sup>1</sup>4f<sup>3</sup>**, Pm: **6s<sup>2</sup>5d<sup>1</sup>4f<sup>4</sup>**,....

Ac: **7s<sup>2</sup>6d<sup>1</sup>**, Th: **7s<sup>2</sup>6d<sup>1</sup>5f**, Pa: **7s<sup>2</sup>6d<sup>1</sup>5f<sup>2</sup>**, U: **7s<sup>2</sup>6d<sup>1</sup>5f<sup>3</sup>**, Np: **7s<sup>2</sup>6d<sup>1</sup>5f<sup>4</sup>**,.....

Platí:

**6s<sup>2</sup>5d<sup>1</sup>4f<sup>1-14</sup>** při vzniku atomu  
**4f<sup>1-14</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>** po vzniku atomu

**7s<sup>2</sup>6d<sup>1</sup>5f<sup>1-14</sup>** při vzniku atomu  
**5f<sup>1-14</sup>6d<sup>1</sup>7s<sup>2</sup>** po vzniku atomu

Od uvedeného pořadí v zaplňování orbitalů existují u některých prvků výjimky z důvodu energetické výhodnosti jiného uspořádání (viz **PSP**).

Protože při tvorbě chemických vazeb se u všech **d<sup>1</sup>-prvků** a většiny **f-prvků** uplatňují zpravidla jen tři valenční elektrony, má všech 32 prvků velmi podobné chemické vlastnosti. **Všechny d<sup>1</sup>-prvky a f-prvky mají ve svých sloučeninách oxidační číslo III** (pouze některé mají ve sloučeninách i jiná oxidační čísla – viz **PSP**).

**Prvky vzácných zemin jsou** v přírodě velmi rozptýlené, a proto **těžko dostupné**. (Jejich minerály jsou sice poměrně rozšířené, ale v minerálech se vyskytují v nepatrných množstvích). **Jejich praktické využití je** z tohoto důvodu **značně omezené**. Lanthanoidy se používají ve slitinách, z nichž některé se vyznačují supravodivostí, v optických materiálech, laserech, k výrobě barevných obrazovek televizorů (Eu), jako katalyzátory a k barvení skla. Všechny aktinoidy jsou radioaktivní. <sup>235</sup>U a <sup>239</sup>Pu se používají jako palivo v jaderných reaktorech nebo jako jaderná trhavina v atomových bombách.

Uran se získává z rudy **uraninit (smolinec)** – U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (směs oxidů UO<sub>2</sub> + 2 UO<sub>3</sub>).

## 26. Otázky a úkoly.

1. Vyjmenujte rudy kovů skupiny chromu a popište způsob výroby těchto kovů.
2. Jaké je praktické použití kovů skupiny chromu?
3. Vyjmenujte rudy kovů triády železa.
4. Vysvětlete výrobu železa z oxidických rud. Popište stavbu vysoké pece a vysvětlete děje v jednotlivých částech pece.
5. Proč surové železo není kujné ani tažné? Jaké je použití surového železa?
6. Vysvětlete podstatu výroby oceli a způsoby jejího dalšího zušlechťení.
7. Které kovy se používají jako přísady k zušlechťení oceli a jaké vlastnosti oceli udílejí?
8. Nakreslete rámečky elektronovou konfiguraci valenčních orbitalů Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>. Která konfigurace je stálejší a proč?
9. Vyjmenujte platinové kovy, vysvětlete jejich zařazení v PSP a použití.
10. Vyjmenujte důležité minerály mědi.
11. Které jsou společné vlastnosti prvků skupiny mědi a co je jejich příčinou?
12. Uveďte příklady použití prvků skupiny mědi.
13. Vyjmenujte rudy zinku a rtuti a vysvětlete podstatu výroby těchto kovů.
14. Které jsou společné vlastnosti prvků skupiny zinku a co je jejich příčinou?
15. Co jsou **f-prvky** a kde jsou v PSP umístěné?
16. V čem spočívá zvláštnost v zaplňování valenčních orbitalů **f-prvků**?
17. Které jsou společné vlastnosti **f-prvků** a co je jejich příčinou? Proč mají **f-prvky** podobné vlastnosti jako **d<sup>1</sup>-prvky**?
18. Uveďte příklady použití některých **d<sup>1</sup>-prvků** a **f-prvků**.

## 27. Některé chemické vlastnosti prvků a jejich sloučenin vyplývající z postavení prvku v PSP.

Protože existuje závislost chemických vlastností atomů na stavbě elektronového obalu, je zřejmé, že prvky jejichž atomy se shodují v počtu valenčních elektronů a druzích valenčních orbitalů, mají celou řadu podobných chemických vlastností. Prvky s podobnou stavbou elektronových obalů svých atomů se v PSP periodicky opakují. **Periodičnost struktury elektronových obalů atomů způsobuje periodičnost (=opakování) některých vlastností prvků a jejich sloučenin i některých jevů, např. velikosti atomových a ionto-**

**vých poloměrů.** Zvláště důležitá je periodičnost (=opakování se) atomových a iontových poloměrů, ionizačních energií a elektronových afinit, elektronegativit, nejvyšších oxidačních čísel, redoxních a acidobazických vlastností prvků a jejich sloučenin.

### 1. Periodičnost atomových a iontových poloměrů.

**Ve skupinách PSP se hodnoty atomových a iontových poloměrů zvětšují se stoupajícím protonovým číslem (shora dolů).** Je to proto, že se v uvedeném směru zvětšuje počet elektronových vrstev v elektronovém obalu atomu nebo iontu.

**V periodách PSP se hodnoty atomových a iontových poloměrů zmenšují se stoupajícím protonovým číslem prvku (zleva doprava).** Je to proto, že zvětšující se náboj jádra v uvedeném směru pevněji poutá elektrony téže valenční sféry.

### 2. Periodičnost hodnot ionizačních energií a elektronových afinit základních prvků.

Atomy základních prvků (**s-** a **p-prvky**), které mají ve valenčních orbitalech málo elektronů (1 až nejvýše 3), se jich při chemických reakcích relativně snadno zbavují a získávají tak stabilní elektronovou konfiguraci nejbližšího předcházejícího vzácného plynu. Energie potřebná k odtržení těchto valenčních elektronů se nazývá ionizační energie. Je zřejmé, že atomy uvolňují své valenční elektrony tím snadněji, čím je těchto valenčních elektronů méně a čím jsou valenční orbitály vzdálenější od jádra (zmenšuje se tak přitažlivé působení jádra na elektrony). Z toho vyplývá, že **hodnota ionizační energie ve skupinách klesá se vzrůstajícím protonovým číslem prvku (od shora dolů) a v periodách vzrůstá s rostoucím protonovým číslem (zleva doprava).** Prvky s nejmenšími hodnotami ionizační energie jsou v levém dolním rohu PSP.

Atomy základních prvků, které mají ve svých valenčních orbitalech více elektronů (5 a zejména 6 nebo 7) dosahují stabilní elektronové konfigurace vzácného plynu snadněji doplněním elektronů chybějících do elektronové konfigurace nejbližšího následujícího vzácného plynu, než jejich uvolněním. Energie, která se uvolní při přijetí elektronu (-ů) do valenčních orbitalů se nazývá elektronová afinita. Je zřejmé, přijetí elektronů do valenčních orbitalů je tím snazší, čím méně elektronů je třeba v daném atomu doplnit do úplného obsazení valenčních orbitalů a čím blíže k jádru jsou tyto valenční orbitály (aby se mohl v plné míře projevit přitažlivý vliv jádra na elektrony). Z toho vyplývá, že **hodnota elektronové afinity v periodách vzrůstá ve směru zleva doprava (se vzrůstajícím počtem valenčních elektronů = s klesajícím počtem přijímaných elektronů) a ve skupinách klesá se vzrůstajícím protonovým číslem (od shora dolů).** Prvky s nevyššími hodnotami elektronové afinity jsou v pravém horním rohu PSP.

### 3. Periodičnost hodnot elektronegativit základních prvků.

Elektronegativita je schopnost vázaných atomů přitahovat vazebné elektronové páry. To znamená, že elektronegativita jako vlastnost atomu se může projevit teprve po vytvoření chemické vazby s jiným atomem. Pro výpočet hodnot elektronegativity atomů jednotlivých prvků lze použít několika metod. Podle MULLIKENA je elektronegativita aritmetickým průměrem hodnot ionizační energie a elektronové afinity atomu:

$$X = 0,5 (I + A)$$

Protože platí **ad 2.** je zřejmé, že **hodnoty elektronegativity základních prvků v periodách vzrůstají zleva doprava a ve skupinách klesají od shora dolů.** Je to proto, že čím větší je hodnota ionizační energie, tím větší je zároveň hodnota elektronové afinity a tím větší je hodnota součtu  $I + A$  (v periodách zleva doprava). **Prvky s nejvyššími hodnotami elektronegativity jsou v pravém horním rohu PSP.** Čím menší je hodnota ionizační energie, tím menší je také hodnota elektronové afinity a tím menší je hodnota součtu  $I + A$  (ve

skupinách od shora dolů). **Prvky s nejmenšími hodnotami elektronegativity jsou v levé dolní části PSP.**

V některých tabulkách jsou uvedeny hodnoty elektronegativity neslučivých vzácných plynů. Vypočtené hodnoty jejich elektronegativity jsou značně vysoké. Je to proto, že hodnoty ionizační energie těchto prvků jsou extrémně vysoké, zatímco hodnota elektronové afinity se rovná nule (atomy vzácných plynů nemohou přijmout žádný elektron). **Vzácné plyny mají vysoké hodnoty elektronegativity, ale nemají elektronegativní charakter** (nejsou elektronegativní):

$$X = 0,5 (I \gg 0 + A = 0)$$

$$X \gg 0$$

#### **4. Periodičnost nejvyšších oxidačních čísel základních prvků.**

**Nejvyšší možné oxidační číslo základních prvků** (s výjimkou kyslíku a fluoru) **souhlasí s počtem valenčních elektronů a odpovídá číslu skupiny PSP.** (Záporné hodnoty oxidačního čísla mohou ve sloučeninách mít prvky s velkou elektronegativitou [v pravém horním rohu PSP] a to ve sloučeninách s prvky s menší elektronegativitou. Číselně toto záporné oxidační číslo odpovídá počtu elektronů, které atomy těchto prvků postrádají do úplného zaplnění valenčních orbitalů.)

Základní prvky III. až VII. skupiny umístěné ve 4. až 7. periodě mají snahu vystupovat ve svých sloučeninách s oxidačními čísly o dvě jednotky nižším než odpovídá jejich nejvyššímu možnému oxidačnímu číslu (např.  $Tl^I$  místo  $Tl^{III}$ ,  $Sn^{II}$  místo  $Sn^{IV}$ ,  $Pb^{II}$  místo  $Pb^{IV}$ ,  $Bi^{III}$  místo  $Bi^V$ ,  $Te^{IV}$  místo  $Te^{VI}$ ). Příčinou je skutečnost, že přítomné zaplněné orbitály **(n-1)d** znesnadňují excitaci valenčních elektronů **ns** a tím jejich zapojení do chemických vazeb. Z toho také vyplývá, že chemicky stálejší jsou sloučeniny těchto prvků s nižším oxidačním číslem, zatímco sloučeniny s vyšším oxidačním číslem o dvě jednotky se snadno redukují = mají oxidační účinky a často se používají jako oxidační činidla.

#### **5. Periodičnost redoxních vlastností základních prvků.**

Podstatou redoxních reakcí je přenos elektronů mezi strukturálními jednotkami reaktantů. Proto redoxní vlastnosti prvků úzce souvisí s velikostí elektronegativity (viz ad 3.). Proto **prvky s velkou elektronegativitou jsou zároveň silná oxidační činidla** (jejich atomy se snadno redukují přijetím elektronu (- $\dot{u}$ )). **Prvky s malou elektronegativitou jsou činidla redukční** (jejich atomy se snadno oxidují odevzdáním elektronu (- $\dot{u}$ ) elektronegativnějšimu atomu). Z toho vyplývá, že **v periodách základních prvků ve směru zleva doprava klesají redukční schopnosti prvků** (a vzrůstají schopnosti oxidační). **Ve skupinách základních prvků ve směru shora dolů stoupají redukční schopnosti prvků** (a klesají schopnosti oxidační). **Prvky s největšími oxidačními schopnostmi jsou v pravém horním rohu PSP. Prvky s největšími redukčními účinky jsou v levé dolní části PSP.**

#### **6. Periodičnost acidobazických vlastností některých druhů sloučenin základních prvků.**

Acidobazickými vlastnostmi se vyznačují především oxidy, sloučeniny typu M-O-H a některé hydridy.

**Acidobazická povaha oxidů se projevuje při jejich reakcích s vodou, kyselinami nebo hydroxidy.** Podle průběhu reakcí a vzniklých produktů lze oxidy rozdělit na hydroxidotvorné (=zásadotvorné), kyselinotvorné a amfoterní. **Acidobazická povaha oxidu závisí na velikosti částečného záporného náboje na kyslíkovém atomu.** Velikost částečného elektrického náboje vyplývá z rozdílu elektronegativit vázaných atomů. Protože hodnota elektronegativity kyslíku je ve všech oxidech stejná (3,5), závisí velikost částečného záporného

elektrického náboje na kyslíkovém atomu na elektronegativitě prvku tvořícího daný oxid. **Oxidy s částečným záporným nábojem na kyslíkovém atomu větším než 0,3 jsou zásadotvorné.** Nežásadotvornější jsou oxidy s-prvků. **Oxidy s částečným záporným nábojem na kyslíkovém atomu menším než 0,1 jsou kyselinotvorné.** Nejkyselejší oxidy tvoří halogeny síra a dusík. V případě, že prvek tvoří několik kyselinotvorných oxidů lišících se počtem kyslíkových atomů v molekule (např.  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ ) a vzniklé kyseliny se liší počtem kyslíkových atomů molekule, potom platí, že čím je počet kyslíkových atomů v molekule kyslíkaté kyseliny větší, tím je kyslíkatá kyselina silnější. **Oxidy s částečným záporným nábojem na kyslíkovém atomu jehož hodnota se pohybuje v intervalu  $0,1 > \delta < 0,3$  jsou amfoterní.** (Pozn.: Tvoří-li prvek několik oxidů, potom platí, že oxidy odvozené od nižších oxidačních čísel prvku jsou více zásadité a od vyšších oxidačních čísel kyselé. Tato skutečnost se týká především d-prvků. Platí, že v periodách základních prvků ve směru zleva doprava klesá zásaditý charakter oxidů a stoupá jejich kyselý charakter:

$\text{Na}_2\text{O}$ (silně zásadotvorný)	$\text{MgO}$ (slabě zásadotvorný)
$\text{NaOH}$ (silný hydroxid)	$\text{Mg(OH)}_2$ (slabý hydroxid)
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (amfoterní)	$\text{SiO}_2$ (slabě kyselinotvorný)
$\text{Al(OH)}_3$ (amfoterní)	$\text{H}_2\text{SiO}_3$ (slabá kyselina)
$\text{P}_2\text{O}_5$ (středně silně kyselinotvorný)	$\text{SO}_3$ (silně kyselinotvorný)
$\text{H}_3\text{PO}_4$ (středně silná kyselina)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (silná kyselina)
$\text{Cl}_2\text{O}_7$ (velmi silně kyselinotvorný)	$\text{HClO}_4$ (velmi silná kyselina)

**Ve skupinách základních prvků ve směru shora dolů stoupá zásaditý charakter oxidů a klesá jejich charakter kyselý. Nejkyselinotvornější jsou oxidy prvků z pravé horní části PSP. Nežásadotvornější jsou oxidy prvků z levé dolní části PSP.**

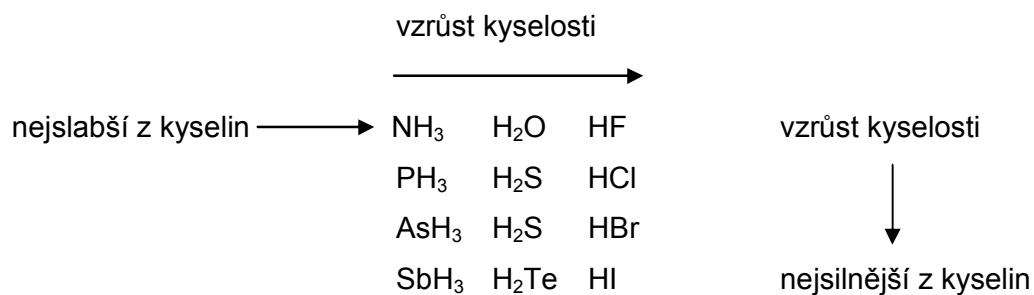
**Acidobazické vlastnosti sloučenin typu M-O-H (zejména prvků 3. periody) jsou dány velikostí polarizace obou chemických vazeb. Která z těchto dvou chemických vazeb je polárnější, ta se při chemické reakci heterolyticky štěpí, např.:**



Platí, že v periodách základních prvků ve směru zleva doprava klesá zásaditý charakter sloučenin M-O-H a stoupá jejich kyselý charakter. Ve skupinách základních prvků ve směru shora dolů stoupá zásaditý charakter sloučenin M-O-H a klesá jejich charakter kyselý.

**Acidobazické vlastnosti některých hydridů základních prvků (týká se hydridů prvků V. až VII. skupiny) rovněž závisí na rozdílu hodnot elektronegativity obou prvků. Zvětšování tohoto rozdílu znamená sice zvýšení polarizace chemické vazby, ale zároveň se však zvyšuje pevnost spojení obou atomů (vazba se stává iontovou a oba atomy jsou navíc poutány přitažlivou silou ion-ion). Proto fluorovodík není nejsilnější kyselinou ze všech hydridů. Kromě rozdílu elektronegativit má na acidobazické vlastnosti hydridů vliv velikost atomu prvku v hydridu (v porovnání s velikostí s vodíkovým atomem). Čím je atom prvku v hydridu větší, tím větší je vzdálenost částečných elektrických nábojů na atomech a tím snadněji se chemická vazba mezi atomy vodíku a daného prvku heterolyticky štěpí. **Kyselost hydridů základních prvků V. až VII. skupiny v periodách vzrůstá** (tak jak vzrůstá rozdíl elektronegativit) **a ve skupinách vzrůstá od shora dolů** (tak jak se zvětšuje velikost atomů). Z uvedených hydridů je nejsilnější kyselinou jodovodík a nejslabší kyselinou amoniak (vůči vodě se chová jako zásada):**





### 27.1. Otázky a úkoly.

1. Vysvětlete periodičnost atomových a iontových poloměrů.
2. Vysvětlete periodičnost hodnot ionizačních energií a elektronových afinit.
3. Vysvětlete periodičnost hodnot elektronegativit základních prvků.
4. Vysvětlete periodičnost nejvyšších oxidačních čísel základních prvků.
5. Vysvětlete periodičnost redoxních vlastností základních prvků.
6. Vysvětlete periodičnost acidobazických vlastností oxidů.
7. Vysvětlete periodičnost acidobazických vlastností sloučenin typu M-O-H.
8. Vysvětlete periodičnost acidobazických vlastností hydridů základních prvků.

## III. ZÁKLADY TERMODYNAMIKY

### 28.1. Úvod do studia termodynamiky.

**Chemické reakce lze v zásadě studovat a sledovat z dvojího hlediska, buď z hlediska chemické (= reakční) kinetiky, nebo z hlediska chemické termodynamiky.**

**Chemická kinetika studuje daný systém při postupné přeměně látek v libovolných okamžicích od výchozího stavu do stavu konečného (= chemické rovnováhy). Studuje reakční mechanismus dané reakce a podává informace o rychlosti, s jakou se přeměňují výchozí látky v produkty.**

**Chemická termodynamika sleduje celkovou energetickou bilanci chemického děje a formuluje podmínky, za nichž se ustaví chemická rovnováha (= stav, kdy soustava má minimální energii). Chemická termodynamika studuje, zda je chemická reakce za konkrétních podmínek uskutečnitelná, popř. jaké podmínky (teplota, tlak apod.) je nutné soustavě reaktantů vytvořit, aby se chemická reakce mezi nimi uskutečnila. Chemická termodynamika rovněž řeší otázku, za jakých podmínek bude výtěžek dané reakce maximální.**

Chemická termodynamika se od chemické kinetiky liší především v těchto pohledech na chemickou reakci:

- 1. Objektem zkoumání chemické termodynamiky nejsou jednotlivé strukturní jednotky, ale soustava jako celek.**
- 2. Chemická termodynamika sleduje pouze výchozí a konečný stav soustavy.** Neřeší, jakou rychlostí dochází k přeměně výchozího stavu soustavy do stavu konečného (= jakou rychlostí v soustavě probíhá chemická reakce), ani jakým reakčním mechanismem se přeměna uskutečnila.
- 3. Chemická termodynamika je založena na několika základních zákonech, které mají axiomatický charakter.** To znamená, že tyto zákony nelze dokázat, ale současně neexistuje žádný jev, který by jim odporoval.

Každá soustava se v každém okamžiku vyznačuje velkým počtem různých vlastností. Soubor vlastností vytvářející určitý stav soustavy v daném okamžiku nazýváme stavové vlastnosti a vyjadřujeme je stavovými veličinami.

Stavové veličiny svými číselnými hodnotami a jednotkami popisují okamžitý stav soustavy. Přitom nezávisí na způsobu, jakým se soustava do daného stavu dostala, ani za jak dlouho jej dosáhla. Stavové veličiny (stejně jako stavové vlastnosti) jsou extenzivní a intenzivní.

Intenzivní stavové veličiny charakterizují takové fyzikální vlastnosti, které nezávisí na hmotnosti soustavy: např. tlak, teplota a veličiny vztažené na jednotku hmotnosti, objemu nebo látkového množství: např. hustota, látková koncentrace, molární objem.

Extenzivní stavové veličiny charakterizují takové fyzikální vlastnosti, jejichž velikost je úměrná hmotnosti soustavy. Jsou tedy závislé na velikosti soustavy a mají aditivní charakter (= celková hodnota veličiny je rovna součtu hodnot dané veličiny v jednotlivých částech soustavy): hmotnost, objem, energie.

Změna hodnoty kterékoliv stavové veličiny způsobuje změnu celkového stavu soustavy.

## 28.2. Vnitřní energie soustavy, I. věta termodynamiky.

Při termodynamických úvahách o změnách stavu soustavy obvykle nepřihlížíme k tomu, že se soustava jako celek může pohybovat ve vnějším silovém poli (např. v poli gravitačním, elektrickém apod.) a že se tedy může měnit kinetická a potenciální energie soustavy jako celku. O každé soustavě potom uvažujeme tak, jako by byla nehybně umístěna v místě o nulové potenciální energii. Do její celkové energie tedy nezapočítáváme potenciální ani kinetickou energii soustavy jako celku. **Energie soustavy, do níž nejsou započítány příspěvky potenciální energie a kinetické energie soustavy jako celku, se nazývá vnitřní energie soustavy.** Označuje se  $U$ . **Vnitřní energie soustavy je dána součtem energetických příspěvků jednotlivých strukturních jednotek, které do soustavy patří.**

**Vnitřní energie je stavová veličina.** Její absolutní hodnotu nelze změřit. **Lze změřit pouze rozdíl mezi vnitřními energií, kterou soustava má na konci nějakého děje ( $U_2$ ) a kterou měla na začátku tohoto děje ( $U_1$ ):**

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1)$$

Energii soustava může při změně stavu s okolím vyměnit v podobě práce  $W$  nebo tepla  $Q$  (popř. obojím způsobem). Platí:

$$\Delta U = W + Q \quad (\text{I. věta termodynamiky}) \quad (2)$$

$\Delta U$  – změna vnitřní energie soustavy

$Q$  – teplo, které soustava vyměňuje s okolím

$W$  – práce, kterou soustava vyměňuje s okolím

Podle znaménka  $\Delta U$  rozlišujeme exergonické a endergonické změny soustavy (resp. děje, které v soustavě probíhají a které způsobily změnu vnitřní energie soustavy). Znaménkem (-) označujeme změnu exergonickou ( $U_1 > U_2$ ,  $\Delta U < 0$ ), znaménkem (+) označujeme změnu endergonickou ( $U_1 < U_2$ ,  $\Delta U > 0$ ). (Vyměňuje-li soustava s okolím energii v podobě tepla pak změny nazýváme exotermické a endotermické.) Rovněž práce a teplo soustavou přijaté mají vždy kladnou hodnotu ( $W > 0$ ,  $Q > 0$ ), zatímco práce soustavou vykonaná a teplo soustavou odevzdané mají hodnotu zápornou ( $W < 0$ ,  $Q < 0$ ).

**Zvýšení vnitřní energie soustavy odpovídá dodané práci a dodanému teplu. Snížení vnitřní energie soustavy odpovídá soustavou vydané práci a tepla do okolí.** Jde-li o soustavu izolovanou **je vnitřní energie izolované soustavy při všech dějích, které v ní probíhají konstantní.** Z první věty termodynamiky plyne nerealizovatelnost zařízení, které by produkovalo práci z ničeho (tzv. perpetuum mobile prvního druhu). To znamená, že **má-li nějaká soustava poskytovat práci, musí ji buď konat na útraty své vnitřní energie nebo** (pracuje-li cyklicky, tj. vracet se periodicky do téhož stavu o téže vnitřní energii) **musí práci konat na úkor tepla přijímaného z okolí.** Pro druhý případ totiž platí:

$$\Delta U = W + Q = 0 \quad (3) \quad \text{a z toho plyne, že:} \quad Q = -W \quad (4)$$

**Energie přijatá soustavou ve formě práce vyvolá uspořádaný posun mikročástic** (např. elektronů ve vodiči), **strukturních jednotek** (např. molekul plynu při jeho expanzi) **nebo makroskopických těles stejným směrem.** Soustava je proto schopná překonávat vnější sílu, která na soustavu působí z okolí. Hlavní jednotkou práce je **joule J**.

Teplo souvisí s chaotickým pohybem mikročástic nebo strukturních jednotek. **Energie přijatá soustavou ve formě tepla zvýší intenzitu pohybu mikročástic a strukturních jednotek, a tím i teplotu soustavy. Protože však pohyb částic v tomto případě není uspořádaný jen do jednoho směru, ale je chaotický, práce vykonané jednotlivými částicemi se navzájem vykompenzují a soustava jako celek práci nekoná.** Hlavní jednotkou tepla je **joule J**.

**Při izotermické změně soustavy tvořené plynem** ve válci uzavřeném pohyblivým pístem **je jedinou prací**, kterou může uvažovaná soustava vyměňovat s okolím **práce objemová**:

a) soustavou přijatá objemová práce při izotermické kompresi:

$$W_{\text{obj.}} = p \cdot \Delta V \quad (5)$$

b) soustavou vydaná objemová práce při izotermické expanzi:

$$-W_{\text{obj.}} = p \cdot \Delta V \quad (6)$$

Platí-li, že veškerou práci soustava s okolím vymění pouze v podobě práce objemové. lze I. větu termodynamiky zapsat:

$$\Delta U = \Delta Q - p \cdot \Delta V \quad (7)$$

### 28.3. Enthalpie, reakční teplo.

Přijímá-li soustava teplo a koná-li pouze objemovou práci při izobarické stavové změně, potom z předchozí veličinové rovnice vyplývá, že:

$$\Delta Q = \Delta U + p \cdot \Delta V \quad (8)$$

Změnu vnitřní energie soustavy zvětšenou o objemovou práci, kterou soustava poskytla do okolí, lze definovat jako stavovou veličinu zvanou enthalpie **H**. Platí:

$$H = U + pV \quad (9) \quad \text{resp.:} \quad \Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V \quad (10)$$

Ze spojení rovnic (8) a (10) vyplývá, že:

$$\Delta H = \Delta Q \quad (11)$$

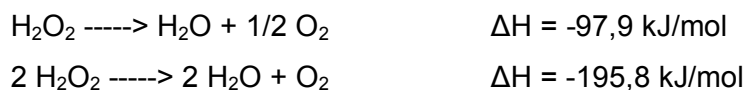
což znamená, že **změna enthalpie soustavy při izobarické stavové změně je rovna tepлу, který soustava vymění se svým okolím při této změně.**

Stavovou veličinu enthalpii zavádíme, protože většina chemických reakcí probíhá za konstantního tlaku.

**Reakce, při kterých soustava přijímá teplo od svého okolí ( $\Delta H > 0$ ) se nazývají endotermické. Reakce, při kterých soustava uvolňuje teplo do svého okolí ( $\Delta H < 0$ ) se nazývají exotermické.**

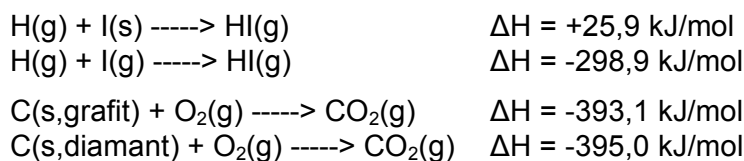
Probíhá-li v soustavě chemická reakce je teplo, které soustava vymění se svým okolím důsledkem probíhající chemické reakce. Proto se toto teplo nazývá reakční teplo a je rovné změně enthalpie soustavy (viz rovnice 11).

**Reakční teplo vyjádřené změnou enthalpie  $\Delta H$  je teplo, které soustava přijme nebo uvolní, jestliže se v ní za konstantního tlaku uskuteční 1 mol chemických přeměn. Jednotkou reakčního tepla je J/mol.** 1 mol chemických přeměn znamená, že v soustavě zreagovala taková látková množství reaktantů a vznikla taková látková množství produktů, jaká jsou udána stechiometrickými koeficienty v připojené stechiometrické rovnici, např.:



**Velikost reakčního tepla (= změnu enthalpie) musíme vždy vztáhnout k té chemické rovnici, která probíhající děj stechiometricky popisuje.**

Velikost reakčního tepla dané chemické reakce kromě látkového množství reaktantů ovlivňuje i skupenský stav látek v soustavě, popř. i krystalová modifikace:



Skupenské stavy reagujících látek ovlivňují hodnotu reakčního tepla tím, že přechod látky z jednoho skupenského stavu do druhého je vždy doprovázen změnou enthalpie soustavy:



Chemické rovnice, ve kterých je uvedeno reakční teplo se nazývají **termochemické rovnice**. Termochemické rovnice musí obsahovat údaje o skupenství a popř. i krystalových modifikacích reaktantů i produktů.

Aby bylo možné kvantitativně srovnávat hodnoty reakčních tepel různých chemických reakcí, zavádí se pojem **standardní reakční teplo**, což je tepelné zabarvení chemické reakce probíhající při teplotě 298,15 K (25 °C) - tzv. standardní teplota a tlaku 101,3 kPa – tzv. standardní tlak. U pevných látek je standardní stav vztažen k nejstálejší modifikaci při této teplotě a tlaku. Hodnoty standardních reakčních tepel některých reakcí bývají uvedené v chemických tabulkách.

**Standardní reakční teplo udává změnu enthalpie soustavy, ve které probíhá chemická reakce při teplotě 298,15 K a tlaku 101,3 kPa. Standardní reakční teplo se označuje  $\Delta H^0$  (nebo  $\Delta H^0_{298,15}$ ).**

**Oddíl termodynamiky, který se zabývá tepelnými jevy při chemických reakcích (= reakčním teplem) se nazývá termochemie.**

## 28.4. Termochemické zákony.

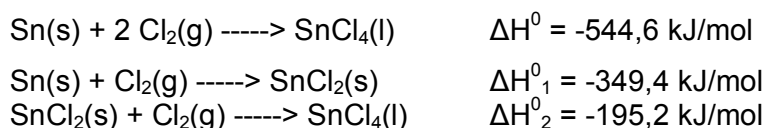
Reakční teplo udává změnu enthalpie soustavy, ve které probíhá chemická reakce za konstantního tlaku:

$$Q_m = \Delta H = H_2 - H_1 \quad (12)$$

To znamená, že změna enthalpie  $\Delta H$  je dána rozdílem enthalpie produktů a výchozích látek. Z této skutečnosti vyplývají dva termochemické zákony.

**První termochemický zákon** formulovali v roce 1780 A. L. LAVOISIER a P. S. LAPLACE: **reakční tepla přímé a zpětné reakce jsou až na znaménka stejná.**

**Druhý termochemický zákon** odvodil na základě změny enthalpie konečného a výchozího stavu soustavy v roce 1840 G. R. HESS: **reakční teplo kterékoliv chemické reakce nezávisí na způsobu přeměny reaktantů v produkty, ale pouze na počátečním a konečném stavu soustavy** (tzv. HESSŮV zákon). To znamená, že reakční teplo dané chemické reakce je stejné, proběhne-li přeměna reaktantů v produkty najednou (jedinou chemickou reakcí) nebo řadou dílčích reakcí, např.:



$$\Delta H^0 = \Delta H^0_1 + \Delta H^0_2 \quad (13)$$

$$-544,6 \text{ kJ/mol} = -349,4 \text{ kJ/mol} + (-195,2 \text{ kJ/mol})$$

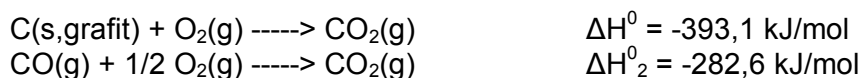
Obecně, pro přeměny  $A \rightarrow C$ ,  $A \rightarrow B$  a  $B \rightarrow C$  platí, že:

$$\Delta H^0_{A-C} = \Delta H^0_{A-B} + \Delta H^0_{B-C} \quad (14)$$

Pomocí HESOVA zákona je možné **spočítat** reakční teplo těch chemických reakcí, u kterých reakční teplo **nelze experimentálně změřit**. Nelze např. změřit reakční teplo oxidace grafitu na oxid uhelnatý, protože i při velmi opatrné oxidaci grafitu vždy kromě oxidu uhelnatého vznikne určité množství oxidu uhličitého:



Lze však změřit reakční tepla reakcí:



Protože platí rovnice (13) a (14), platí také:

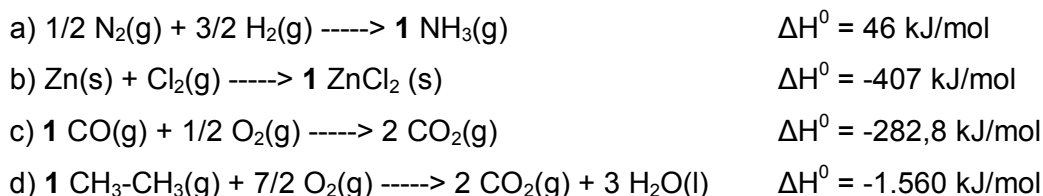
$$\Delta H^0_1 = \Delta H^0 - \Delta H^0_2$$

Proto je :

$$\Delta H^0_1 = -393,1 \text{ kJ/mol} - (-282,6 \text{ kJ/mol}) = -110,5 \text{ kJ/mol}$$

## 28.5. Slučovací a spalné teplo.

Uvažujme reakce, zapsané následujícími termochemickými rovnicemi:



Reakcím a) a b) je společné, že při nich **vzniká 1 mol** sloučenin (= produktů) z prvků (= reaktantů). Reakcím c) a d) je společné, že **se** při nich **spaluje** (= oxiduje) **1 mol reaktantu** za vzniku stabilního a konečného produktu hoření (= oxidace). **Reakční teplo reakcí, při kterých vzniká 1 mol produktu přímo z prvků, se nazývá slučovací teplo.** Termochemická rovnice musí přitom mít stechiometrický koeficient produktu roven 1. **Reakční teplo reakcí, při kterých se spaluje 1 mol reaktantu na stabilní produkty hoření, se nazývá spalné teplo.** Termochemická rovnice musí přitom mít stechiometrický koeficient spalované látky roven 1.

Jsou-li reaktanty i produkty uvedených reakcí ve standardních stavech, nazývají se reakční tepla **standardní slučovací teplo** ( $\Delta H^0_{\text{sl.}}$ ) a **standardní spalné teplo** ( $\Delta H^0_{\text{sp.}}$ ).

**Standardní slučovací teplo** ( $\Delta H^0_{\text{sl.}}$ ) je reakční teplo reakce, při které vzniká za standardních podmínek **1 mol sloučeniny z příslušných prvků**. Standardní slučovací tepla jsou stanovena a tabelována převážně pro anorganické sloučeniny (většinu lze připravit přímou syntézou z prvků).

**Standardní spalné teplo** ( $\Delta H^0_{\text{sp.}}$ ) je reakční teplo reakce, při které za standardních podmínek **reaguje 1 mol látky s kyslíkem** (= hoření) **za vzniku nejstabilnějších produktů oxidace** (= hoření). Standardní spalná tepla jsou stanovena a tabelována především pro organické sloučeniny (jsou zpravidla hořlavé).

Slučovací a spalná tepla, jejichž hodnoty pro jednotlivé chemické reakce jsou tabulovány, mají velký praktický význam:

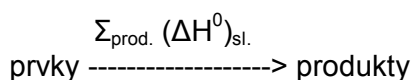
1. umožňují, za pomoci druhého (= HESSOVA) termochemického zákona, vypočítat reakční tepla reakcí, která nelze přímo experimentálně změřit;
2. v chemických tabulkách není nutné uvádět hodnoty reakčních tepel pro všechny chemické reakce. Stačí uvést pouze hodnoty spalných a slučovacích tepel, ze kterých je možné vypočítat reakční tepla většiny chemických reakcí.

## 28.6. Výpočet reakčního tepla ze slučovacích a spalných tepel.

### 28.6.1. Výpočet reakčního tepla ze slučovacích tepel.

K produktům chemické reakce lze teoreticky dospět dvojím způsobem:

a) přímou přeměnou prvků na produkty:



b) přeměnou prvků na reaktanty a jejich následnou přeměnou na produkty:



Symbole  $\sum_{\text{reakt.}}$  a  $\sum_{\text{prod.}}$  znamenají součty slučovacích tepel všech reaktantů a produktů vynásobené příslušnými stechiometrickými koeficienty.

Pro výpočet neznámého reakčního tepla  $\Delta H^0$  reakce: reaktanty  $\rightarrow$  produkty platí podle druhého termochemického zákona:

$$\Delta H^0 = \sum_{\text{prod.}} (\Delta H^0)_{\text{sl.}} - \sum_{\text{reakt.}} (\Delta H^0)_{\text{sl.}} \quad (15)$$

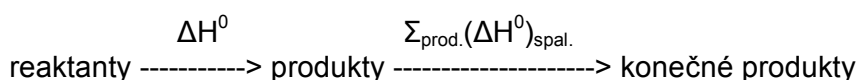
### 28.6.2. Výpočet reakčního tepla ze spalných tepel.

Výpočet reakčních tepel z tepel spalných předpokládá teoretické provedení následujících dvou dějů, jejichž výsledkem je vznik stejných konečných produktů hoření (= oxidace):

a) výchozí látky (= reaktanty) se spálí v kyslíku na konečné oxidační produkty:



b) výchozí látky (= reaktanty) zreagují na produkty (přesněji meziprodukty); produkty se spálí v kyslíku na konečné oxidační produkty:



Symbole  $\sum_{\text{reakt.}}$  a  $\sum_{\text{prod.}}$  znamenají součty spalných tepel všech reaktantů a produktů vynásobené příslušnými stechiometrickými koeficienty.

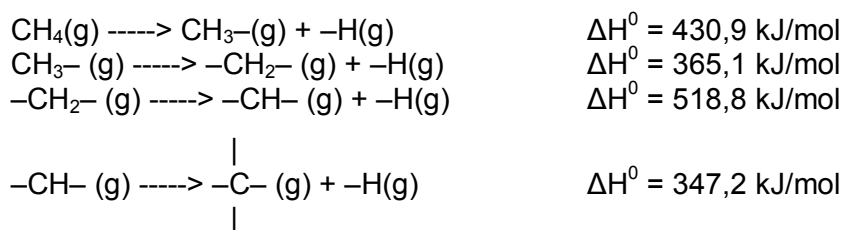
Pro výpočet neznámého reakčního tepla  $\Delta H^0$  reakce: reaktanty  $\rightarrow$  produkty platí podle druhého termochemického zákona:

$$\Delta H^0 = \sum_{\text{reakt.}} (\Delta H^0) - \sum_{\text{prod.}} (\Delta H^0) \quad (16)$$

## 28.7. Výpočet reakčního tepla z vazebných energií.

Reakční tepla reakcí lze spočítat i z tabelovaných hodnot vazebných a disociačních energií. **Reakční teplo reakce je dáno součtem energie spotřebované na rozštěpení původních vazeb ve strukturních jednotkách reaktantů** (disociační energie, má kladnou hodnotu, protože soustava tuto energii přijímá) **a energie, která se uvolní při vzniku nových vazeb ve strukturních jednotkách produktů** (vazebná energie, má zápornou hodnotu, protože soustava tuto energii uvolňuje do okolí). Hodnoty disociačních a vazebných energií některých chemických vazeb bývají uvedené v chemických tabulkách.

Tímto způsobem však lze získat pouze přibližnou hodnotu reakčního tepla dané chemické reakce, protože v tabulkách jsou uvedené pouze průměrné hodnoty disociačních a vazebných energií (D). Např. pro molekulu methanu uvažujeme průměrnou hodnotu disociační/vazebné energie 1 molu vazeb C-H 415,15 kJ/mol, protože:



$$D = \frac{1.662 \text{ kJ/mol}}{4} = 415,5 \text{ kJ/mol}$$

## 28.8. Entropie.

Entropie **S** je stavová veličina, pomocí které vyjadřujeme míru (= velikost) neuspořádanosti částic (např. strukturních jednotek) v soustavě. Zároveň tato veličina udává pravděpodobnost vzniku takové soustavy, neboť platí, že čím je soustava více neuspořádaná, tím je její vznik (a stabilita) pravděpodobnější a naopak.

**Entropie S je mírou neuspořádanosti (= pravděpodobnosti vzniku) dané soustavy. Čím je soustava neuspořádanější, tím vyšší má entropii a tím větší je pravděpodobnost vzniku takové soustavy. Jednotkou entropie je J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.**

Např. při rozpouštění látek ve vodě je více pravděpodobné, že vzniknou hydratované částice (např. ionty), které budou nepravidelně rozptýlené v roztoku, než že v této soustavě bude pevná látka oddělena od vody. **Hodnota entropie vodného roztoku látky je větší než hodnota entropie soustavy tvořené pevnou látkou a vodou.**

Pro změnu entropie při určitém ději platí (jako pro každou jinou stavovou veličinu):

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad (17)$$

**Změna entropie soustavy je rovna rozdílu entropie konečného stavu soustavy (= produktů) a počátečního stavu soustavy (= reaktantů).**

Aby se hodnoty entropie různých látek daly porovnávat, definujeme tzv. **standardní entropii S<sup>0</sup> (S<sup>0</sup><sub>298</sub>)**. **Standardní entropie je entropie látek, které jsou ve standardní stavu, tj. za standardních podmínek.** Standardními podmínkami existence látek jsou: **teplota 25 °C (298 K), tlak 101,3 kPa, ideální plyn, jednotkové koncentrace strukturních jednotek v roztoku, nejstálější modifikace pevných látek.** Hodnoty standardních entropií různ-



ných látek bývají uvedeny v chemických tabulkách. Protože při různých teplotách většinou nedochází k podstatné změně hodnot entropie, lze tabelované hodnoty pro 25 °C užívat i pro případy, kdy děj probíhá při jiné teplotě než 25 °C.

Platí:

$$\Delta S^0 = S^0_{\text{prod.}} - S^0_{\text{reakt.}} \quad (18)$$

## 28.9. GIBBSOVA energie.

Zkušenosti z pozorování různých dějů a jevů ukazují, že samovolný a spontánní průběh těchto dějů nezávisí jen na změně energie (resp. enthalpie) soustavy (= **samovolně neprobíhají jen děje exotermické**), ale také na změně entropie soustavy (= **samovolně probíhají i některé děje endotermické, pokud se při jejich průběhu dostatečně zvýší entropie soustavy**). Např.:

- některé látky se snadno (spontánně, samovolně) rozpustí ve vodě, ale nikdy se z roztoku neoddělí bez dodání energie (= vnějšího zásahu) látka od vody. Přitom rozpouštění látek ve vodě je děj v některých případech exotermní ( $\Delta H < 0$ , např. rozpouštění hydroxidu sodného ve vodě) a v některých případech endotermní ( $\Delta H > 0$ , např. rozpouštění chloridu vápenatého ve vodě);

- strukturní jednotky dvou plyných látek (např. kyslíku a dusíku) se po otevření záklopy, která je od sebe v soustavě odděluje okamžitě (spontánně, samovolně) smísí, ale nikdy se bez vnějšího zásahu od sebe neoddělí (do jedné části soustavy molekuly kyslíku, do druhé části soustavy molekuly dusíku). Přitom při tomto ději prakticky vůbec nedochází ke změně enthalpie.

Z uvedených příkladů vyplývá, že samovolnost průběhu jakéhokoliv děje probíhajícího za konstantní teploty a konstantního tlaku závisí jak na změně enthalpie, tak i na změně entropie soustavy, ve které děj probíhá. Výsledkem matematického vztahu mezi těmito veličinami je veličina **GIBBSOVA energie**, která je definována:

$$\Delta G = \Delta H - (T \cdot \Delta S) \quad (19)$$

Definici této stavové veličiny formuloval v roce 1875 americký fyzik J. W. GIBBS. Později (roku 1882) odvodil a definoval německý přírodovědec H. HELMHOLTZ stavovou veličinu **volná energie** pro děje probíhající za konstantní teploty a objemu:

$$\Delta F = \Delta U - (T \cdot \Delta S) \quad (20)$$

Z první věty termodynamiky vyplývá, že vnitřní energie (U), resp. enthalpie (H) udává celkový energetický obsah soustavy. Součin ( $T \cdot \Delta S$ ), podle druhé věty termodynamiky udává energii převedenou při daném ději na teplo (tzv. "vázanou" energii, nevyužitelnou pro konání práce). Rozdíl celkové (U nebo H) energie a "vázané" energie v podobě tepla představuje energii převeditelnou v užitečnou práci (G nebo F).

Platí, že **v soustavě za konstantní teploty a tlaku samovolně (= spontánně) probíhají děje, pro které  $\Delta G < 0$ .**

## 28.10. Předpovídání průběhu chemických reakcí.

Z rovnice (19) vyplývá, že **má-li v soustavě probíhat chemická reakce za konstantní teploty a tlaku v požadovaném směru, musí při jejím průběhu hodnota**

**GIBBSOVY energie klesat ( $\Delta G < 0$ ).** Pouze při poklesu hodnoty GIBBSOVY energie, koná soustava práci ( $-\Delta G = A$ ).

Pro předpovídání průběhu chemických reakcí je důležitá skutečnost, že **enthalpie v rovnici (19) se s teplotou příliš nemění.** Rovněž **entropie se s měnící teplotou příliš nemění.**

Označíme-li  $\Delta H$  v rovnici (19) jako **enthalpický člen** a součin  $T \cdot \Delta S$  jako **entropický člen** a budeme-li zjišťovat jak se tyto členy podílejí na změně GIBBSOVY energie, dojdeme k následujícím závěrům:

**1. je-li  $\Delta H < 0$  a  $\Delta S > 0$**  (příkladem jsou exotermické rozkladné reakce) **je  $\Delta G$  vždy menší než 0**, neboť oba členy přispívají ke snížení  $\Delta G$  **a takové reakce probíhají vždy samovolně za každé teploty** (viz graf a);

**2. je-li  $\Delta H < 0$  a zároveň i  $\Delta S < 0$**  (příkladem jsou exotermické skladné reakce) **probíhají reakce samovolně pouze tehdy, je-li entropický člen menší než člen enthalpický:**

$$|T \cdot \Delta S| < |\Delta H|$$

Tato podmínka je splněna pouze za nižších teplot. Naopak za vyšších teplot se entropický člen stane větší než enthalpický a reakce se stane neuskutečnitelná (viz graf b);

**3. je-li  $\Delta H > 0$  a zároveň i  $\Delta S > 0$**  (příkladem jsou endotermické rozkladné reakce) **probíhají reakce samovolně pouze tehdy, je-li entropický člen větší než enthalpický:**

$$|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$$

Tato podmínka je splněna pouze za vyšších teplot. Za nižších teplot jsou tyto reakce neuskutečnitelné (viz graf c);

**4. je-li  $\Delta H > 0$  a  $\Delta S < 0$**  (příkladem jsou endotermické syntézy) **jsou reakce neuskutečnitelné za jakékoliv teploty**, protože oba členy současně vždy přispívají ke zvýšení  $\Delta G$  (viz graf d);

**5. jsou-li entropický i enthalpický člen stejně velké, je soustava v rovnováze.**

Reakce rozkladné (skladné) byly záměrně zvoleny jako příklady proto, že se při nich mění uspořádanost (resp. neuspořádanost) soustavy a tím i entropie. Pro ostatní reakce platí podle změny jejich entropie některá z uvedených možností.

## 28.11. Otázky a úkoly.

1. Vyjmenujte nejdůležitější problémy, které chemická termodynamika řeší?
2. Vysvětlete rozdíl mezi chemickou kinetikou a chemickou termodynamikou?
3. Co jsou stavové vlastnosti a stavové veličiny? Uveďte příklady.
4. Co jsou intenzivní a extenzivní stavové veličiny? Uveďte příklady.
5. Co je vnitřní energie soustavy? Lze ji změřit?
6. Formulujte slovy i matematicky I. větu termodynamiky.
7. V jakých podobách (= formách) může soustava vyměňovat s okolím energii?
8. Co je objemová práce?
9. Co je enthalpie? Lze ji změřit?
10. Co je reakční teplo a jaká je jeho jednotka?
11. Jaký je vztah mezi změnou enthalpie soustavy a reakčním teplem?
12. Co jsou exotermické a endotermické reakce?
13. Co jsou termochemické rovnice?
14. Co jsou standardní podmínky a proč je definujeme?
15. Co je standardní reakční teplo?

16. Formulujte I. termochemický zákon.
17. Formulujte II. termochemický zákon.
18. Jaké je praktické využití II. termochemického zákona?
19. Co je slučovací teplo (standardní slučovací teplo)?
20. Co je spalné teplo (standardní spalné teplo)?
21. Jak lze spočítat reakční teplo reakcí ze slučovacích tepel reaktantů a produktů?
22. Jak lze spočítat reakční teplo reakcí ze spalných tepel reaktantů a produktů?
23. Jak lze spočítat reakční teplo reakcí z vazebných (disociačních) energií?
24. Co je entropie (standardní entropie) a jaká je její jednotka?
25. Jak lze vypočítat změnu entropie soustavy z tabelovaných hodnot entropií reaktantů a produktů?
26. Co je GIBBSOVA energie? Pro jaké podmínky, za kterých děj probíhá platí?
27. Co je "volná energie"? Pro jaké podmínky, za kterých děj probíhá platí?
28. Jakou hodnotu GIBBSOVY energie mají samovolně probíhající děje?
29. Jakou hodnotu GIBBSOVY energie mají neprobíhající, resp. neuskutečnitelné děje?
30. Za jakých podmínek je  $\Delta G < 0$ ?
31. Za jakých podmínek je  $\Delta G > 0$ ?

## OBSAH

II. ZÁKLADY ANORGANICKÉ CHEMIE.....	2
7. Úvod do studia anorganické chemie.....	2
8. Vodík (Hydrogenium, ${}_1\text{H}$ ).....	2
8.1. Obecná charakteristika.....	2
8.2. Výskyt v přírodě.....	3
8.3. Příprava a výroba.....	3
8.4. Fyzikální vlastnosti.....	3
8.5. Chemické vlastnosti.....	3
8.6. Použití.....	4
9. Kyslík (Oxygenium, ${}_8\text{O}$ ).....	4
9.1. Obecná charakteristika.....	4
9.2. Výskyt v přírodě.....	5
9.3. Příprava a výroba.....	5
9.4. Fyzikální vlastnosti.....	5
9.5. Chemické vlastnosti.....	5
9.6. Použití.....	7
9.7. Vzájemné sloučeniny vodíku a kyslíku.....	7
9.8. Vodné roztoky, elektrolyty a neelektrolyty, elektrolytická disociace.....	8
9.9. Otázky a úkoly.....	9
10. $p^6$ -prvky (vzácné plyny).....	9
10.1. Obecná charakteristika.....	9
10.2. Výskyt v přírodě.....	10
10.3. Příprava a výroba.....	10
10.4. Fyzikální vlastnosti.....	10
10.5. Použití.....	10
11. $p^5$ -prvky (halogeny).....	10
11.1. Obecná charakteristika.....	10
11.2. Výskyt v přírodě.....	11
11.3. Příprava a výroba.....	11
11.3.1. Elektrolýza.....	12
11.4. Fyzikální vlastnosti.....	12
11.5. Chemické vlastnosti.....	13
11.6. Použití.....	13
11.7. Sloučeniny.....	13
11.8. Otázky a úkoly.....	15
12. $p^4$ -prvky (chalkogeny).....	15
12.1. Obecná charakteristika.....	15
12.2. Výskyt v přírodě.....	16
12.3. Příprava a výroba.....	16
12.4. Fyzikální vlastnosti.....	16
12.5. Chemické vlastnosti.....	17
12.6. Použití.....	17
12.7. Sloučeniny.....	17
12.8. Otázky a úkoly.....	18
13. $p^3$ -prvky (pentely).....	18
13.1. Obecná charakteristika.....	18
13.2. Výskyt v přírodě.....	19
13.3. Příprava a výroba.....	19
13.4. Fyzikální vlastnosti.....	19
13.5. Chemické vlastnosti.....	20
13.6. Použití.....	20
13.7. Sloučeniny.....	20

13.7.1. Sloučeniny dusíku.....	20
13.7.2. Sloučeniny fosforu.....	22
13.8. Otázky a úkoly.....	22
14. p <sup>2</sup> -prvky (tetrelly).....	22
14.1. Obecná charakteristika.....	22
14.2. Uhlík (Carboneum, <sup>6</sup> C).....	23
14.2.1. Výskyt.....	23
14.2.2. Fyzikální vlastnosti.....	23
14.2.3. Chemické vlastnosti.....	23
14.2.4. Použití.....	24
14.2.5. Sloučeniny.....	24
14.3. Křemík (Silicium, <sup>14</sup> Si).....	25
14.3.1. Výskyt v přírodě.....	25
14.3.2. Výroba a použití technicky významných sloučenin křemíku.....	25
14.4. Otázky a úkoly.....	26
15. p <sup>1</sup> -prvky (triely).....	26
15.1. Obecná charakteristika.....	26
16. Kovy v periodické soustavě prvků.....	26
16.1. Obecná charakteristika.....	26
16.2. Výskyt v přírodě.....	27
16.3. Výroba.....	27
16.4. Fyzikální vlastnosti kovů.....	28
16.5. Chemické vlastnosti kovů.....	29
16.6. Otázky a úkoly.....	31
17. p-prvky s kovovým charakterem.....	31
17.1. Obecná charakteristika.....	31
17.2. Výskyt v přírodě.....	31
17.3. Výroba.....	31
17.4. Fyzikální vlastnosti.....	32
17.5. Chemické vlastnosti.....	32
17.6. Použití.....	33
17.7. Sloučeniny.....	33
17.8. Otázky a úkoly.....	33
18. s-prvky s kovovým charakterem.....	34
18.1. Obecná charakteristika.....	34
18.2. Výskyt v přírodě.....	34
18.3. Výroba.....	35
18.4. Fyzikální vlastnosti.....	35
18.5. Chemické vlastnosti.....	36
18.6. Použití.....	36
18.7. Sloučeniny.....	36
18.8. Otázky a úkoly.....	38
19. d-prvky.....	38
19.1. Obecná charakteristika.....	38
19.1.1. Společné vlastnosti d-prvků.....	39
19.2. Koordinační (komplexní) sloučeniny.....	41
19.2.1. Obecná charakteristika.....	41
19.2.2. Názvosloví koordinačních sloučenin.....	42
19.2.3. Chemická rovnováha v komplexotvorných reakcích.....	43
19.2.4. Význam komplexních sloučenin.....	44
19.2.5. Otázky a úkoly.....	44
20. Prvky skupiny chromu.....	44
20.1. Obecná charakteristika.....	44
20.2. Výskyt v přírodě.....	44

20.3. Výroba .....	44
20.4. Použití .....	45
20.5. Sloučeniny .....	45
21. Prvky triády železa .....	45
21.1. Obecná charakteristika .....	45
21.2. Výskyt v přírodě .....	46
21.3. Výroba .....	46
21.4. Fyzikální vlastnosti železa .....	48
21.5. Chemické vlastnosti železa .....	48
21.6. Použití .....	48
21.7. Sloučeniny železa .....	49
22. Platinové kovy .....	49
23. Prvky skupiny mědi .....	49
23.1. Obecná charakteristika .....	49
23.2. Výskyt v přírodě .....	49
23.3. Fyzikální vlastnosti .....	50
23.4. Chemické vlastnosti .....	50
23.5. Použití .....	50
24. Prvky skupiny zinku .....	51
24.1. Obecná charakteristika .....	51
24.2. Výskyt v přírodě .....	51
24.3. Výroba .....	51
24.4. Chemické vlastnosti .....	52
24.5. Použití .....	52
25. Prvky skupiny skandia, f-prvky (prvky vzácných zemin) .....	52
25.1. Obecná charakteristika .....	52
26. Otázky a úkoly .....	53
27. Některé chemické vlastnosti prvků a jejich sloučenin vyplývající z postavení prvku v PSP .....	53
27.1. Otázky a úkoly .....	57
III. ZÁKLADY TERMODYNAMIKY .....	58
28.1. Úvod do studia termodynamiky .....	58
28.2. Vnitřní energie soustavy, I. věta termodynamiky .....	59
28.3. Enthalpie, reakční teplo .....	60
28.4. Termochemické zákony .....	61
28.5. Slučovací a spalné teplo .....	62
28.6. Výpočet reakčního tepla ze slučovacích a spalných tepel .....	63
28.6.1. Výpočet reakčního tepla ze slučovacích tepel .....	63
28.6.2. Výpočet reakčního tepla ze spalných tepel .....	63
28.7. Výpočet reakčního tepla z vazebných energií .....	64
28.8. Entropie .....	64
28.9. GIBBSOVA energie .....	65
28.10. Předpovídání průběhu chemických reakcí .....	65
28.11. Otázky a úkoly .....	66