

KYSLÍK (OXYGENIUM)

12

1. ZÁKLADNÍ ÚDAJE

a) KYSLÍK - O_2

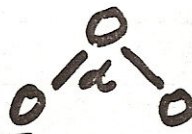
- první člen VI. skupiny PSP
 - elektronová konfigurace $1s^2 2s^2 2p^4$
 - objeven téměř současně (1771-1774) K.W. Scheel a J. Priestley při účinku kyslíkatých sloučenin (ledku, burlu, kyselky)
 - mezinárodní název od A. Lavoisiera - domníval se, že je nezbytnou složkou kyselina (řecky *oxy* = kyselý, *gennao* = tvořím.)
 - reaktivní plyn, bez barvy, chuti, zápachu
 - omezeně rozpustný ve vodě / v 1l H_2O při $0^\circ C \rightarrow 49 \text{ cm}^3$
 $20^\circ C \rightarrow 31 \text{ cm}^3$
 - nejrozšířenější biogenní prvek na Zemi / obrovské množství sloučenin, ve vodě, horninách, živých organech)
 - obsah v atmosféře 21% obj.; 23% váhových
 - obsah v " " , hydrosféře, litosféře 50%
 - teplota varu: $-182,97^\circ C$
 - " tání: $-218,80^\circ C$
- kapalný a tuhá je světle-modrý; 3 krystalové modifikace

• dvojitomové molekuly O_2 jsou paramagnetické
 / obsahují 2 nes párované elektrony $\uparrow \uparrow$ /

• Izotopy - přírodní kyslík je směsí 3 izotopů:
 ^{16}O (99,76%), ^{17}O (0,037%), ^{18}O (0,20%)

• dvě alotropní formy - O_2 a O_3

OZON - O_3

• trojatomové molekuly
 zatomové struktury - polární  $\alpha = 116,8^\circ$

• jedovatý plyn, v silnějších vrstvách modrý,
 kapalný - fialově hnědý

• teplota varu: $-112^\circ C$

• teplota tání: $-193^\circ C$
 vžití: sterilizace H_2O , čištění vzduchu, bělení olejů, dřeva

• ve vodě lépe rozpustný než kyslík ($494 \text{ cm}^3 / L$)

• velmi reaktivní, snadno uvolňuje kyslík

• silné oxidační vlastnosti v plynném stavu
 i v roztoku (snadno odštěpí atomový O)

• Příprava - účinkem tichého al. výboje na vzdušný O_2 ,
 (Siemensův ionizátor) - endoter. reakce

Čistý ozon \Rightarrow kapalnou směsí O_2 a O_3 a odparováním O_2

REAKTIVITA kyslíku

14

- molekulární O_2 je reaktivní prvek reagující s mnoha prvky a sloučeninami.
- reakce O_2 s látkami většinou exotermické
- silné oxidační činidlo
- slučuje se přímo téměř se všemi prvky / x
+ některé plyny, halogeny, nilektilné kovy - Au, Pt /
- jsou-li oxidační reakce prováděny vzhledem
světla \Rightarrow hoření / po překročení zápalné tepl. látky
- za běžných podmínek reagují s bílým fosforem
- třetína reakcí probíhá za vyčření t
- atomární O mnohem reaktivější - vzniká
disociací molekul O_2 elektr. výbojem
- reakce O s O_2 vzniká ozon O_3 $O_2 + O \rightarrow O_3$
- významná je reakce s vodíkem $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$
- pomalé reakce látek s O_2 - hoření neustávající
(př. rezavění železa, práchnění dřeva,
černání stříbra, povlaky kovů oxidy a pod.)

ZPŮSOB VAZBY

15

● Vzhledem k al. konfiguraci a k vysoké hodnotě elektronegativity (3,5) vytráří ve sloučeninách

a) iontovou vazbu

▶ s ionty O^{2-} konfigurací Ne (+2e⁻)

▶ takto je vázán v oxidech nejelotropozitivnějších kovů (nejde o vazbu čistě iontovou) - vysoké % iontovosti pr.: CaO (196%), K_2O (89%), MgO (81)

b) kovalentní vazbu

▶ ve sloučeninách s nekovy, ale i řady kovů

▶ jako elotropozitivní složka jen ve slouč. s F_2

▶ nepolární vazba v O_2 , peroxidách, některých peroxosloučeninách

▶ nejčastěji dvojvazný • 2 σ vazby v H_2O , OF_2 ,
• 1 σ a 1 π vazba CO_2

jednovazný - OH^- , O_2^{2-}

trojvazný - H_3O^+ [$2e(H_2O)_4$]²⁺ O_2 je donor
al. páru

čtyřvazný - BeO , ZnO , Al_2O_3 a většina komplexech

PŘÍPRAVA KYSLÍKU

16.

k nečastějším způsobům přípravy kyslíku v laboratorní patří:

a) termický rozklad oxidů, peroxidů, některých kyslíkatých solí



b) elektrolýzou vody



c) reakcí vyšších oxidů s kyselinou sírovou



VÝROBA KYSLÍKU

17

Průmyslově se kyslík vyrábí:

- a) frakční destilací kapalného vzduchu
- b) elektrolýzou vody (drahé, velká spotřeba el. proudu)

POUŽITÍ

- svařeni a řezání kovů (svačkem, acetylenem)
- při výrobě oceli / v metalurgii /
- v dýchacích přístrojích (lékařství, letectví, potápěčství, sportovní účely, průmysl)
- chemická výroba (oxidací procesy, spalování)
- lakve označeny modrým pruhem
- ozon - dezinfekce vody, čištění vzduchu, bělení tkanin i org. látek, k pohonu raket.

SLOUČENINY

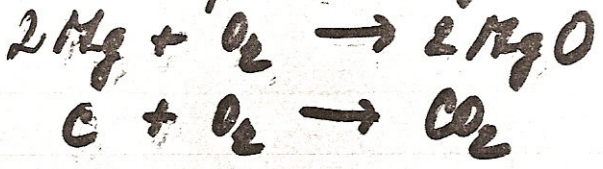
1. OXIDY

- sloučeniny prvků s kyslíkem (O - elektronegat. složka)
- oxidační stupeň kyslíka: $-II$
- známé oxidy všech prvků / x lehčí vzácné plyny /

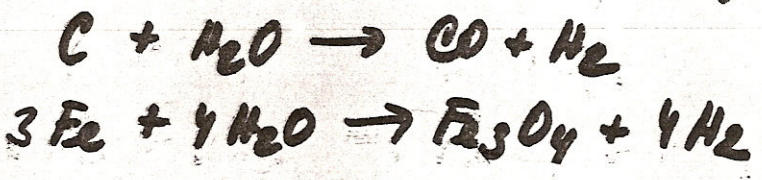
- maximální oxidační stupeň prvku v oxidu odpovídá obvykle číslu skupiny PSP do něž prvek patří (stav. charakteristický oxidační stupeň)
- oxidy prvků krátkých period bezbarvé, barevné - oxidy přechodných prvků a prvků sedmých dlouhých period

PŘÍPRAVA OXIDŮ

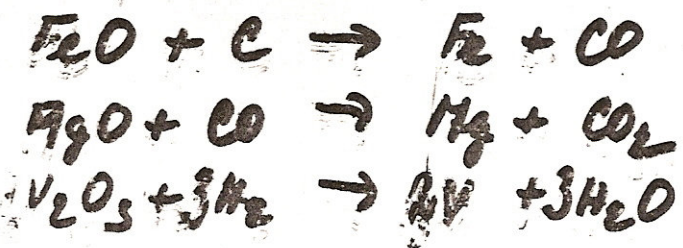
► přímá reakce prvků s kyslíkem při zvýšené teplotě



► reakce prvků s vodní parou při vysoké teplotě



► termický rozklad nebo redukce vyšších oxidů (např. H_2, C, CO)



► termický rozklad hydroxidů nebo některých kyslíkatých solí





19



► oxidace některých kovu silnou kyselinou ($\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$)



TYPY OXIDŮ

a) iontové

- vazba převážně iontového charakteru
- pevné látky, jejichž mřížky tvoří O^{2-} a kationty kovů
- mají vysoké teploty tání, které se zvyšují s nábějem kationtu a sraňují s růstem objemu kationtu
- tvoří je alkalické kovy, kovy alkal. zemí, lanthanoidy, aktinoidy a některé přechodné kovy v nižších oxidačních stavech (NiO, WO_2)
- reagují s H_2O tvoří hydroxidy \Rightarrow zásadotvorné oxidy
$$\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}^-$$
- ostatní reagují se zředěnými kyselinami
$$\text{MgO} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}$$

b) molekulové

20

- atomy prvku a kyslíku spojené kovalentními vazbami do přesně definovaných molekul
- tvoří je většina nekovů (H, C, N, P, S, Cl, Br, I), Ar, Sb, některé kovy v nejvyšších oxid. stupních (Mn^{VII}, Os^{VIII})
- v oxidu s nepárovými dochází často k dimerizaci např. P₄O₁₀, Cl₂O₆
- snadno těkavé, při norm. teplotě plynné
- s vodou většina reagují za tvorby kyseliny ⇒
kyselinotvorné oxidy



- některé jsou vůči vodě indiferentní (CO, N₂O)
- se zásadotvornými oxidy tvoří soli



c) polymerní

- atomy kyslíku a kovu spojeny polárními kovalentními vazbami do trojrozměrných, rovinných nebo řetězovitých útvarů
- tvoří je kovy se střední a vyšší elektronegativitou (od cca 1,5), především ve vyšších oxid. stupních, některé polokovy, případně i nekovy (B, Si, Ge, Se, Te)

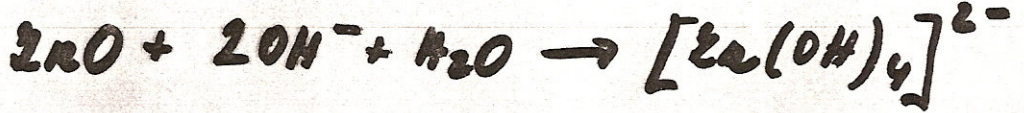
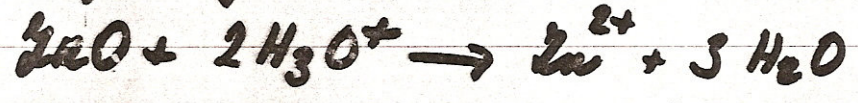
- mají vysoké teploty tání, především v trojrozměrných mřížkách
- reagují-li s H₂O (př. B₂O₃, SeO₂, Cr₂O₃) tvoří oxokyseliny
⇒ kyselinotvorné oxidy



- některé však reagují se silnými kyselinami a tvoří soli ⇒ zásadotvorné oxidy



- zbývající mají amfoterní charakter, t.j. reagují jak se silnými kyselinami, tak se zásadami



d) **podvojné**

- obsahují dva druhy atomů kovů kombinované s atomy kyslíku do trojrozměrné struktury
- Existují 3 základní typy (nejvýznamější)
struktura perovskitu ABO₃ - vnitřní při kombinaci malého atomu A a velkého atomu B
př. CaTiO₃, SrTiO₃, SrZrO₃, BaCeO₃, LaCrO₃, KNbO₃;
(základní struktura oxidu rutilového, ve kterém jsou atomy Re nahrazeny atomy Ti a ve středu křivky je uložen atom Ca)

struktura ilmenitu ABO_3 - vzniká, jsou-li atomy A i B malé.

př. F_2TiO_3 , $MnTiO_3$, $CaTiO_3$, $NiTiO_3$;

struktura je analogická struktuře korundu: $\alpha-Al_2O_3$
v níž jsou atomy Al střídavě nahrazeny atomy A a B
oktaedrické a tetraedrické dírky; v hexagon. struktuře

struktura spinelu AB_2O_4 - představuje kubickou
plošně centrovanou mřížku atomů kyslíku, v jejíž
tetraedrických dírkách jsou atomy A a v oktaed-
rických dírkách atomy B

př. $MgAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$, $F_2Al_2O_4$, $CoAl_2O_4$

nebo v tzv. obrácených spinelích $A(BA)_2O_4$ v nichž
polovina atomů B zaujímá tetraedrické polohy
a atomy A a druhá polovina atomů B oktaedrické
polohy.

př. $F_2(MgFe)O_4$, $F_2(FeFe)O_4$

2. VODA

- o nejdůležitější a nejrozšířenější složení
/ v hydrofere + kapalina ^{revoluční} → led, v atmosféře -
- o plynech stavu → vodní pára,
- o dlouho považována za prvok; Cavendish /1781/
pokrad, že vzniká kombinací H_2

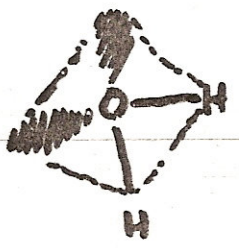
- většina složenin / hydrotech, aqua komplexell
- tvoří podstatnou část těl organismu
- přírodní voda není nikdy chemicky čistá; obsahuje rozpustitelné látky, plyny, soli; pro chem. účely se destiluje
- destilovaná voda - zvedá el. proud / při elektrolýze / destilační přístroj, ionexových kolonách / přidáme např. H₂O₂ chemicky - oxidaci kyselý - podle účelu použití
- nejpopulárnější rozpouštědlo + lab. i prům. praxi elektrolýtický lze rozložit na H a O / viz elektrolýza vody

vlastnosti: / za normál. podmínek /

- bezbarvá kapalina bez zápachu, ve většině vrstev modrá
- anomální změny hustoty kapalné vody v závislosti na t / 4°C
- v poměru k malé molekulové hmotnosti vysoké teploty tání a tání
- vysoké povrchové napětí
- prudký pokles viskozity s růstem t / filtrace za horka
- termicky mimořádně stabilní teploty - varu / teplota standardy - tání

struktura: O & 109,5

pro strukturu kapalné vody navržen "oktetdrický" model; molekula H₂O má loměný tvar a je n. značný dipólový moment => výborné pořádku rozpouštědlo (při rozpouštění iontov. krystalů se orientují dipóly vody kolem iontu v mřížce s vým. opačnými náboji a způsobují vytržení iontu z mřížky



- vzhledem ke značnému rozdílu elektronegativit (1,4) má vazba O-H 39% iontové
- důsledkem nesymetrického rozložení nábojů a volných elektronových párů dochází k asociaci vody pomocí vodíkových můstků. Vznikají řetězce $(H_2O)_n$, kde $n = 2 - 8$.
- struktura ledu - známo sedm polymorfních modifikací
 - led I_h/obvyčejný - ochlazením vody při 0°C za atm. tlaku hexagonální uspořádání s poměrně pravidelnou mřížkou umožňující vnikl klatratů (do dutin struktury ledu mohou vstoupit molekuly některých plynů - Xe, Cl₂)
 - led Ic - kubické uspořádání, t: - 80 - 140°C, nízký tlak
 - anorní led - při t nižší než 100°C kondenzací a podlota
 - led II, III, IV, V, VI - existují při vysokých tlacích; mají větší hustotu a tetraedické uspořádání

chemické vlastnosti vody

- voda se uplatňuje jako součást chem. struktury mnoha látel. => hydráty - některých kůček nelze vyjádřit při v kř. stavu, hydrátůch - hydntů sychovně oxidů
 - jiné nřstava zachování - lze analyt. stanovit => krytalohydráty, equikom-lexy
- pr. $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ heptahydrát
 $[Ni(H_2O)_6]SO_4$ hexahydrát

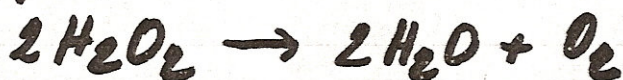
- součástí přírodní vody je těžká voda D_2O
- fyzikální konstanty H_2O a D_2O

	H_2O	D_2O
teplota tání / $0^\circ C, 1 \text{ atm}$ /	0,00	3,82
teplota varu / - - - /	100,00	101,42
kritická teplota / $^\circ C$ /	374,1	370,9
kritický tlak / atm /	218,2	221,4
hustota / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}, 20^\circ C$ /	0,9982	1,1054
teplota maximální hustoty / $^\circ C$ /	3,98	11,19
skupenské teplo tání / J/g /	333	332
- - - - - varu / J/g /	2225	2069
povrchové napětí / $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}, 20^\circ C$ /	72,75	67,8
relativní permitivita / $20^\circ C$ /	80,36	79,75

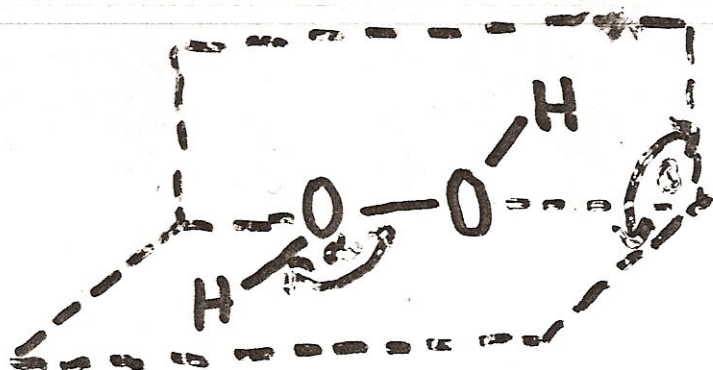
- fyzikálními vlastnostmi se poněkud liší / viz tabulka /
- chemická reaktivita D_2O je obecně menší než H_2O
- iontový součinitel 7x menší - horší ionizační rozpouštědlo
- v přírodě ca 6000 molekul H_2O připadá 1 D_2O
- od H_2O lze oddělit opakovanou frakční destilací nebo elektrolyzou
- D_2O účinně zpomaluje neutrony \Rightarrow moderátor v jaderných reaktorech
- v biologii při výskumu chem. látkové přeměny v organismech

3. PEROXID VODÍKU

- bezbarvá sirupovitá kapalina, tuhne při $-0,89^{\circ}\text{C}$
- před dosažením teploty varu se explozivně rokládá
- za laboratorní teploty nestálá slouč. $1752,1^{\circ}\text{C}$
- výborné polární i napolární rozpouštědlo
- s vodou se mísí neomezeně, roztoky nestálé
- hustota $1,44\text{g/cm}^3$
- na světle a v přítomnosti látek, které rokládá katalyzují (Pt, MnO_2 , těžké kovy) se rokládá:



- naopak jako stabilizátor působí např. kyselina fosforečná, močovina, acetanilid apod.
- struktura $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ není rovinná / viz obr. /



$$\alpha = 96,9^{\circ}$$

$$\beta = 93,6^{\circ}$$

- kyslík v H_2O_2 má oxidační stupeň $-I$ a z toho důvodu se chová podle okolností buď jako redukční nebo

jako oxidační činidlo

a) v kyselém i zásaditém prostředí jako silné oxidačnické činidlo



oxidují sulfidy, thiosulfáty, siřičitany \Rightarrow sírany
jodidy na jod, soli železité na železité,
soli manganaté na MnO_2 atd.



b) jako redukovač ve styku se silnými oxidačnickými činidly; redukuje Ag_2O na Ag , chlorany \Rightarrow chloridy, $2+$ soli cerité na cerité, manganistany \Rightarrow soli Mn^{2+}



• H_2O_2 má charakter velmi slabé kyseliny



- je schopný reagovat se silnějšími hydroxidy a vytvářet dva typy solí:

hydrogenperoxydy M^IHO_2 - známé u některých alkaliických kovů

- např. vznik hydrogenperoxida sodného



- lze je izolovat jen ve formě peroxohydrátů např. $NaHO_2 \cdot 0,5 H_2O$

peroxydy $M_2^II O_2$

- jsou známé peroxydy alkaliických kovů a kovů alkaliických zemí mají iontovou strukturu
- peroxidový anion je extrémně silnou bází a může vystupovat jako ligand v komplexech



- peroxydy alkaliických kovů se připravují spalováním kovu s potřebným množstvím O_2



- kovů alkal. zemí zahříváním oxidů v kyslíku



- u některých alkaliických kovů /xLi/ existují také hyperoxydy M^IO_2 - obsahují hyperoxidový anion O_2^-
hyperoxydy draselny, rubidny, cesny vznikají přírodním slučovacími prvky



• NaO_2 reakcí oxidu s kyslíkem $Na_2O + O_2 \rightarrow NaO_2$

• hyperoxidy reagují energicky s vodou za uvolnění kyslíku



• významná je jejich reakce s CO_2 , rovněž vzniká kyslík



PŘÍPRAVA H_2O_2

• Hydrolyzou kys. peroxodisírové připravíme elektrolýzou 30-50% roztoku H_2SO_4 / průmyslově



na anodě $2HSO_4^- \rightarrow H_2S_2O_8 + 2e^-$
vznikající kyselina se hydrolyzou rozkládá:



H_2O_2 se odděluje frakční destilací nebo krystalizací

• reakcí BaO_2 se zředěnou H_2SO_4



Užití • oxidační činidlo

• desinfekční prostředek

• odbarvování, bělicí prostředek