

Změna Gibbsovy energie

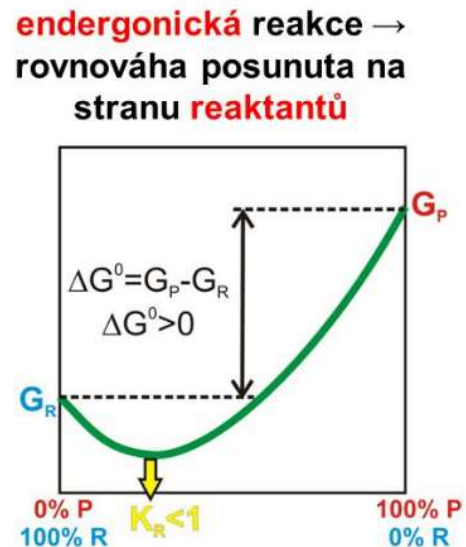
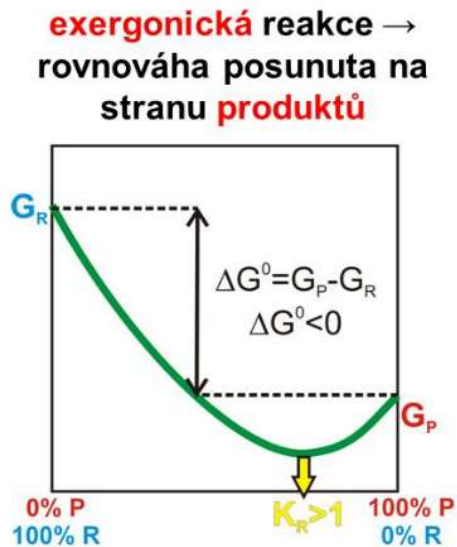
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

H = enthalpie

T = termodynamická teplota

S = entropie

Úbytek Gibbsovy energie ΔG systému za konstantního tlaku a teploty, je roven maximální práci, kterou může systém vykonat (odevzdat do okolí).



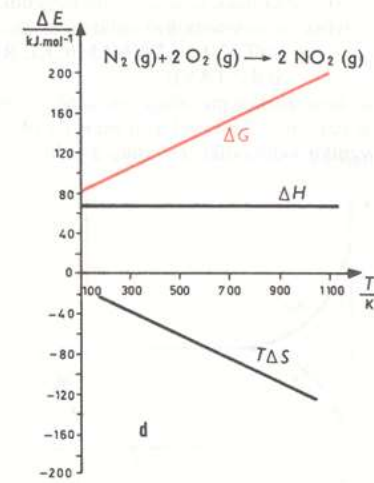
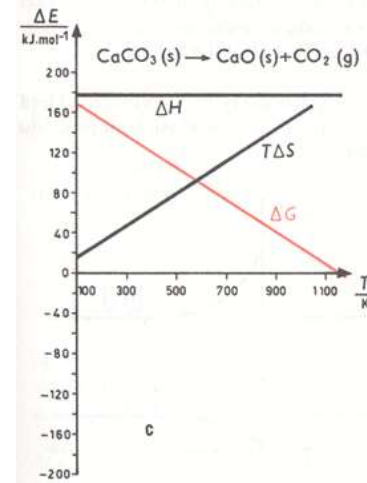
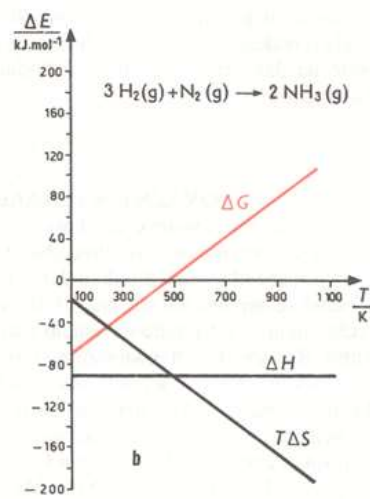
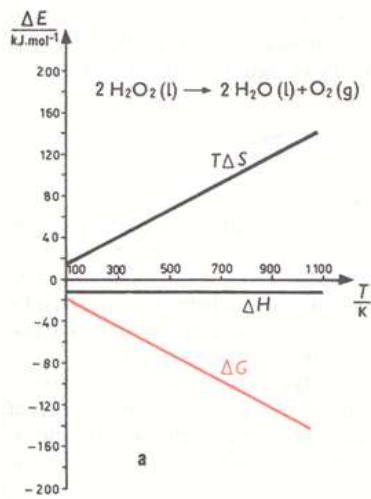
Změna Gibbsovy energie je mírou vychýlení se od rovnovážného stavu.

Chemická reakce může být poháněna (tzn. dosáhnout negativní ΔG) buď vhodnou (tedy negativní) změnou entalpie nebo dostatečným nárůstem entropie či oběma současně.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔH	ΔS	ΔG	průběh reakce / děje
+	-	+	vždy nesamovolný
-	+	-	samovolný
+	+	+ nebo -	samovolný pouze za podmínky: $\Delta H < T\Delta S$
-	-	+ nebo -	samovolný pouze za podmínky: $\Delta H > T\Delta S$
$\Delta H = T\Delta S$		$\Delta G = 0$	systém je v rovnováze

ΔH	ΔS	Thermodynamic Favorability
-	+	spontaneous at all temperatures
+	-	non-spontaneous at all temperatures
-	-	spontaneous at low temperatures non-spontaneous at high temperatures
+	+	spontaneous at high temperatures non-spontaneous at low temperatures



a) Exotermický rozklad, b) Exotermické slučování, c) Endotermický rozklad, d) Endotermické slučování

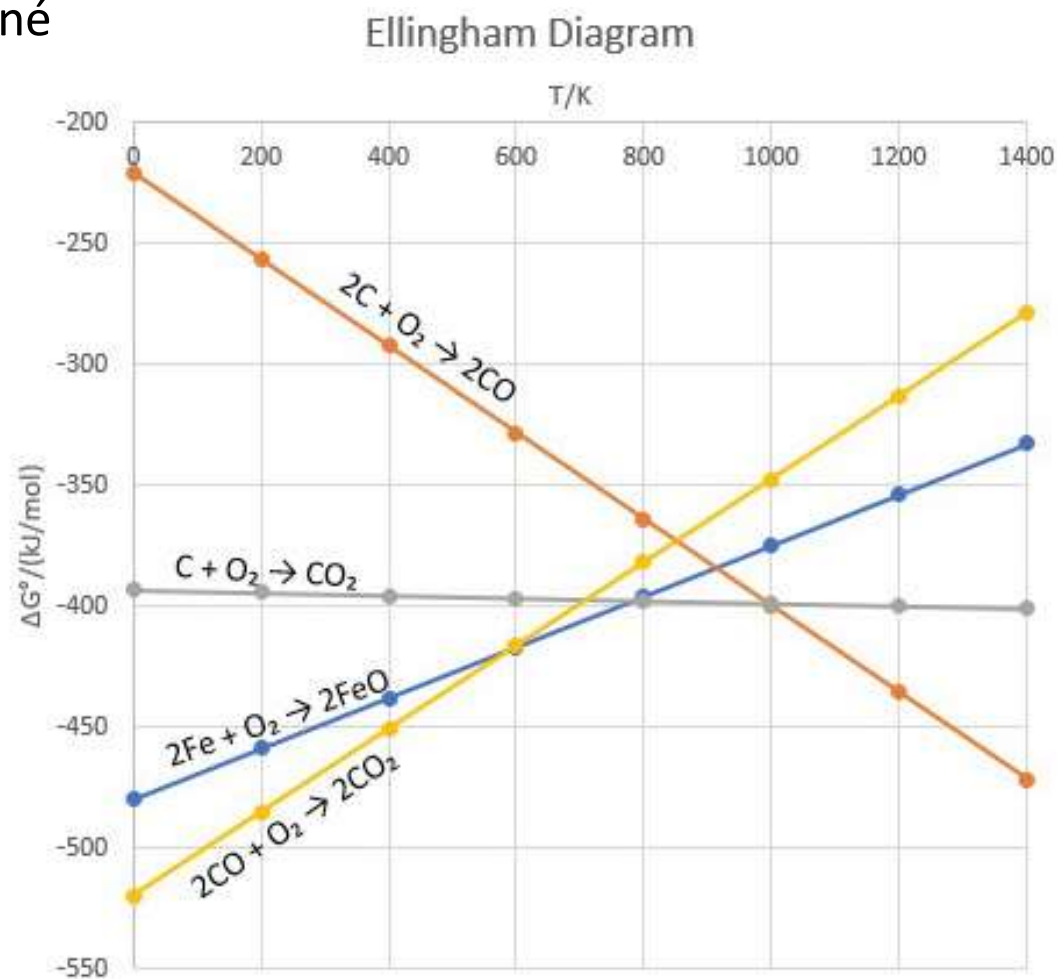
Ellinghamovy diagramy

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

V průsečíku přímek mají příslušné reakce stejné ΔG .

Reakce reprezentovaná dolní přímkou (s nižší hodnotou ΔG) bude v daném směru samovolná, zatímco reakce reprezentovaná horní přímkou bude samovolná v opačném směru.

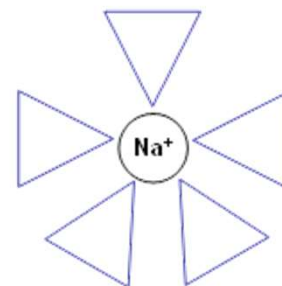
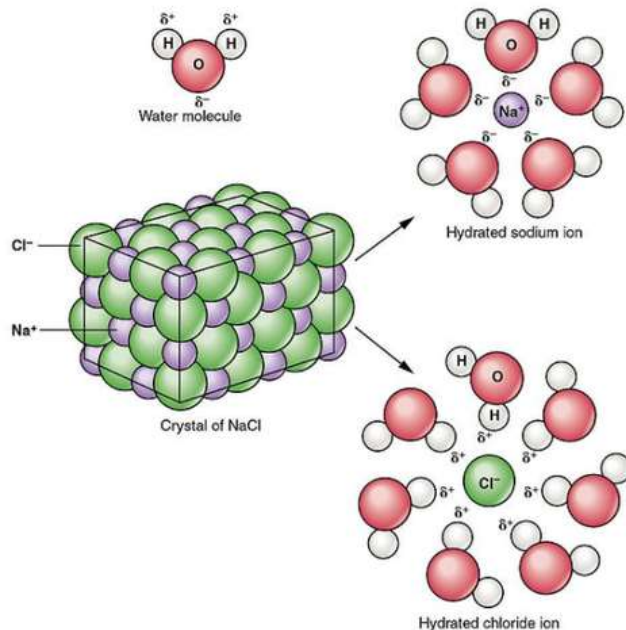
Pro redukci FeO, je pro $T < 600$ K lepším redukovadlem CO, C je lepším redukovadlem pro $T > 800$ K.



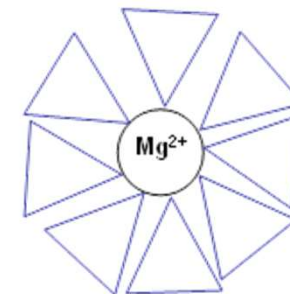
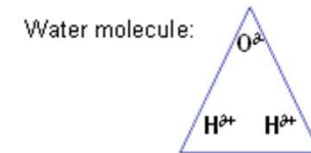
Rozpouštění a hydratace iontů

Rozpouštění solutu (rozpouštěná látka) :

1. Částice solutu se navzájem oddělí.
2. Částice rozpouštědla se navzájem oddělí, aby umožnily částicím solutu proniknout mezi ně.
3. Částice solutu a rozpouštědla spolu navzájem interagují (dipól – dipólová interakce) a vytvářejí roztok. Pokud je rozpouštědlem voda, mluvíme o hydrataci



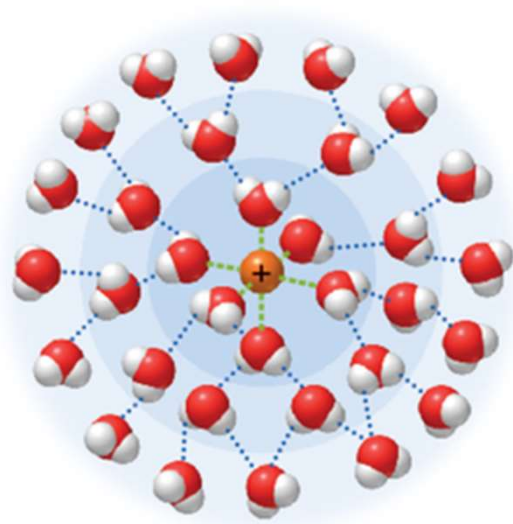
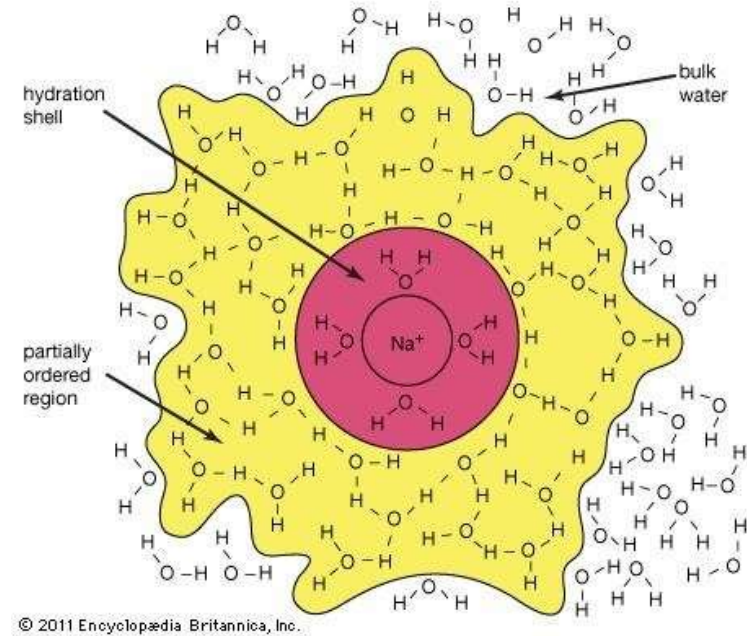
Radius of Na⁺ = 0.102 nm
On Average, surrounded by
5 water molecules



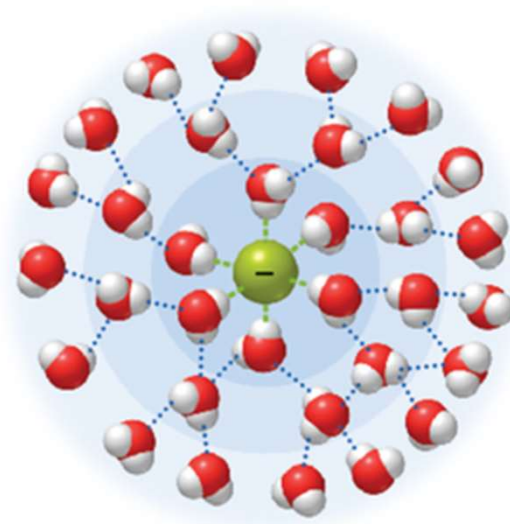
Radius of Mg²⁺ = 0.065nm
On Average, surrounded by
15 water molecules

Hydratační obal (slupka)

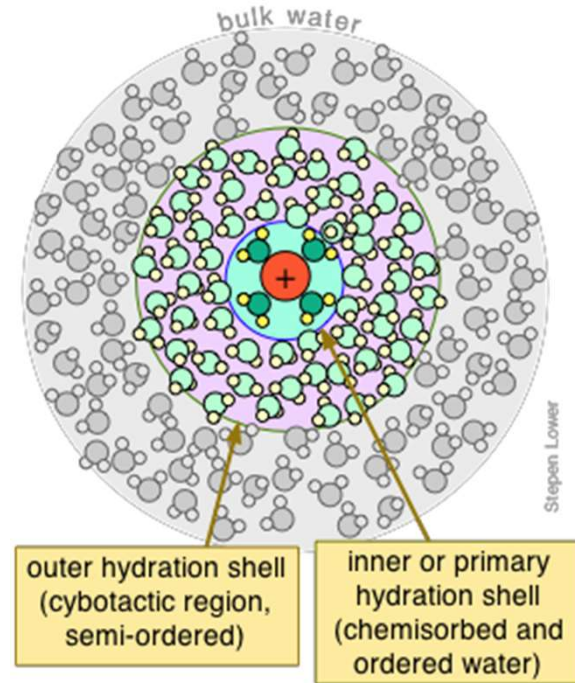
Hydratační obal = skupina molekul vody orientovaná okolo iontu s celkovým nábojem vně tohoto obalu jako náboj ve středu hydratačního obalu.



- Inner sphere of hydration
- Outer sphere of hydration
- Bulk water



- Ion–dipole interaction
- Dipole–dipole interaction



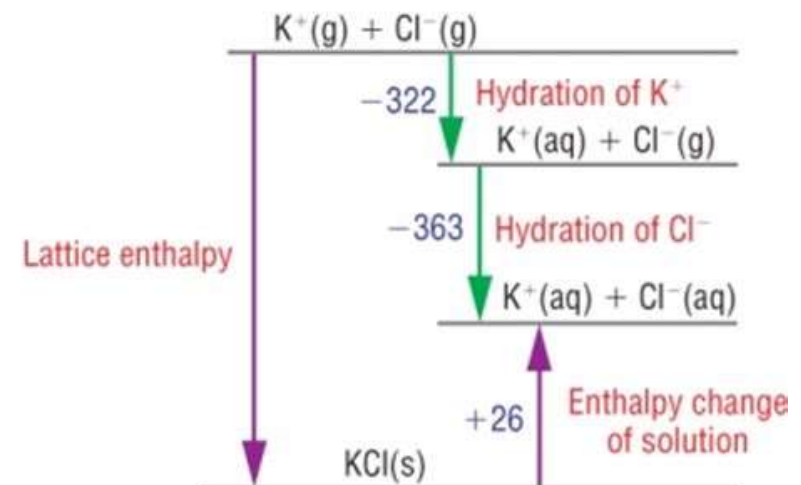
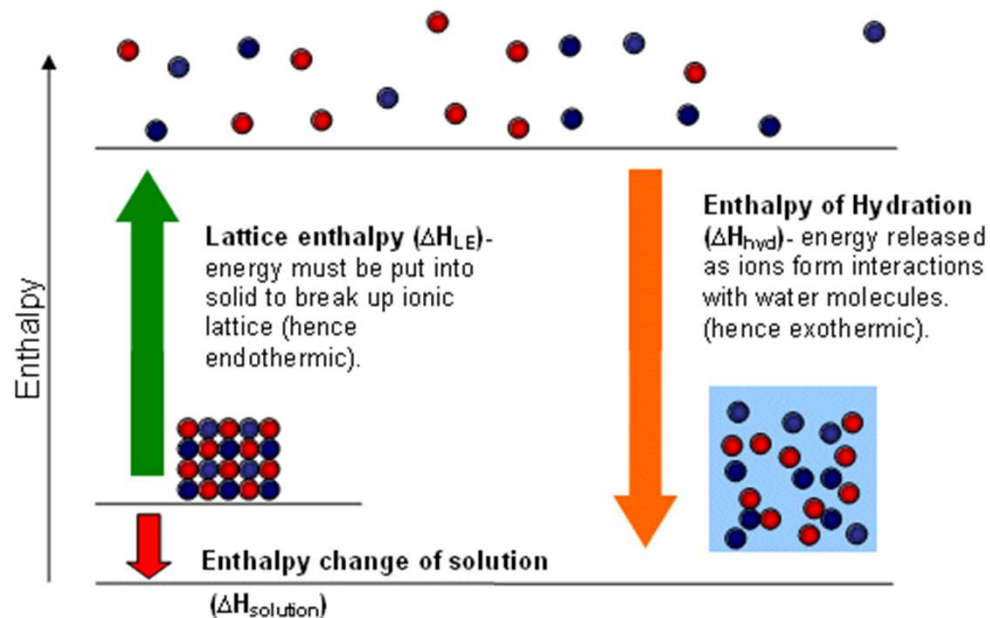
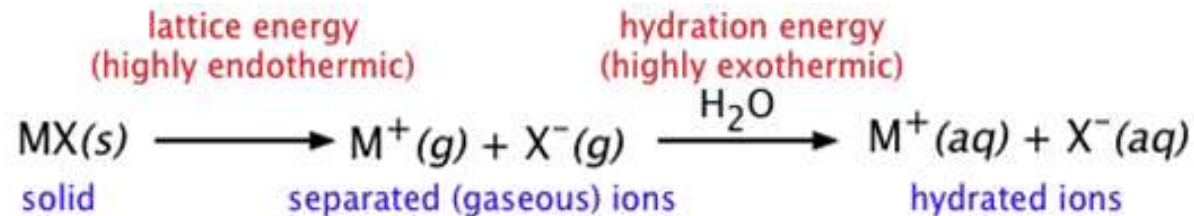
- outer hydration shell (cybotactic region, semi-ordered)
- inner or primary hydration shell (chemisorbed and ordered water)

Hydratační enthalpie iontu

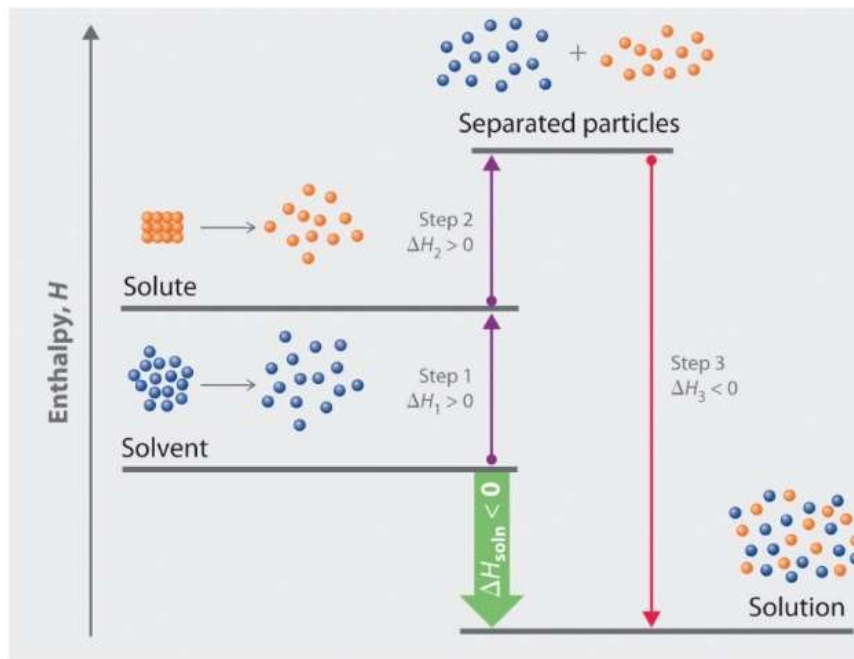
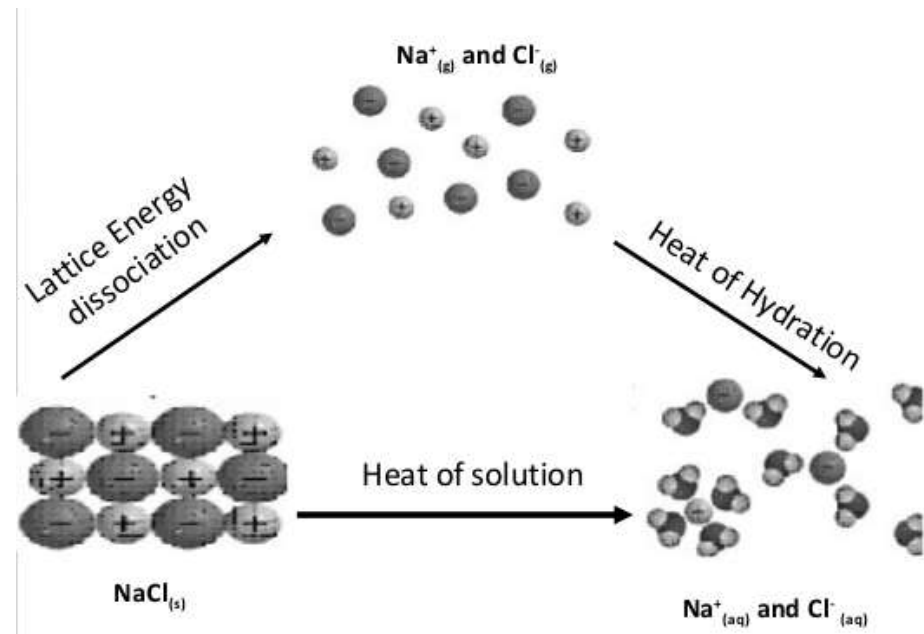
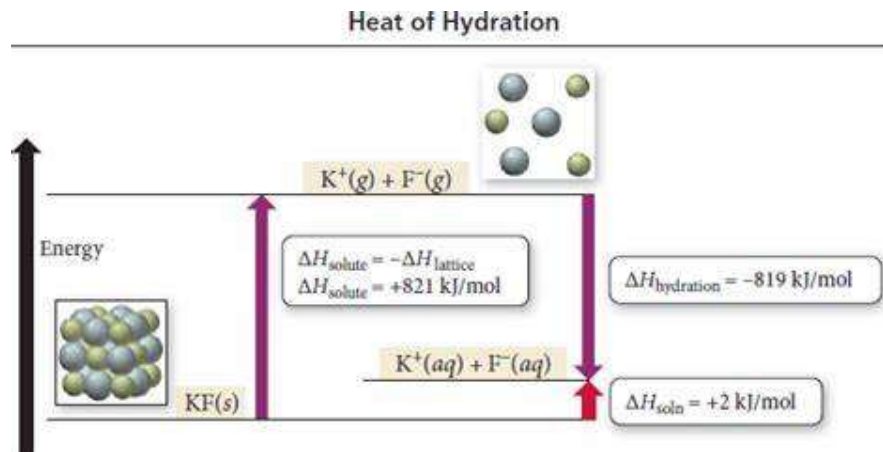
Hydratační enthalpie iontu: energie uvolněná rozpuštěním 1 molu iontů v plynném stavu ve velkém množství vody.



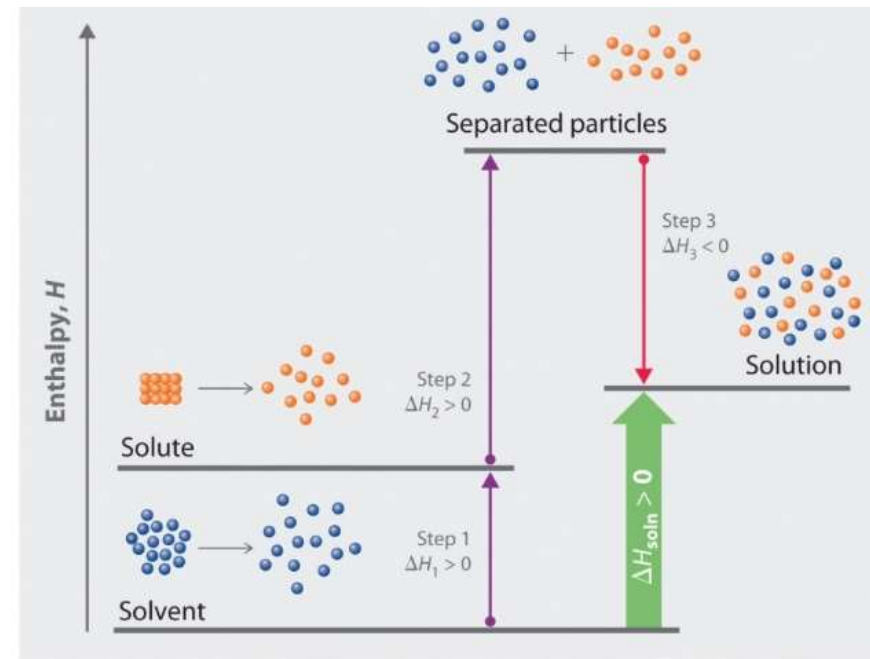
where $M^{X+}(aq)$ reprezentuje ionty obklopené molekulami vody a rozptýlené v roztoku.



Hydratační enthalpie iontu



(a) Exothermic solution formation



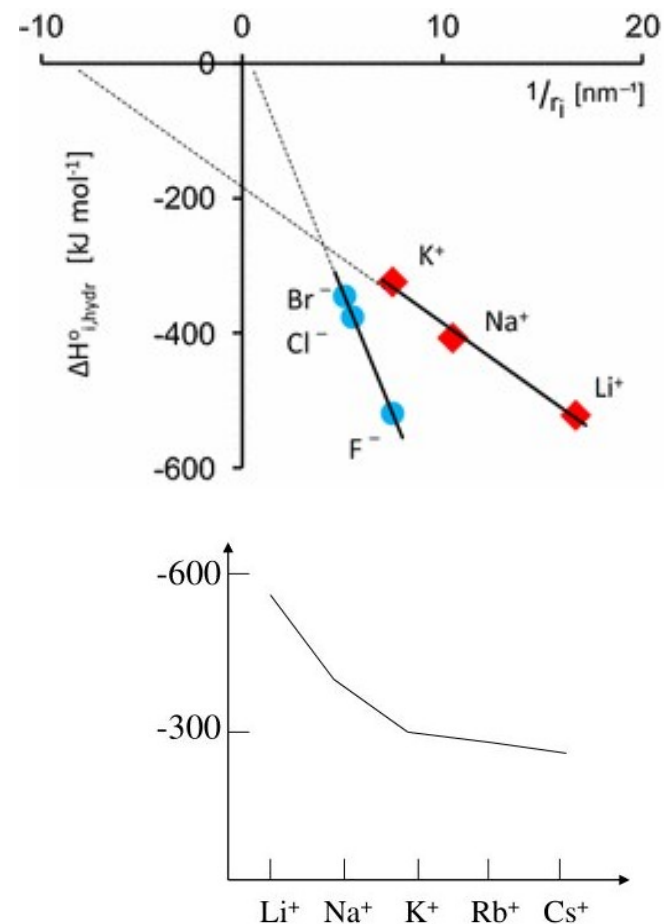
(b) Endothermic solution formation

Hydratační enthalpie iontu

S klesajícím atomovým poloměrem kationtu hydratační enthalpie roste, protože interakce mezi iontem a vodou je silnější a při hydrataci se proto uvolňuje více energie.

S rostoucím nábojem kationtu hydratační enthalpie roste, protože s rostoucím nábojem iontu klesá jeho atomový poloměr.

Podle Coloumbova zákona je $E \approx 1/r$



Hydratační enthalpie vybraných iontů (kJ.mol⁻¹)

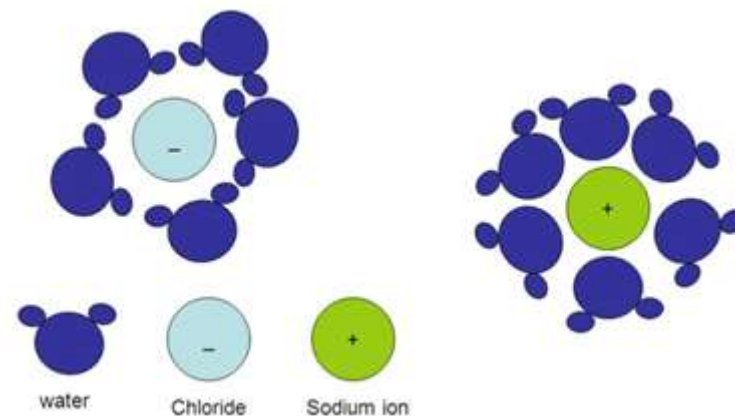
Group 1 cations		Group 2 cations		Halide anions	
Li ⁺	-519			F ⁻	-504
Na ⁺	-404	Mg ²⁺	-1931	Cl ⁻	-361
K ⁺	-321	Ca ²⁺	-1586	Br ⁻	-330
Rb ⁺	-296	Sr ²⁺	-1456	I ⁻	-285
Cs ⁺	-271	Ba ²⁺	-1316		

Enthalpies of hydration for selected ions

Cation	ΔH° _{hyd} (kJ mol ⁻¹)	Anion	ΔH° _{hyd} (kJ mol ⁻¹)
Li ⁺	-510	F ⁻	-460
Na ⁺	-400	Cl ⁻	-380
K ⁺	-315	Br ⁻	-350
Mg ²⁺	-1900	I ⁻	-305
Ca ²⁺	-1590	OH ⁻	-460
Al ³⁺	-4600		

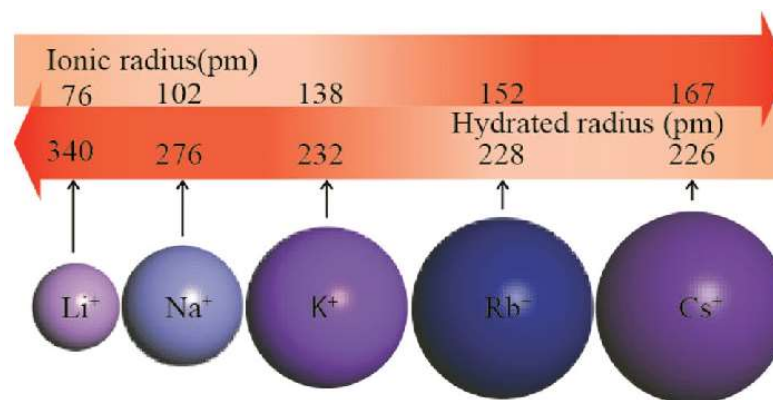
Efektivní hydratovaný poloměr iontu v roztoku

(Stokesův poloměr, Stokes–Einsteinův poloměr) je poloměr tuhé kuličky, která difunduje stejnou rychlostí jako hydratovaný ion rozpuštěné látky. Zohledňuje velikost iontu i rozpouštědlové efekty. Menší ion se silnější hydratací může mít větší Stokesův poloměr než větší ion s menší hydratací.

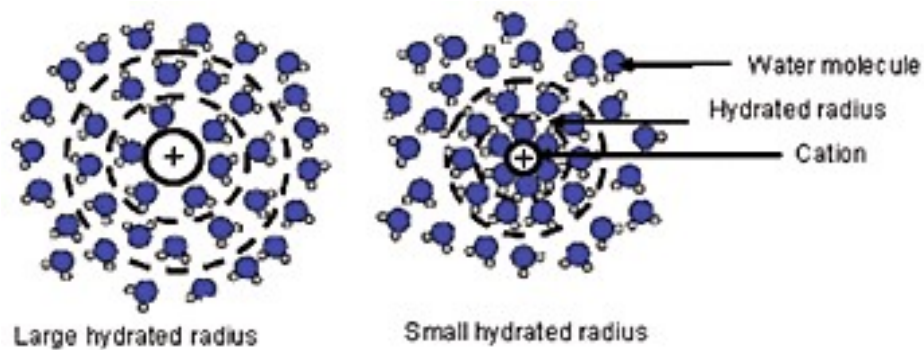


Gibbs free energy of the hydration of the ion²⁴

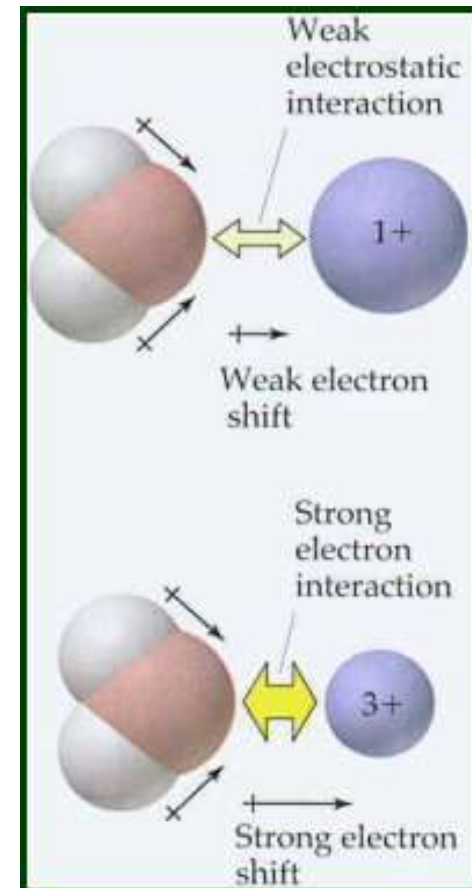
Cation	Ionic radii, r/nm	Hydration energy, $\Delta G_{\text{hyd}}^{\circ}/\text{kJ mol}^{-1}$	Anion	Ionic radii, r/nm	Hydration energy, $\Delta G_{\text{hyd}}^{\circ}/\text{kJ mol}^{-1}$
Li ⁺	0.069	-475	F ⁻	0.133	-465
Na ⁺	0.102	-365	Cl ⁻	0.181	-340
K ⁺	0.138	-295	Br ⁻	0.196	-315
Rb ⁺	0.149	-275	SCN ⁻	0.213	-280
Cs ⁺	0.170	-250	ClO ₄ ⁻	0.250	-205



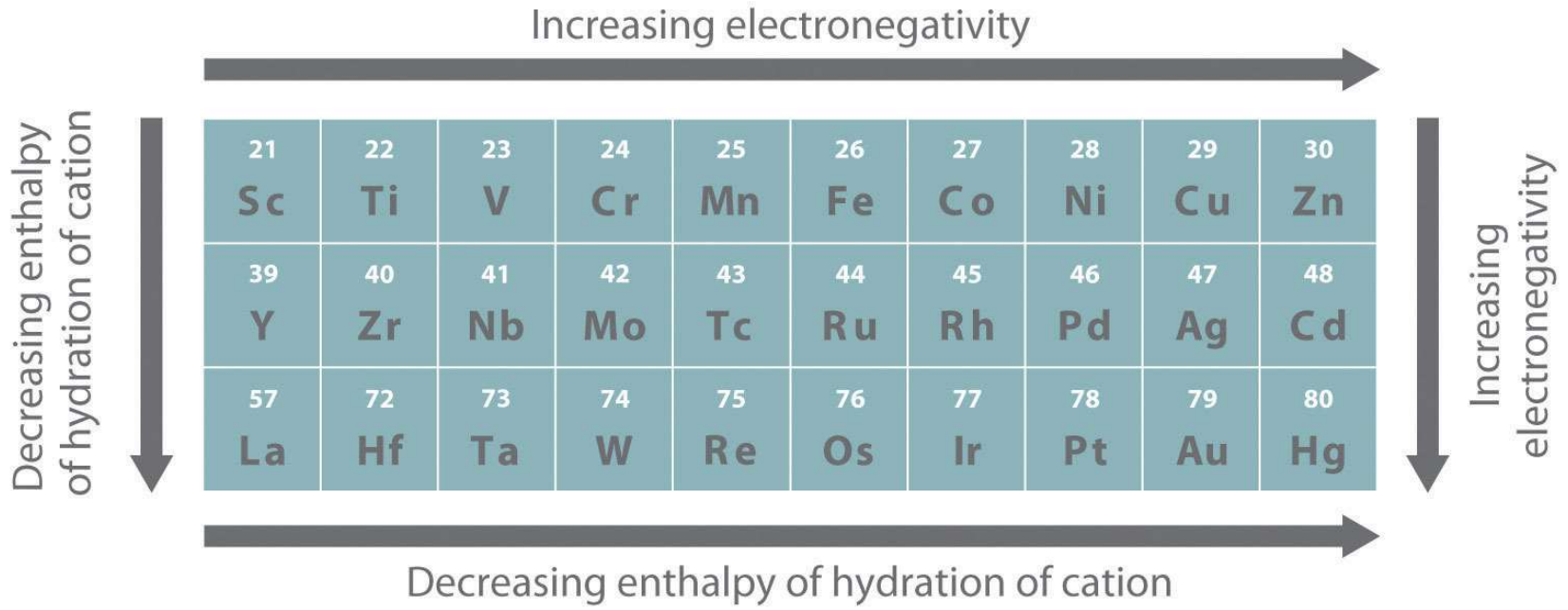
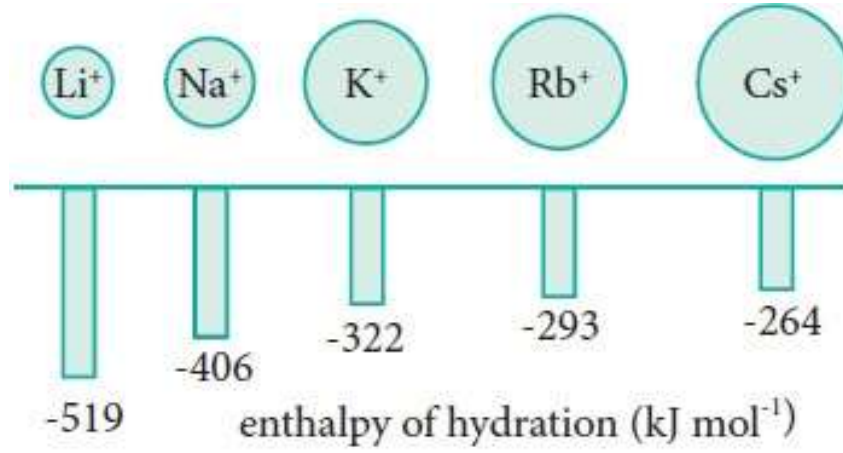
Ion	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺
Ion radius, Å	1.36	1.81	1.95	2.64	2.90	0.95	1.33	1.48	0.99
Hydrated radius, Å	3.52	3.32	3.30	3.35	3.79	3.58	3.31	3.31	4.12
Hydration ratio, —	2.59	1.83	1.69	1.27	1.31	3.77	2.49	2.24	4.16



Ion	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Ionic radius (pm)	76	102	138	152	167
Hydrated radius (pm)	340	276	232	228	226
Ionic mobility (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	33.5	43.5	64.5	67.5	68.0



Cation	Hydrated radius (nm) ^a	Ionic radius (nm) ^b	Hydration free energy (kJ mol ⁻¹) ^b
Na ⁺	0.358	0.102	-365
Ba ²⁺	0.404	0.136	-1250
Sr ²⁺	0.412	0.125	-1380
Ca ²⁺	0.412	0.100	-1505
Mg ²⁺	0.428	0.072	-1830



Acidobazické chování

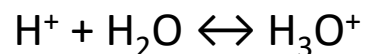
Arrheniova teorie



kyseliny = látky schopné odštěpit proton

teorie nebrala v úvahu funkci rozpouštědla.

Brønstedova–Lowryho teorie



Látky se chovají jako kyseliny jen v přítomnosti zásady a naopak.

solvataci uvolněných protonů molekulami rozpouštědla, teorie se týkala pouze protických rozpouštědel.

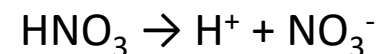
kyseliny = donory protonu

zásady = akceptory protonu

← Stronger Brønsted base

H_3C^-	H_2N^-	HO^-	F^-
H_3Si^-	H_2P^-	HS^-	Cl^-
H_3Ge^-	H_2As^-	HSe^-	Br^-
H_3Sn^-	H_2Sb^-	HTe^-	I^-

↑

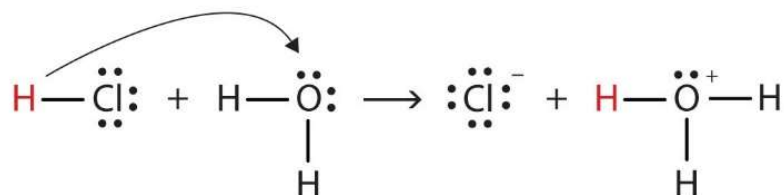
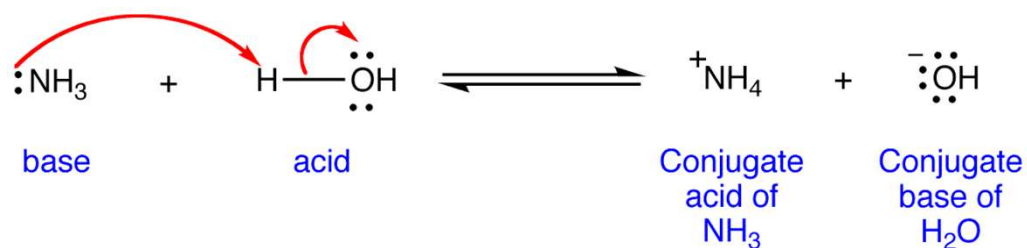
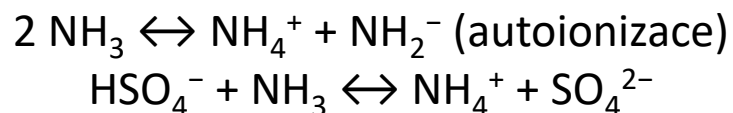


Solvoteorie

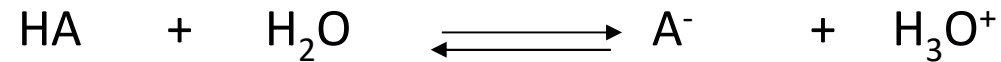
rozšíření Brønstedovy teorie pro aprotická rozpouštědla, požadavkem této teorie je autoionizace rozpouštědla.

kyseliny = látky, které při interakci s rozpouštědlem zvyšují koncentraci kationtů produkovaných autoionizací rozpouštědla.

roztok hydrogensíranu v kapalném amoniaku se chová jako kyselina:



Disociace kyselin ve vodě a pKa



Rovnovážná konstanta : $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] [\text{H}_2\text{O}]}$

Pokud roztok není příliš koncentrovaný, je voda v nadbytku, její koncentraci můžeme považovat za konstantní a zahrnout ji do konstanty, dostáváme tzv. **disociační konstantu K_A** :

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \qquad K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Disociace vícesytných kyselin probíhá jako postupné odštěpování protonů z molekuly kyseliny, o rovnovážných koncentracích rozhoduje disociace kyseliny do 1. stupně, platí:

$$K_{A1} \gg K_{A2} \gg K_{A3}$$

$$\text{pKa} = -\log(K_A)$$

silné kyseliny: $K_A > 10^{-2}$

ve vodě jsou úplně disociovány na oxoniové ionty a příslušné anionty

příklady: HClO_4 , HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HI , HBr

středně silné kyseliny: $K_A = 10^{-4} - 10^{-2}$

ve vodných roztocích jsou koncentrace nedisociovaných molekul a disociací vzniklých iontů srovnatelné

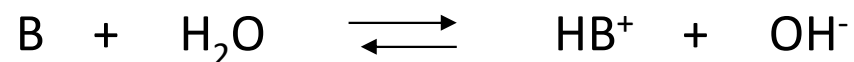
příklady: HF , H_3PO_4 , HNO_2

slabé kyseliny: $K_A < 10^{-4}$

ve vodě jsou disociovány velmi málo, převažují nedisociované molekuly

příklady: H_2CO_3 , H_2S , HCN , HOCl , H_3BO_3

Disociace zásad ve vodě



Disociační konstanta K_B : obdobně jako pro kyseliny

$$K_B = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

silné zásady $K_B > 10^{-2}$ **ve vodě jsou úplně disociovány** příklady: hydroxidy, oxidy, sulfidy a hydridy alkalických kovů a kovů alkalických zemin

středně silné zásady $K_B = 10^{-4} - 10^{-2}$ **ve vodě jsou částečně disociovány** příklady: fosforečnany a uhličitany alkalických kovů

slabé zásady $K_B < 10^{-4}$ **ve vodě jsou nepatrně disociovány** příklady: NH_3 , siřičitany, hydrogenuhličitany, hydrogensulfidy

Faktory ovlivňující relativní sílu X-H kyselin a zásad

Polarita X - H vazeb

Disociace H-X na ionty H^+ a X^- je tím snazší, čím polárnější je vazba H-X a tím silnější je kyselina H-X. Např. kyselost hydridů nekovů 2. periody roste s rozdílem elektronegativit atomů X a H. HF je nejsilnější a CH_4 je jedna z nejslabších Bronstedovských kyselin. —

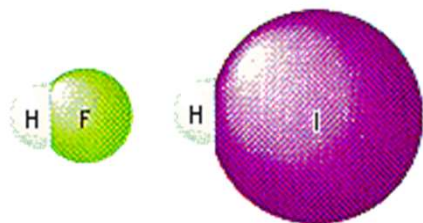
0.1 M roztok HF je mírně kyselý. Voda je mnohem méně kyselá a u amoniaku v roztoku zcela převládá jeho schopnost působit jako báze.

HF	$K_a = 7.2 \times 10^{-4}$	$\Delta EN = 1.8$	HF	pH = 2.1
H_2O	$K_a = 1.8 \times 10^{-16}$	$\Delta EN = 1.2$	H_2O	pH = 7
NH_3	$K_a = 1 \times 10^{-33}$	$\Delta EN = 0.8$	NH_3	pH = 11.1
CH_4	$K_a = 1 \times 10^{-49}$	$\Delta EN = 0.4$		

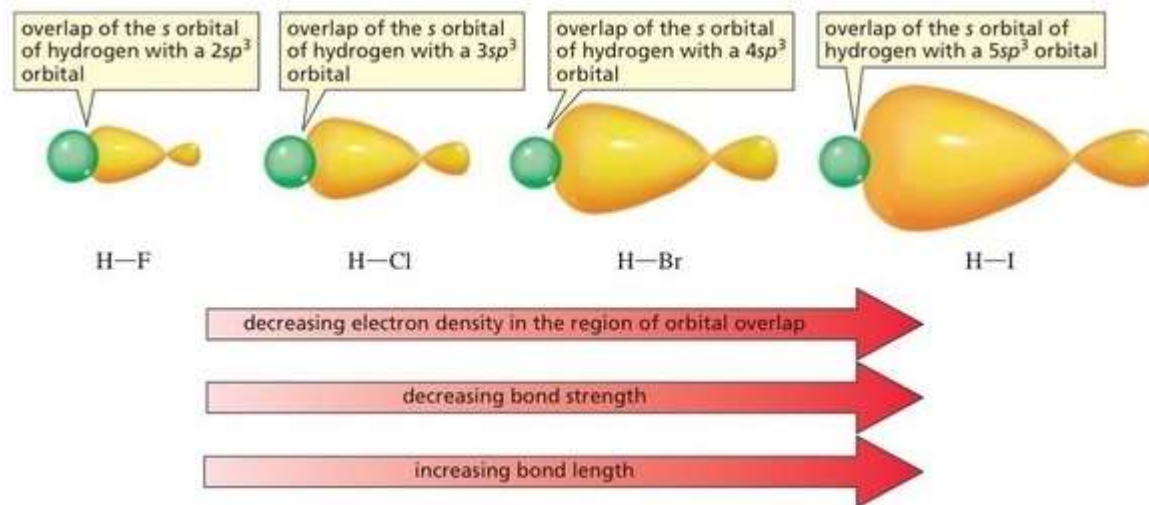
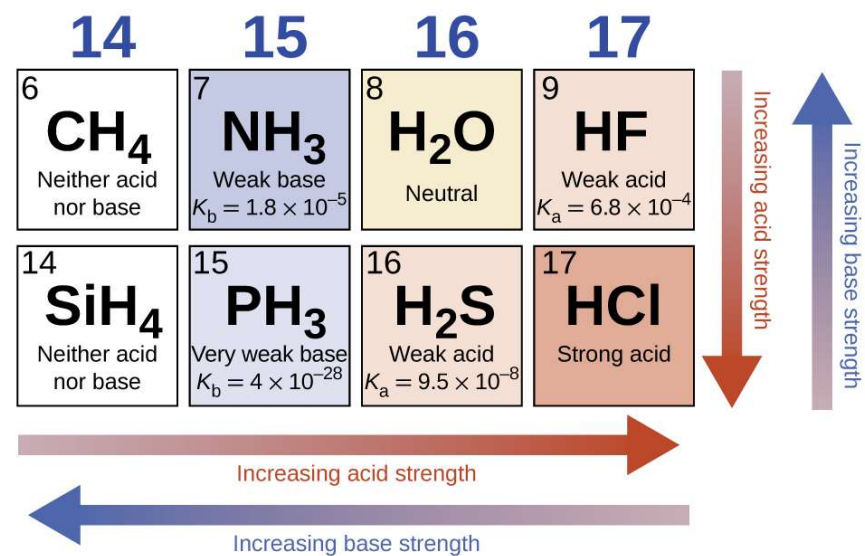
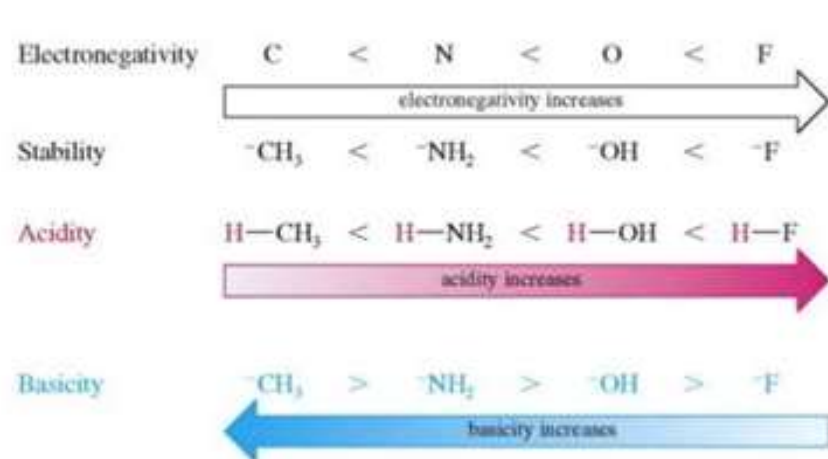
Velikost atomu X



Kyselina je tím silnější, čím slabší je vazba X-H, přičemž síla této vazby klesá s rostoucí velikostí atomu X (náboj jádra je odstíněn větším počtem elektronů).

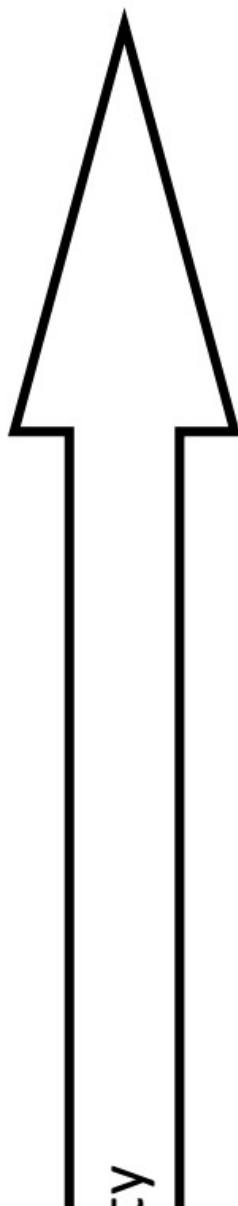
Hodnoty K_a pro HF, HCl, HBr a HI odráží skutečnost, že disociační enthalpie (BDE) vazby X-H je tím menší, čím je atom X větší.



HF	$K_a = 7.2 \times 10^{-4}$	$BDE = 569 \text{ kJ/mol}$
HCl	$K_a = 1 \times 10^6$	$BDE = 431 \text{ kJ/mol}$
HBr	$K_a = 1 \times 10^9$	$BDE = 370 \text{ kJ/mol}$
HI	$K_a = 3 \times 10^9$	$BDE = 300 \text{ kJ/mol}$



Acid			Base				
 Increasing acid strength	perchloric acid	HClO ₄	}	Do not undergo base ionization in water	ClO ₄ ⁻	perchlorate ion	 Increasing base strength
	sulfuric acid	H ₂ SO ₄			HSO ₄ ⁻	hydrogen sulfate ion	
	hydrogen iodide	HI			I ⁻	iodide ion	
	hydrogen bromide	HBr			Br ⁻	bromide ion	
	hydrogen chloride	HCl			Cl ⁻	chloride ion	
	nitric acid	HNO ₃	NO ₃ ⁻	nitrate ion			
	hydronium ion	H ₃ O ⁺	H ₂ O	water			
	hydrogen sulfate ion	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	sulfate ion			
	phosphoric acid	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	dihydrogen phosphate ion			
	hydrogen fluoride	HF	F ⁻	fluoride ion			
	nitrous acid	HNO ₂	NO ₂ ⁻	nitrite ion			
	acetic acid	CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ CO ₂ ⁻	acetate ion			
	carbonic acid	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	hydrogen carbonate ion			
	hydrogen sulfide	H ₂ S	HS ⁻	hydrogen sulfide ion			
	ammonium ion	NH ₄ ⁺	NH ₃	ammonia			
	hydrogen cyanide	HCN	CN ⁻	cyanide ion			
	hydrogen carbonate ion	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	carbonate ion			
	water	H ₂ O	OH ⁻	hydroxide ion			
	hydrogen sulfide ion	HS ⁻	}	Undergo complete base ionization in water	S ²⁻	sulfide ion	
	ethanol	C ₂ H ₅ OH			C ₂ H ₅ O ⁻	ethoxide ion	
ammonia	NH ₃	NH ₂ ⁻			amide ion		
hydrogen	H ₂	H ⁻			hydride ion		
methane	CH ₄	CH ₃ ⁻			methide ion		



pKa	Chemical Formula	Name
-10	HClO ₄	Perchloric acid
-7	HCl	Hydrochloric acid
-3.0	H ₂ SO ₄	Sulfuric acid
-1.74	H ₃ O ⁺	Hydronium
-1.37	HNO ₃	Nitric acid
+1.96	HSO ₄ ⁻	Bisulfate ion
+1.90	H ₂ SO ₃	Sulfurous acid
+2.16	H ₃ PO ₄	Phosphoric acid
+2.46	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	-
+3.18	HF	Hydrofluoric acid
+4.75	CH ₃ COOH	Acetic acid
+4.97	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	-
+6.35	H ₂ CO ₃	Carbonic acid
+6.74	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	-
+6.99	H ₂ S	Dihydrogen sulfide
+7.20	HSO ₃ ⁻	Sulfurous acid
+7.21	H ₂ PO ₄ ⁻	Dihydrogen phosphate
+8.96	[Zn(H ₂ O) ₆] ²⁺	-
+9.21	HCN	Hydrogen cyanide
+9.25	NH ₄ ⁺	Ammonium
+10.33	HCO ₃ ⁻	Bicarbonate

Superkyseliny

Superkyseliny jsou látky, které jsou kyselější než 98% kyselina sírová (mají nižší hodnotu Hammettovy kyselostní funkce H_0 než -12).

$$H_0 = pK_{BH^+} + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$$

Patří mezi ně:

Kyselina fluoroantimoničná (nejsilnější) ($H_0 = -31,3$)

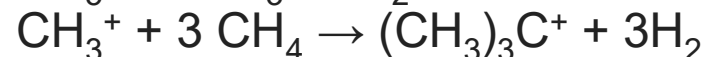
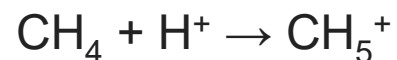
Magická kyselina (směs fluorsírové a fluoridu antimonického) ($H_0 = -19,2$)

Kyselina fluorosírová ($H_0 = -15,1$)

Kyselina trifluormethansulfonová ($H_0 = -14,9$)

Kyselina chloristá ($H_0 = -13,0$)

Tyto kyseliny jsou schopny reagovat i s methanem podle rovnice:



Acidobazické chování hydridů

S rostoucím atomovým číslem vzrůstá ve skupinách i periodách kyselý charakter hydridů

Electronegativity increases, acidity increases

Bond strength decreases, acidity increases

	6A(16)	7A(17)
	H ₂ O	HF
	H ₂ S	HCl
	H ₂ Se	HBr
	H ₂ Te	HI

6	7	8	9
14 CH₄ Neither acid nor base	15 NH₃ Weak base $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$	16 H₂O Neutral	17 HF Weak acid $K_a = 6.8 \times 10^{-4}$
14 SiH₄ Neither acid nor base	15 PH₃ Very weak base $K_b = 4 \times 10^{-28}$	16 H₂S Weak acid $K_a = 9.5 \times 10^{-8}$	17 HCl Strong acid

Increasing acid strength (downward arrow)

Increasing base strength (upward arrow)

Increasing acid strength (rightward arrow)

Increasing base strength (leftward arrow)

Weakest Brønsted Acid				Weakest Brønsted Acid			
H ₄ C	H ₃ N	H ₂ O	HF	[H ₄ N] ⁺	[H ₃ O] ⁺	[H ₂ F] ⁺	[HNe] ⁺
H ₄ Si	H ₃ P	H ₂ S	HCl	[H ₄ P] ⁺	[H ₃ S] ⁺	[H ₂ Cl] ⁺	[HAr] ⁺
H ₄ Ge	H ₃ As	H ₂ Se	HBr	[H ₄ As] ⁺	[H ₃ Se] ⁺	[H ₂ Br] ⁺	[HKr] ⁺
H ₄ Sn	H ₃ Sb	H ₂ Te	HI	[H ₄ Sb] ⁺	[H ₃ Te] ⁺	[H ₂ I] ⁺	[HXc] ⁺
Strongest Brønsted Acid				Strongest Brønsted Acid			

Acidity increases within a given row
(electronegativity effect)

	C	N	O	F
Hydride	(H ₃ C-H)	(H ₂ N-H)	(HO-H)	(F-H)
pK _a	48	38	15.7	3.2
			S	Cl
			(HS-H)	(Cl-H)
			7.0	-7
			Se	Br
			(HSe-H)	(Br-H)
			3.9	-9
				I
				(I-H)
				-10

Acidity increases within a
given column
(bond strength effect)

Ch. 3 - 46

Short pKa table

Functional group	Example	pKa
Alkane	CH ₄	~50
Amine	:NH ₃	~35
Alkyne	R-C≡C-H	25
Water	HO-H	16
Protonated amines	NH ₄ ⁺ Cl ⁻	10
Carboxylic acids	H ₃ C-COOH	5
Hydrochloric acid	HCl	-8

Weaker acid

Stronger acid

	Ka
H ₂ O	1 x 10 ⁻¹⁴
H ₂ S	1 x 10 ⁻⁷
H ₂ Se	2 x 10 ⁻⁴
H ₂ Te	2 x 10 ⁻³

	Ka	pKa
HF	6.3 x 10 ⁻⁴	3.1
HCl	1.3 x 10 ⁶	-7
HBr	1.0 x 10 ⁹	-9
HI	3.2 x 10 ⁹	-10

Acidobazické chování oxidů

S atomovým číslem vzrůstá ve skupinách zásadotvorný/zásaditý charakter oxidů, hydroxidů, oxokyselin a klesá v periodách.

↑ basicity increases ↓

Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅		F ₂ O
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀	SO ₃	Cl ₂ O ₇
K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅	SeO ₃	Br ₂ O
Rb ₂ O	SrO	In ₂ O ₃	SnO ₂	Sb ₂ O ₅	TeO ₃	I ₂ O ₅
Cs ₂ O	BaO	Tl ₂ O ₃	PbO ₂	Bi ₂ O ₅		

→ acidity increases ←

	1A (1)	2A (2)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
1								
2	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅ N ₂ O ₃			
3	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀ P ₄ O ₆	SO ₃ SO ₂	Cl ₂ O ₇ Cl ₂ O	
4	K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅ As ₄ O ₆	SeO ₃ SeO ₂	Br ₂ O	
5	Rb ₂ O	SrO	In ₂ O ₃ In ₂ O	SnO ₂ SnO	Sb ₂ O ₅ Sb ₄ O ₆	TeO ₃ TeO ₂	I ₂ O ₅	
6	Cs ₂ O	BaO	Tl ₂ O	PbO ₂ PbO	Bi ₂ O ₃	PoO ₂ PoO		
7	Fr ₂ O	RaO						

- Strongly basic
- Weakly basic
- Strongly acidic
- Moderately acidic
- Amphoteric
- Weakly acidic

→ increasing acidic/covalent character ←

↑ increasing basic/ionic character ↓

Group	1	2	13	14	15	16	17
	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₃ N ₂ O ₅	O	OF ₂
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₃ P ₂ O ₅	SO ₂ SO ₃	Cl ₂ O Cl ₂ O ₇
	K ₂ O	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₂ O ₅ As ₂ O ₃	SeO ₂ SeO ₃	Br ₂ O
	Rb ₂ O	SrO	In ₂ O ₃ In ₂ O	SnO ₂	Sb ₂ O ₅ Sb ₂ O ₃	TeO ₂	I ₂ O ₅
	Cs ₂ O	BaO	Tl ₂ O	PbO ₂ PbO	Bi ₂ O ₃	Po	At

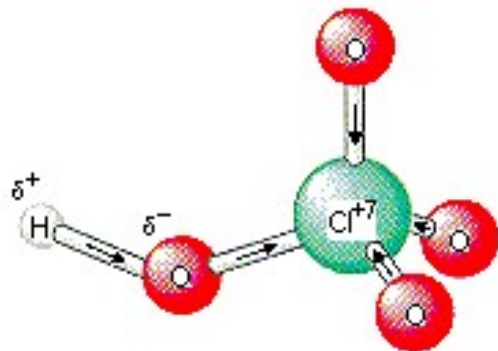
Acidobazické chování oxokyselin

Kyselost oxokyselin výrazně roste s rostoucím oxidačním číslem centrálního atomu.

Např. H_2SO_4 je mnohem silnější kyselina než H_2SO_3 , HNO_3 je mnohem silnější kyselina než HNO_2 .

H_2SO_4 :	$K_a = 1 \times 10^3$	HNO_3 :	$K_a = 28$
H_2SO_3 :	$K_a = 1.7 \times 10^{-2}$	HNO_2 :	$K_a = 5.1 \times 10^{-4}$

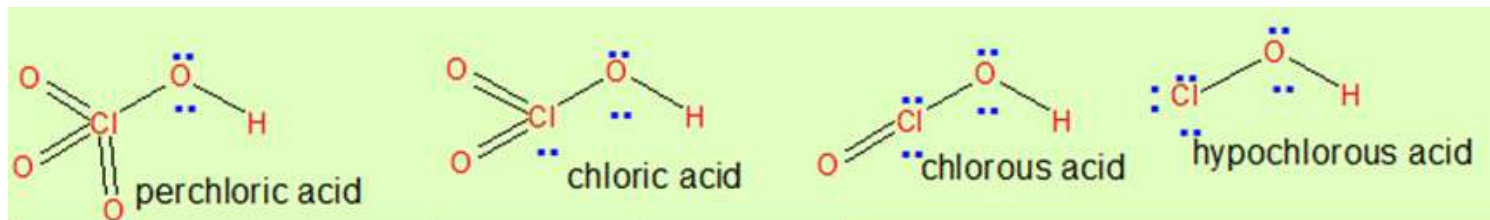
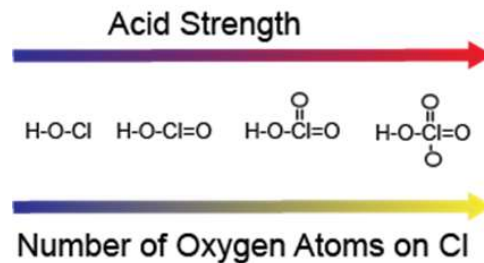
Tento trend je patrný také u oxokyselin chloru.



Oxokyselina	K_a	Oxidační číslo chloru
HOCl	2.9×10^{-8}	+1
HOClO	1.1×10^{-2}	+3
HOClO ₂	5.0×10^2	+5
HOClO ₃	1×10^3	+7

Rozdíl v hodnotách K_a pro kyselinu chlornou (HOCl) a kyselinu chloristou (HOClO₃) souvisí s tím, že, tendence atomu přitahovat elektrony roste s jeho oxidačním číslem (i když je hodnota elektronegativity prvku stejná). S rostoucím oxidačním číslem se atom chloru stává více elektronegativním, přitahuje elektrony i ze sousedních atomů kyslíku, čímž je činí více elektronegativními, tím roste polarita O-H vazby a sloučenina se stává více kyselou.

Zvýšení počtu atomu kyslíku zvyšuje oxidační číslo centrálního atomu. Vyšší oxidační číslo na centrálním atomu reprezentuje pozitivní náboj na atomu.



Acid	Formula	Chlorine oxidation state	pK _a
<u>Hypochlorous acid</u>	HClO	+1	+7.5
<u>Chlorous acid</u>	HClO ₂	+3	+2.0
<u>Chloric acid</u>	HClO ₃	+5	-1.0
<u>Perchloric acid</u>	HClO ₄	+7	-10

More polar bond – more ΔEN of the bonded atoms.
 More polar bond – more acidic H

- Higher the oxidation number**
1. higher is the EN
 2. more is the acidity
 3. High K_a value
 4. Low p_ka value

Čím slabší je O-H vazba tím silnější je kyselina. O-H vazba je oslabována v důsledku rostoucí elektronegativity centrálního atomu.

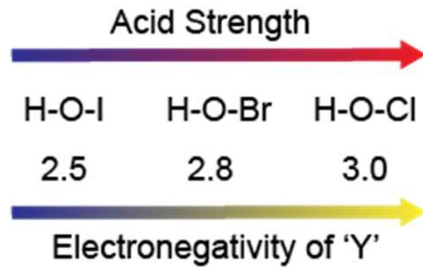


TABLE 16.6 Electronegativity Values (EN) of Y and Acid-Dissociation Constants (K_a) of the Hypohalous Acids, H—O—Y

Acid	EN of Y	K_a
HClO	3.0	3.0×10^{-8}
HBrO	2.8	2.5×10^{-9}
HIO	2.5	2.3×10^{-11}

Oxoacids that have different central atoms which are from the same Group of the periodic table have increasing acid strength with **increasing electronegativity** of the central atom.

IV	V	VI	VII	VIII	
C	N	O	F	Ne	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}$
Si	P	S			$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{P}}=\ddot{\text{O}}$
Ge	As	Se			$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{As}}=\ddot{\text{O}}$
Sn	Sb	Te			
Pb	Bi	Po			

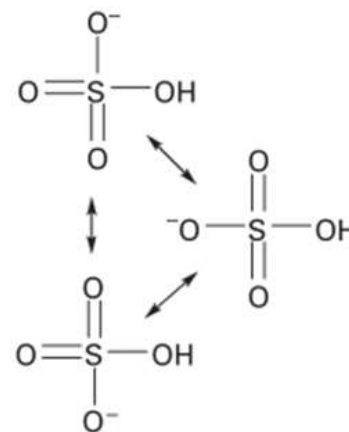
↑ increasing electronegativity

↑ stronger acid

Paulingova pravidla

1. Pro oxokyseliny $O_pE(OH)_q$ hodnota $pK_a \approx 8 - 5p$
2. Pro každý následující stupeň disociace polyprotických kyselin (pro $q > 1$) se hodnota pK_a zvýší o 5 jednotek.

To dovoluje vysvětlit pokles acidity oxokyselin chloru v řadě: $HOCl_4 > HClO_3 > HClO_2 > HClO$
Obdobně platí: $H_2SO_4 > H_2SO_3$ a $HNO_3 > HNO_2$.



Příklad

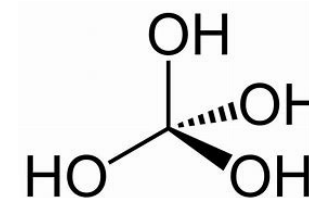
H_2SeO_4

1. vzorec kyseliny: $O_2Se(OH)_2$
2. pK_a do prvního stupně (disociován jeden proton) podle Paulingových pravidel:
 $pK_a = 8 - 5 \cdot 2 = -2$ (experimentální hodnota: -3)
3. pK_a do druhého stupně (disociovány oba protony) is thus $-2 + 5 = 3$ (experimentální hodnota: 1.9).

Mnoho oxidů nekovů a některé oxidy kovů po rozpuštění ve vodě nepřecházejí kompletně na kyselinu. Odchytky od Paulingových pravidel umožňují tyto skutečnosti detekovat.

Příklad

Rozpuštěním CO_2 ve vodě vzniká kyselina uhličitá, jejíž experimentální hodnota $\text{pK}_a = 6.4$, zatímco pravidla predikují hodnotu $\text{pK}_a = 3$. Chyba je v předpokladu, že veškerý CO_2 rozpuštěný ve vodě existuje jako kyselina uhličitá, ve skutečnosti je to pouze 1 - 2 %.



Ricciho pravidla



$$\text{pK}_a = 8 - 9m - 4n$$

$$n = a - b$$

kde m je formální náboj (oxidační číslo) centrálního atomu, n je počet ne-hydroxylových kyslíků ve vzorci kyseliny.



$$\text{pK}_a = 2.1 + 4.9(n - 1), \text{ with } n = 1, 2, 3 \text{ pro } K_1, K_2, K_3$$

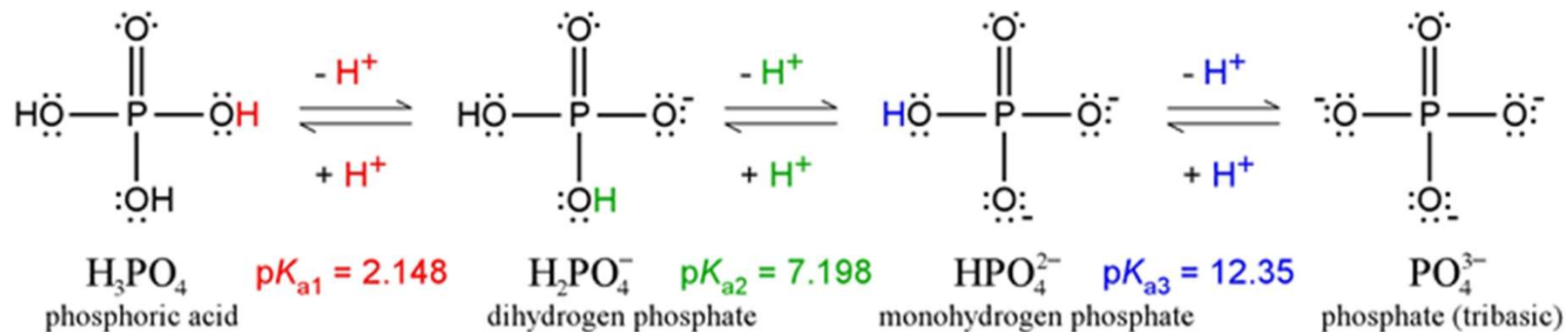
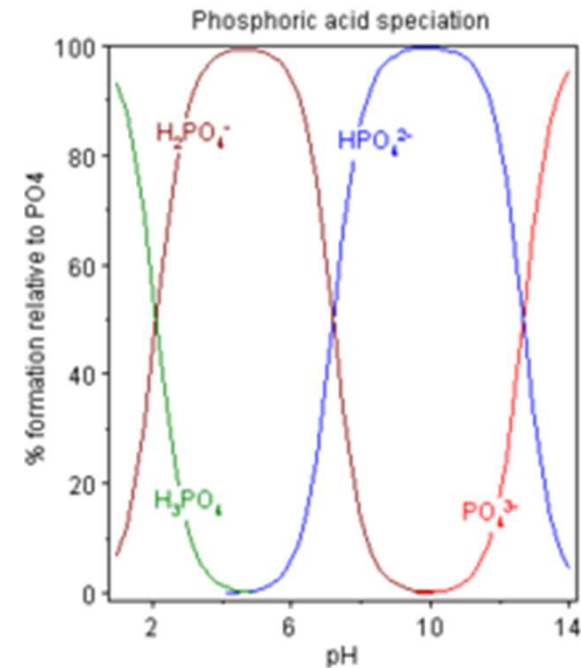
Náboj na molekule

Náboj na molekule nebo iontu může ovlivnit její schopnost působit jako kyselina nebo báze.

Např. srovnání pH 0.1 M roztoků H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , a PO_4^{3-} ukazuje, že látka je méně kyselá a více zásaditá se vzrůstajícím negativním nábojem.

H_3PO_4	pH = 1.5
H_2PO_4^-	pH = 4.4
HPO_4^{2-}	pH = 9.3
PO_4^{3-}	pH = 12.0

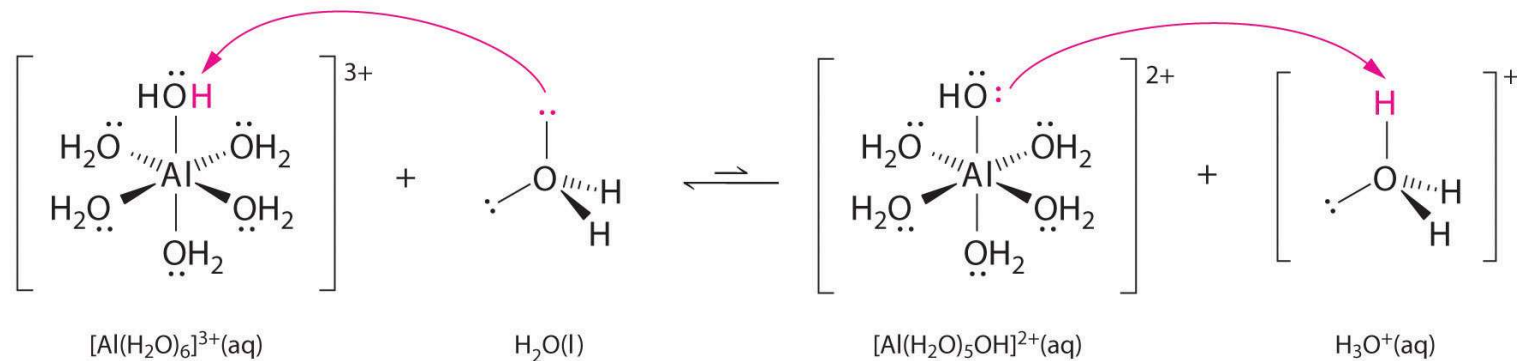
Acidita: $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-}$
 Bazicita: $\text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{HPO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$



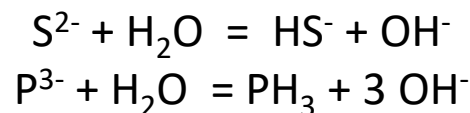
Polarizace iontů a acidobazické vlastnosti

S klesající stabilitou iontů, tj. se vzrůstající polarizační silou kationtu a polarizovatelností aniontu se zvyšuje kovalentní charakter (prvky s vysokým oxidačním číslem neexistují jako ionty, ale jsou součástí kovalentních molekul), roste míra hydratace a hydrolýzy, resp. tvorby komplexů (= snaha rozprostřít svůj náboj na větší povrch).

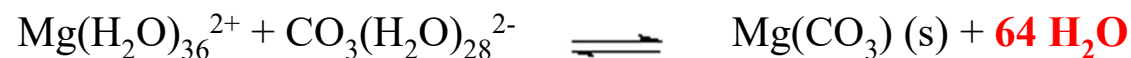
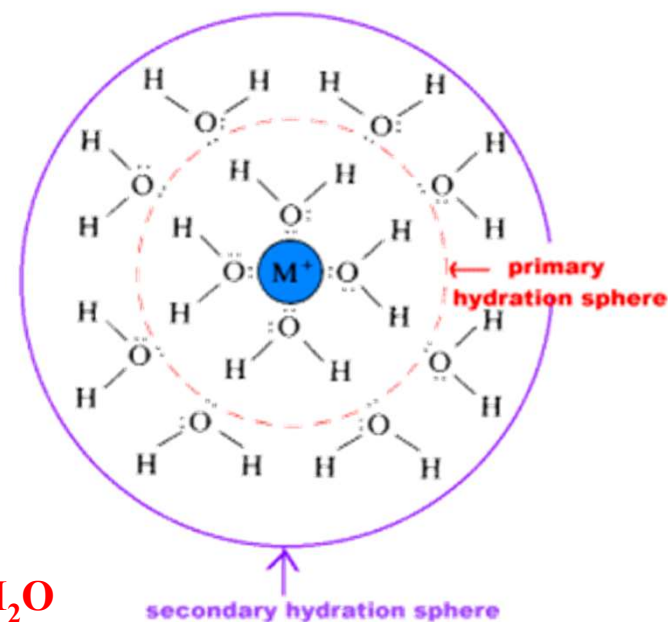
1) Nestabilní kationty vytvářejí ve vodném prostředí aquakationty, které reagují jako bronstedovské kyseliny



2) Nestabilní anionty budou vázat protony z molekul vody, vodné roztoky těchto aniontů proto budou reagovat zásaditě.



Kyselé a zásadité ionty přitahují silně molekuly vody v primární hydratační sféře, což vede k silnějšímu poutání molekul i vně této sféry a tvorbu sekundární, případně dalších hydratačních sfér.



Vznik sraženiny je provázen uvolněním velkého množství molekul vody

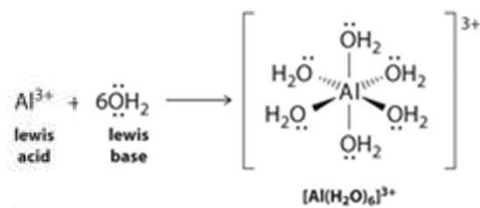
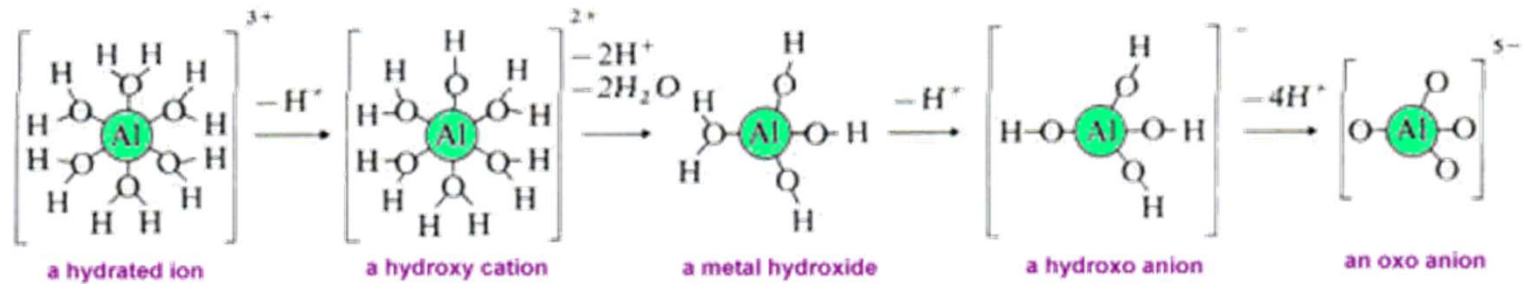
Hydration Numbers and Hydrated Radii of Some Hydrated Ions

Ion	Z^2/r	Hydration Number	Hydrated Radius (pm)
Cs ⁺	0.0055	6	228
K ⁺	0.0066	7	232
Na ⁺	0.0088	13	276
Li ⁺	0.0111	22	340
Ba ²⁺	0.0268	28	
Str ²⁺	0.0303	29	
Ca ²⁺	0.0351	29	
Mg ²⁺	0.0465	36	
Cd ²⁺	0.0549	39	
Zn ²⁺	0.0599	44	

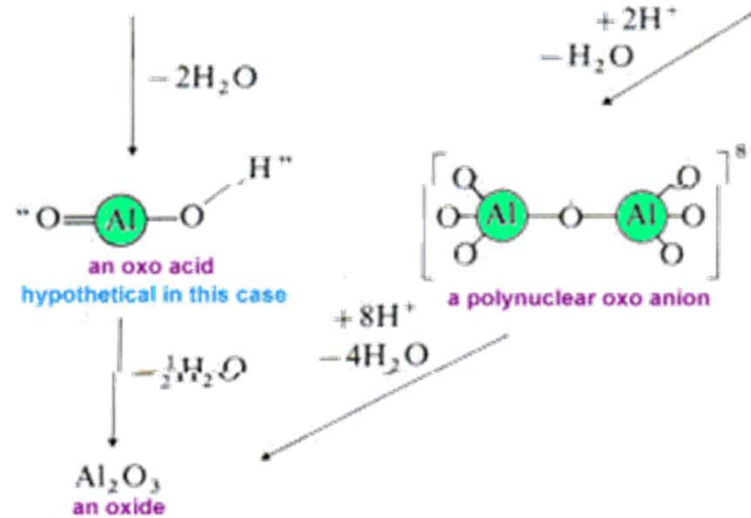
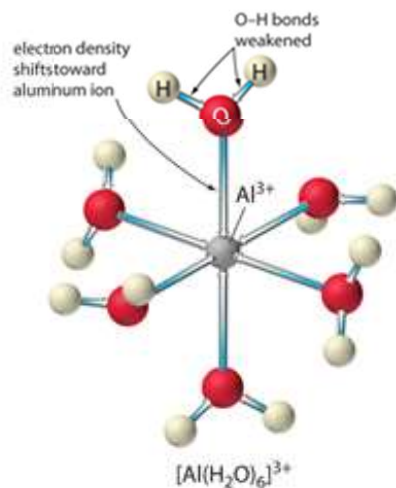
SOURCES: Hydration numbers from A. T. Rutgers and Y. Hendriks, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 2184 (1962). Hydrated radii from R. P. Hanzlik, *Inorganic Aspects of Biological and Organic Chemistry*, Academic Press, New York, 1976, p. 31.

NOTE: Z^2/r ratios corrected for electronegativity using equation (2.11).

Higher pH (more basic solutions)
 or, more acidic cations (at a given pH)

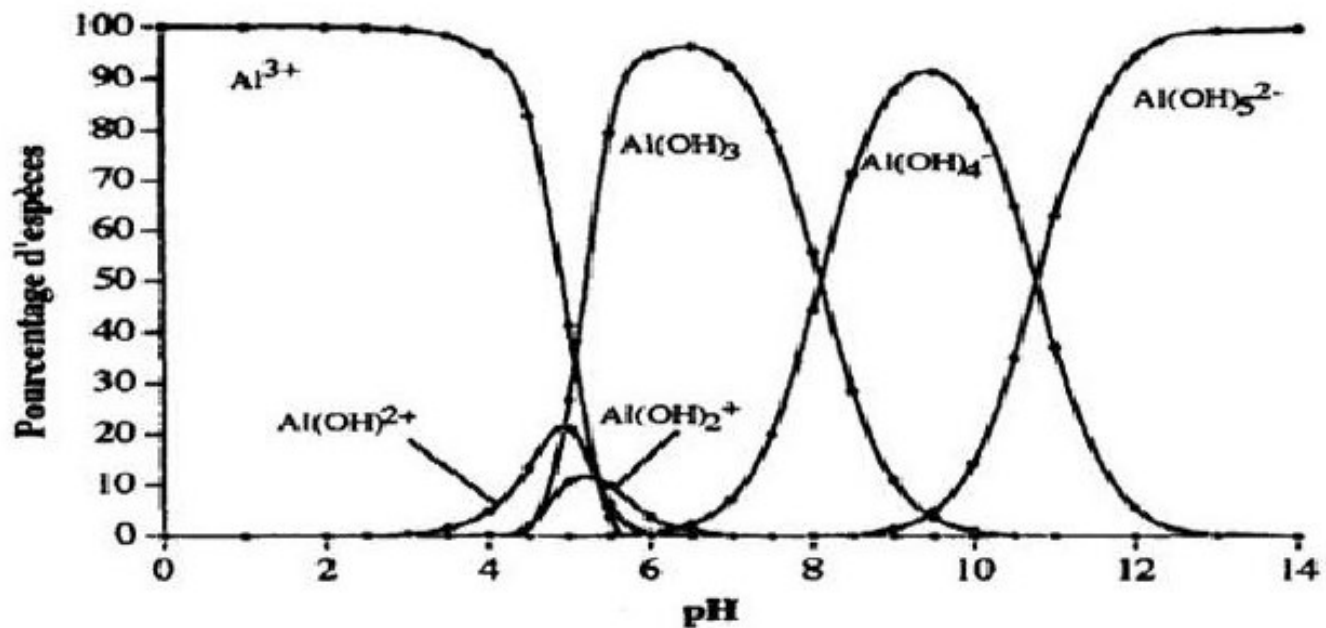


(a)

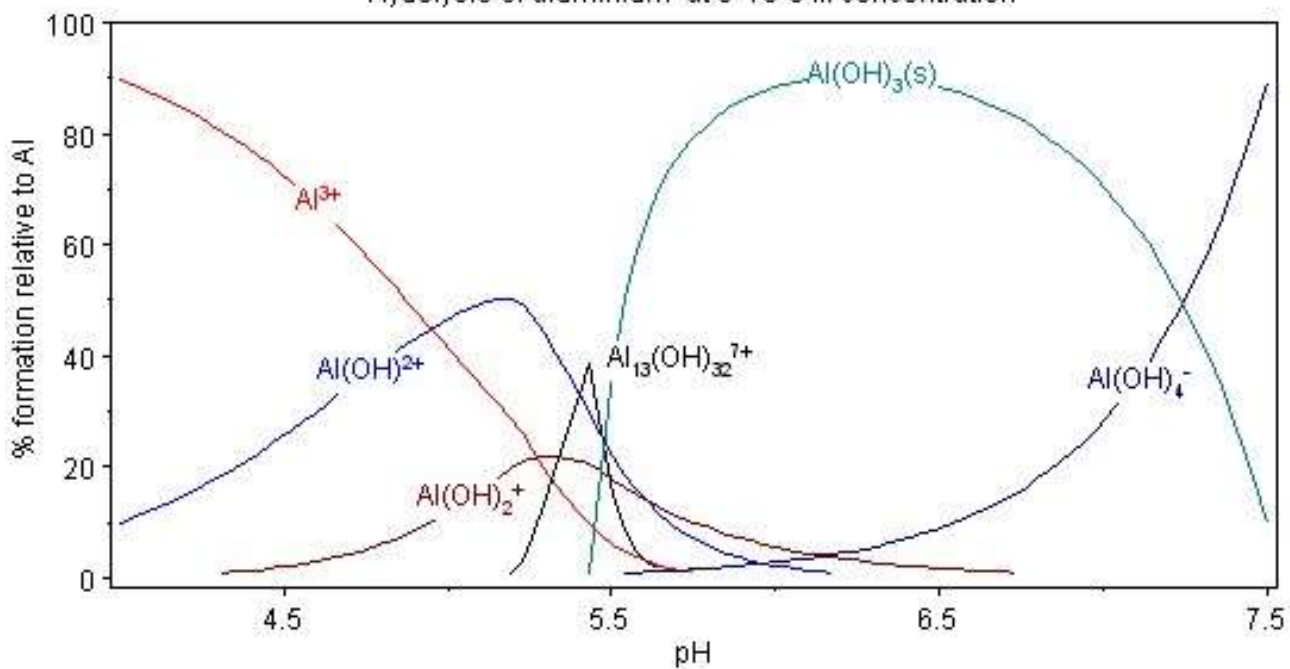


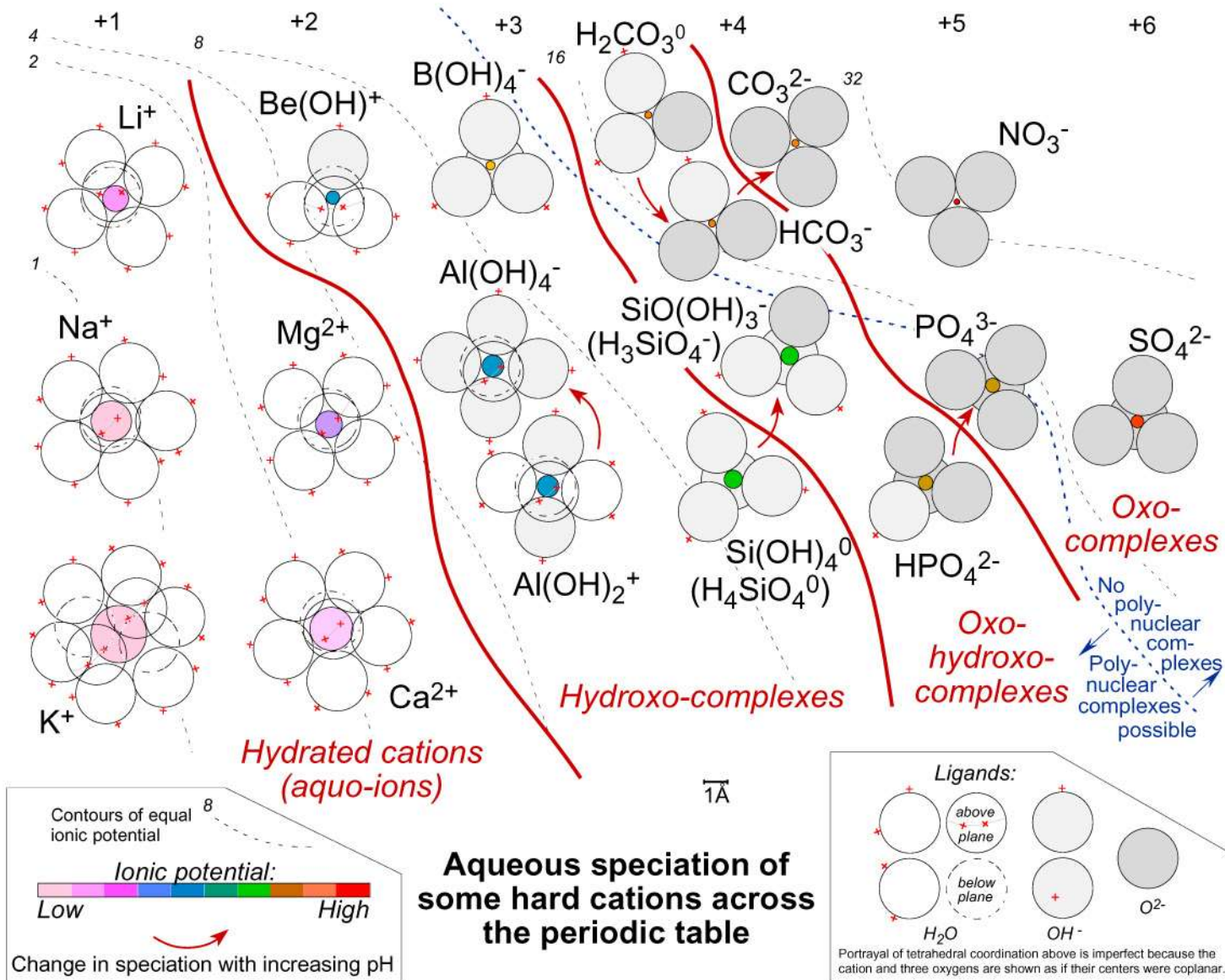
pH při kterém se sráží hydroxid:

$$pH = pK_a - \left(\frac{1}{z}\right) \log [M^{z+}] - \frac{5.6}{z}$$



Hydrolysis of aluminium at $5 \cdot 10^{-6}$ M concentration



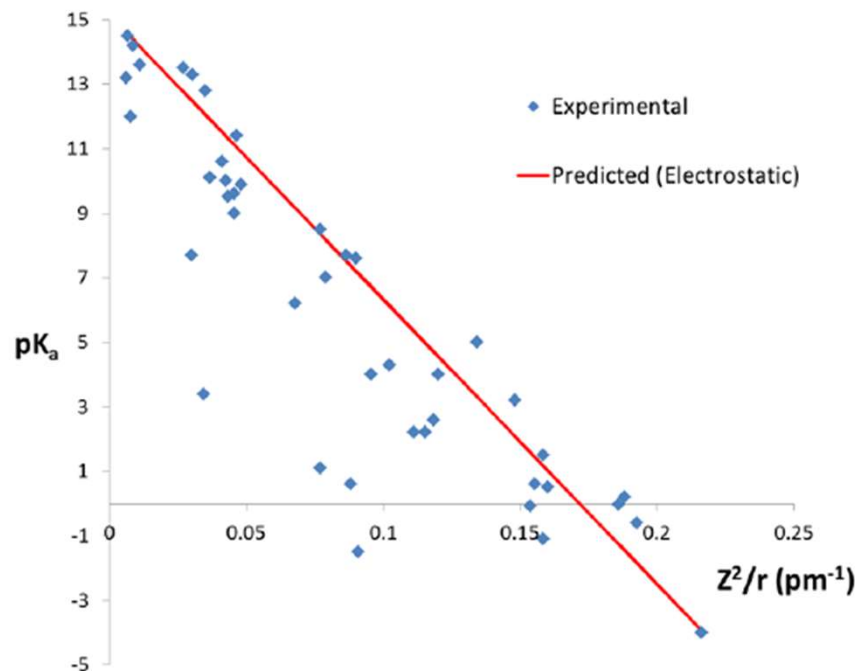


No	Type of salt is involved in hydrolysis	Mechanism of hydrolysis	Cations types	Anions types
1	A salt formed between a strong acid and a strong base is a neutral salt	No hydrolysis (pH=7)	Strong base cations Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	Strong acid anions Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻
2	A salt formed between a strong acid and a weak base is an acid salt	Cationic hydrolysis (pH<7)	Weak base cations Insoluble in water base cations: NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ and others	Strong acid anions Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻
3	A salt formed between a weak acid and a strong base is a basic salt	Anionic hydrolysis (pH>7)	Strong base cations Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	Weak acid anions F ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , S ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , SiO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻
4	A salt formed between a weak acid and a weak base can be neutral, acidic, or basic depending on the relative strengths of the acid and base.	Cationic-anionic hydrolysis (pH≈7)	Weak base cations Insoluble in water base cations: NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ and others	Weak acid anions F ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , S ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , SiO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻

pK_a kovových iontů ve vodných roztocích

Wulfsbergův vzorec:

$$pK_a = 15.14 - 88.16(Z^2/r)$$



Relationship between Z^2/r Ratios and Acidity of Metal Ions

Z^2/r Ratio	χ_p	Category	pK _a Range	Examples
0.00–0.01	< 1.8	Nonacidic cations	14–15	Most +1 ions of the s-block
0.00–0.01	> 1.8	Feebly acidic cations	11.5–14	Tl ⁺
0.01–0.04	< 1.8	Feebly acidic cations	11.5–14	Most +2 ions of the s- and f-block
0.01–0.04	> 1.8	Weakly acidic cations	6–11.5	Most +2 ions of the d-block
0.04–0.10	< 1.8	Weakly acidic cations	6–11.5	All +3 ions of the f-block
0.04–0.10	> 1.8	Moderately acidic cations	1–6	Most +3 ions of the d-block
0.10–0.16	< 1.8	Moderately acidic cations	1–6	Most +4 ions of the f-block
0.10–0.16	> 1.8	Strongly acidic cations	(–4)–1	Most +4 ions of the d-block
0.16–0.22	< 1.8	Strongly acidic cations	(–4)–1	
0.16 and up	> 1.8	Very strongly acidic cations	<(–4)	
0.22 and up	< 1.8	Very strongly acidic cations	<(–4)	

NOTE: The electronegativities of the p-block elements vary too greatly to allow their inclusion in one category of "cation."

The effect of the charge on the metal ion on acidity:

The higher the charge on metal ions of about the same size, the more acidic will the metal ion be:

					increasing metal ion charge
Metal ion:	Na ⁺	Ca ²⁺	La ³⁺	Th ⁴⁺	
Ionic radius (Å):	1.02	1.00	1.03	0.94	
pK _a :	14.1	12.7	8.5	3.2	
Log K ₁ (OH ⁻):	-0.1	1.3	5.5	10.6	
					increasing metal ion acidity

Metal ion	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Cd ²⁺	Ba ²⁺	Ce ³⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺
r / Å	0.69	0.72	0.74	1.26	0.97	1.34	1.034	1.10	1.32	0.96
ρ	1.45	1.28	1.18	0.12	0.52	0.20	0.65	0.36	0.21	0.81
Metal ion	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺
r / Å	0.97	0.66	0.535	1.33	0.99	0.69	0.80	0.55	0.74	0.72
ρ	0.26	1.66	4.68	0.10	0.49	2.18	0.93	4.30	1.18	1.28

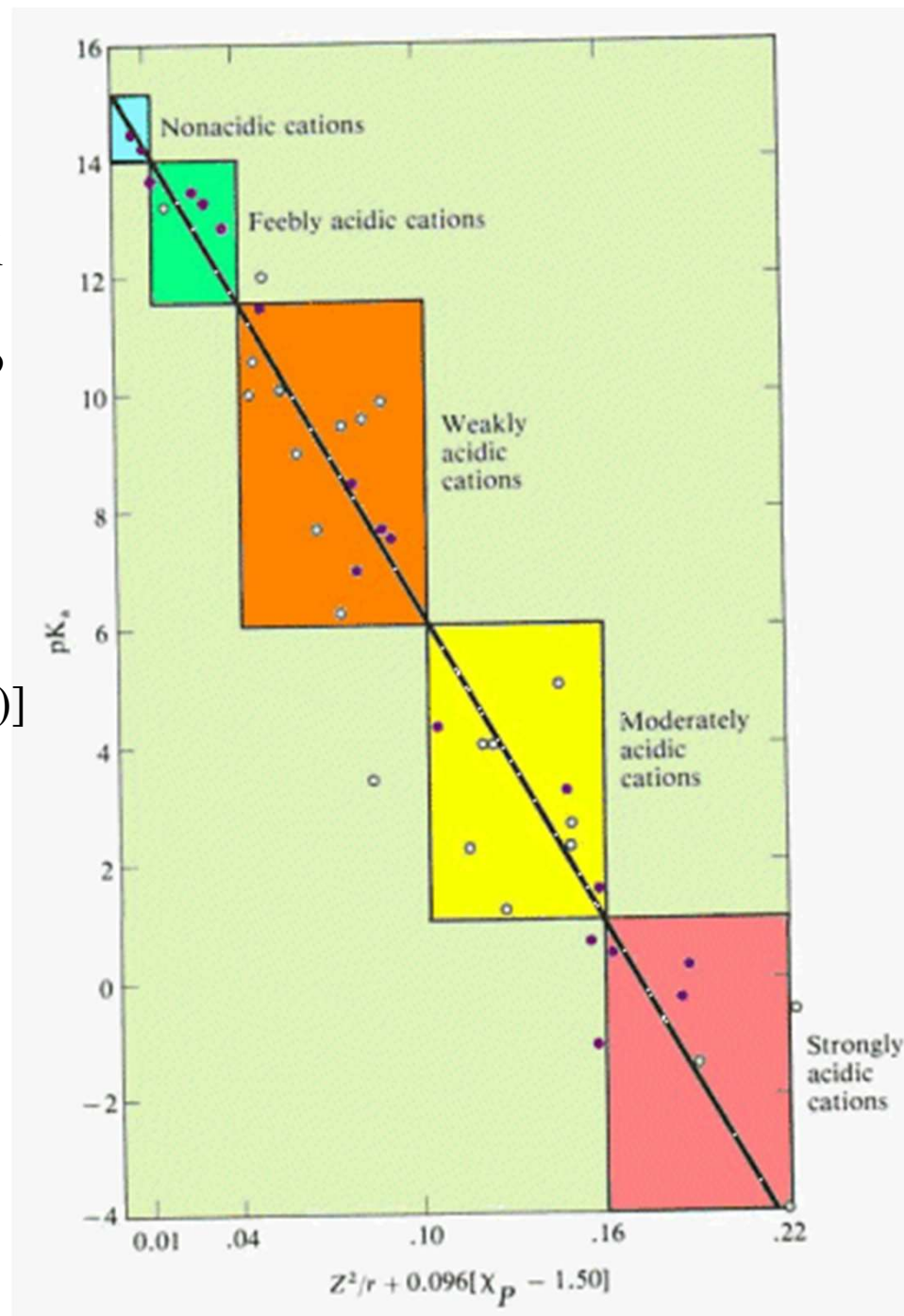
Vliv elektronegativity

Kationty prvků s elektronegativitami většími než 1.5 mají menší hodnoty pK_a (jsou více kyselé) než ionty ostatních prvků obdobného náboje a velikosti.

Wulfsbergův vzorec:

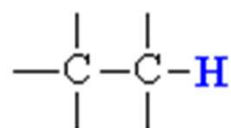
$$pK_a = 15.14 - 88.16[(Z^2/r) + 0.096(EN-1.50)]$$

Platí jen pro prvky jejichž Paulingova elektronegativita je větší než 1,5)

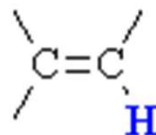


Kyselost a s-charakter hybridních orbitalů

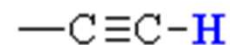
Se změnou hybridizace $sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp$, tj. s rostoucím s-charakterem hybridních orbitalů, roste kyselost vazby C-H



$$pK_a = 62$$



$$pK_a = 45$$



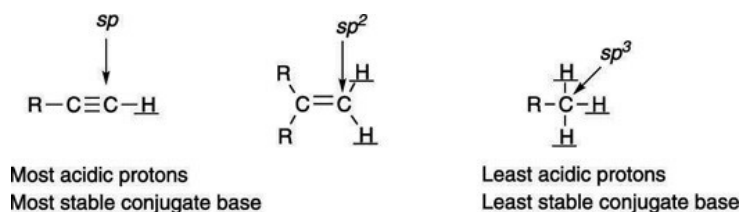
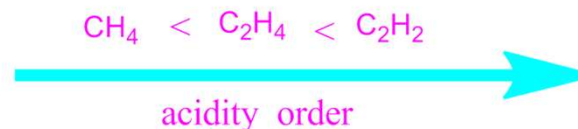
$$pK_a = 26$$

- u alkanů má C-H vazba sp^3 hybridizaci s 25% s-charakterem.
- u alkenů má C-H vazba sp^2 hybridizaci s 33% s-charakterem.
- u alkinů má C-H vazba sp hybridizaci s 50% s-charakterem.

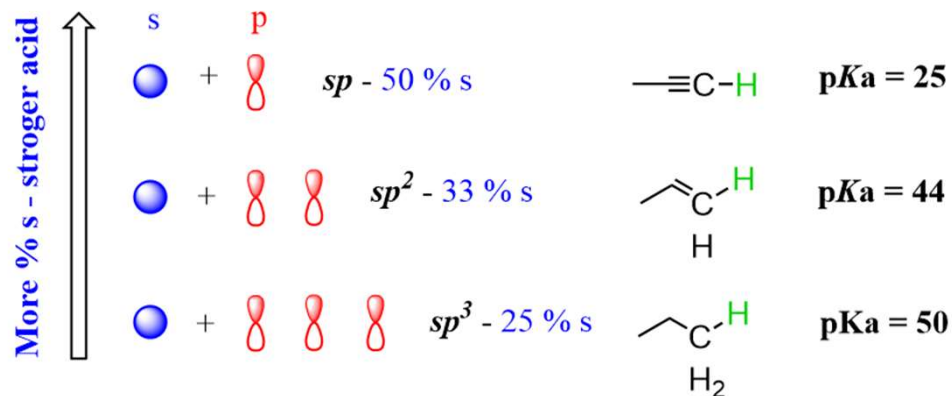
Hybridizace a acidobazické vlastnosti

Se zvyšujícím se s-charakterem hybridního orbitalu uhlíku dochází u ke zvýšení kyselosti vodíkového atomu v příslušné C-H vazbě (zvyšuje se elektronegativita atomu C).

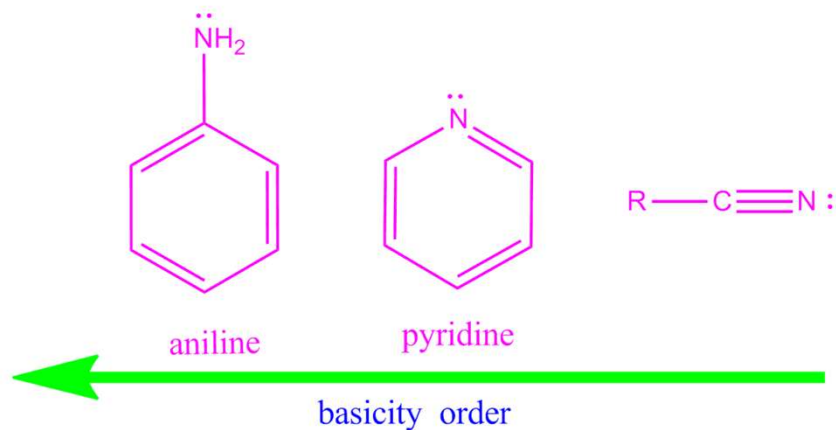
	CH ₄	H ₂ C=CH ₂	HC≡CH
molecules	methane	ethylene	acetylene
hybrid orbitals of carbon	sp ³	sp ²	sp
% of s character	25%	33%	50%
electronegativity	2.48	2.75	3.29



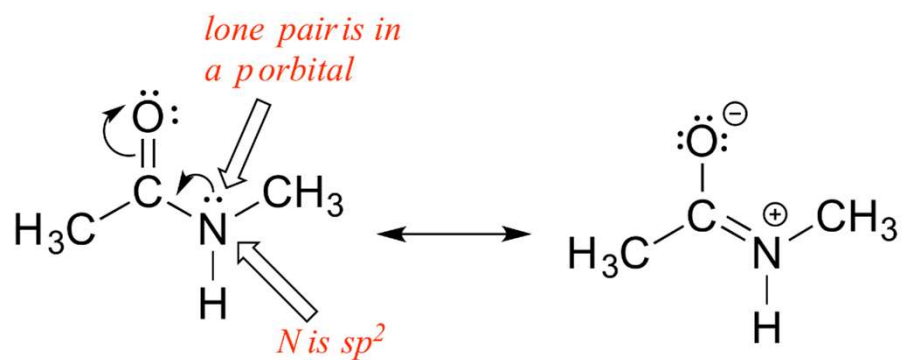
Hybridization Effect on the Acidity of Hydrocarbons



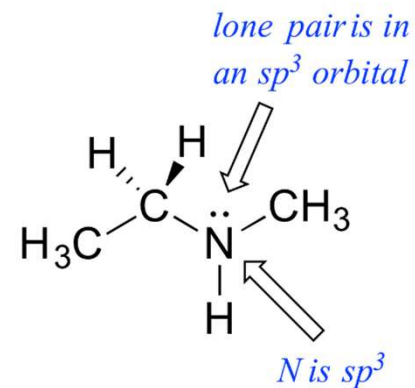
Se zvyšujícím se p-charakterem hybridního orbitalu **dusíku** dochází u ke zvýšení bazicity v příslušné N-H vazbě.



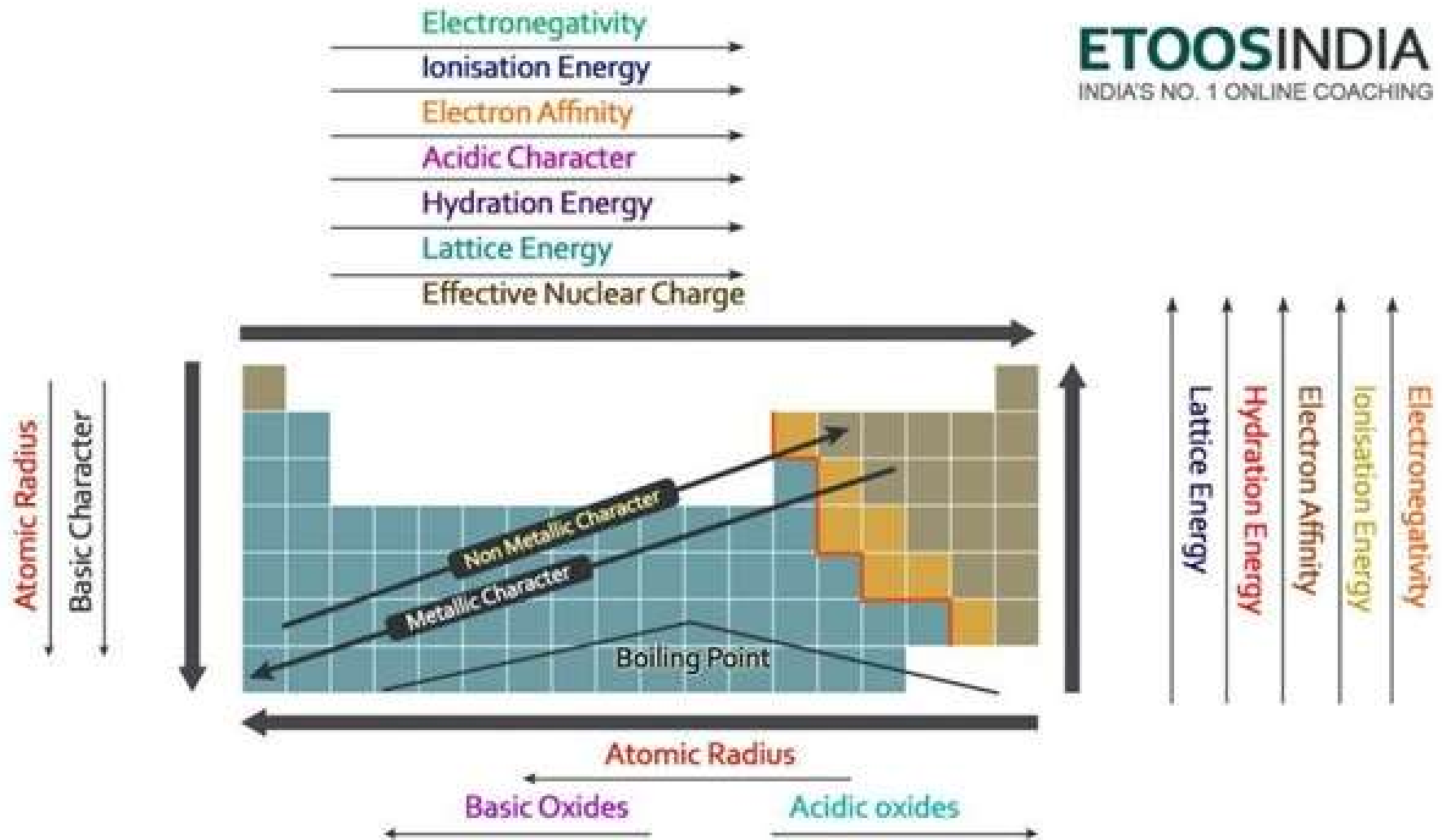
hybridization of N-atom	sp ³	sp ²	sp
s character	25%	33%	50%



amide



amine



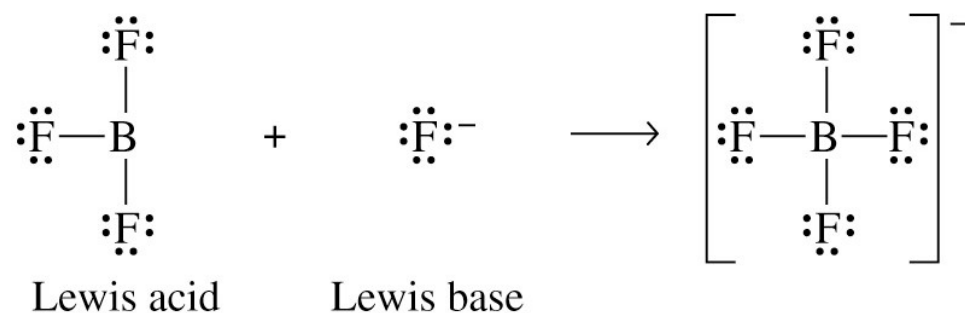
Lewisova teorie

Ize ji aplikovat i na sloučeniny, které neobsahují kyselý proton.

Kyselina = každá částice, která je akceptorem elektronových párů.

Např. kationty, molekuly s násobnými vazbami na centrálním atomu, molekuly s volnými d-orbitaly na centrálním atomu nebo elektronově deficitní molekuly.

Tyto částice jsou schopny přijmout volný elektronový pár jiné částice (báze), tím se vytvoří donor-akceptorní vazba.



Jako Lewisovy kyseliny lze chápat také kationty, včetně protonu.

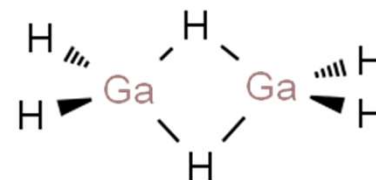
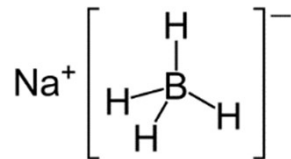
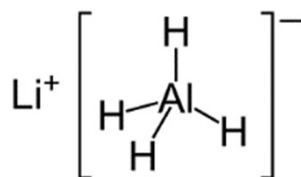
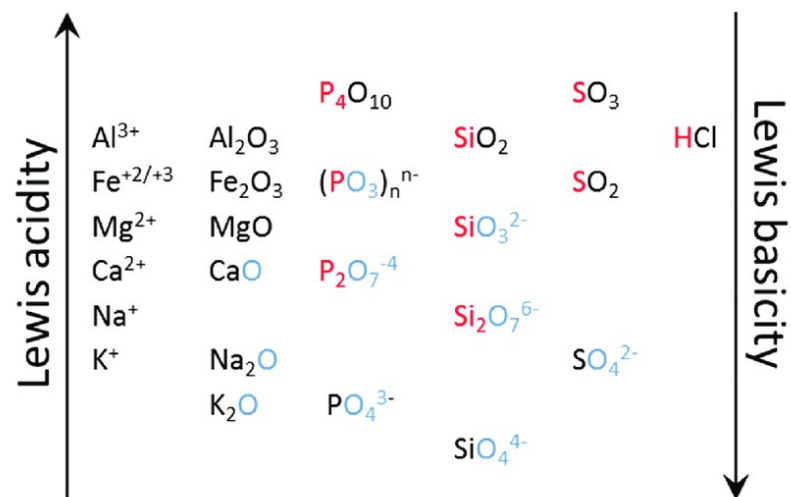
Jako Lewisovy báze lze chápat také anionty a neutrální ligandy.

Lewisova teorie

		H ₂					He
LiH	BeH ₂	BH ₃	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	Ne
NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	Ar
KH	CaH ₂	GaH ₃	GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr	Kr
RbH	SrH ₂	InH ₃	SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Te	HI	Xe
CsH	BaH ₂						

Lewis acid
 Lewis base

Lewis acid/base complex



Teorie tvrdých a měkkých, kyselin a zásad ("hard and soft (Lewis) acids and bases", HSAB)

„**Tvrký**“ = daná částice je malá, má vysoký náboj (kritérium náboje se vztahuje zejména ke kyselinám, k zásadám jen v menší míře), a je slabě polarizovatelná.

"**Měkký**" naopak znamená velký poloměr, malý náboj a velkou polarizaci.

vlastnost	HA	SA	HB	SB
elektronegativita	0,7-1,6	1,9-2,5	2,1-3,0	3,4-4,0
iontový poloměr [pm]	< 90	> 90	> 170	~ 120
náboj	≥ +3	≤ +2		

Tvrké Lewisovy kyseliny (HA) mají vysoko položený nejnižší neobsazený molekulový orbital (LUMO).

Měkké Lewisovy kyseliny (SA) mají nízko položený nejnižší neobsazený molekulový orbital (LUMO).

Tvrké Lewisovy zásady (HB) mají nízko položený nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO).

Měkké Lewisovy zásady (SB) vysoko nízko položený nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO).

Energetický rozdíl mezi HOMO/LUMO orbitalem je u komplexu složeného z SA a SB nižší, než u "tvrdých" analogů.

Tvrdé kyseliny (HA)

H⁺, kationty alkalických kovů (Li⁺, Na⁺, K⁺ ad.), Cr³⁺, Cr⁶⁺, Ti⁴⁺, BF₃, karbokation R₃C⁺

Měkké kyseliny (SA)

Rtuťné a rtuťnaté ionty Hg²⁺, Hg₂²⁺, Pt⁴⁺, Pd²⁺, Ag⁺, BH₃, *p*-chloranil, ryzí kovy (v oxidačním stavu 0)

Tvrdé zásady (HB)

OH⁻, alkoxidový anion RO⁻, malé halogenidové anionty (F⁻, Cl⁻), azan, karboxylátový anion, uhličitanový anion, hydrazin

Měkké zásady (SB)

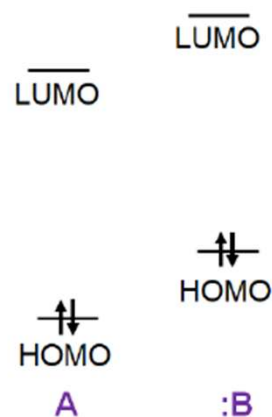
hydridový anion, thiolátový anion, jodidový anion, fosfin, thiokyanátový anion, benzen

HARD-SOFT ACIDS & BASES DIFFERENCES

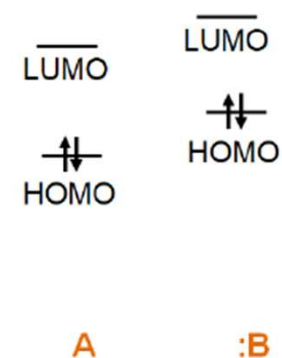
HARD ACID	SOFT ACID
Small ionic radius	Large ionic radius
High positive charge	Low positive charge
High energy LUMO	Low energy LUMO

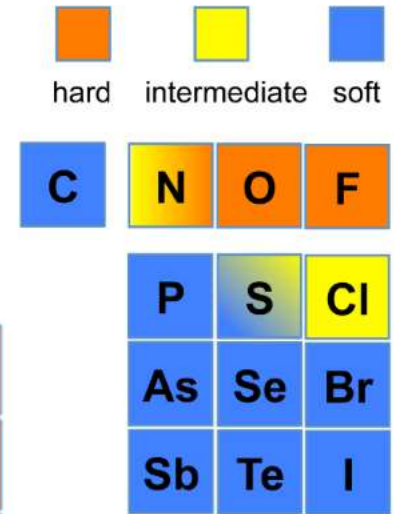
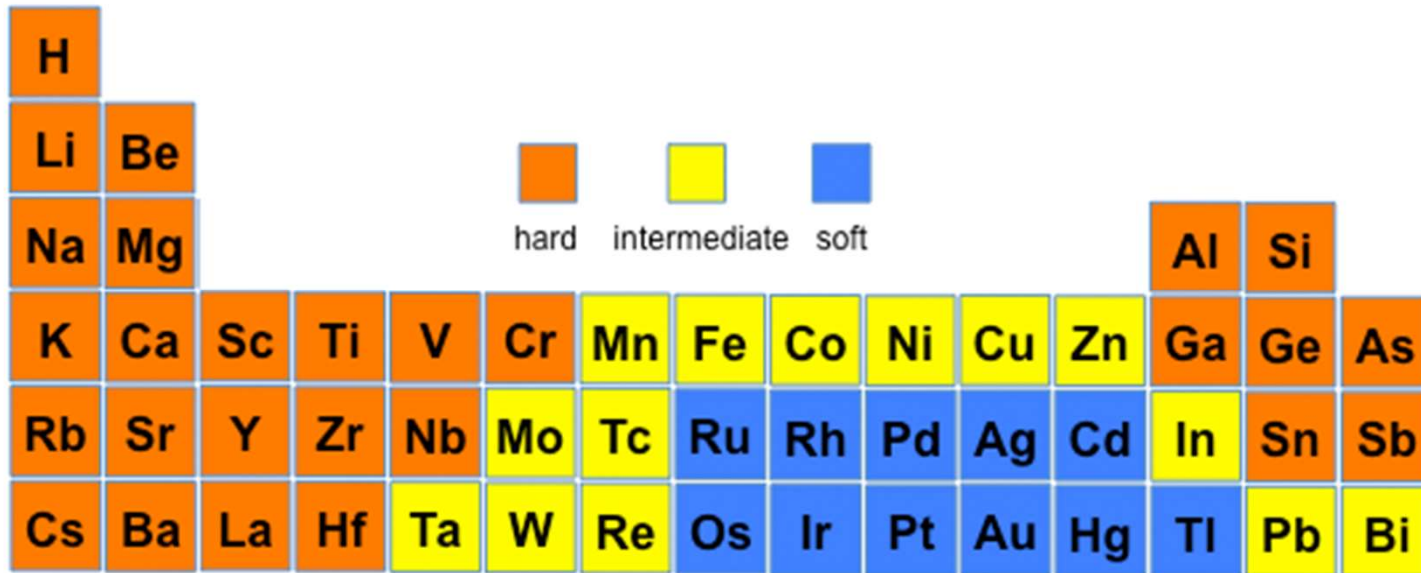
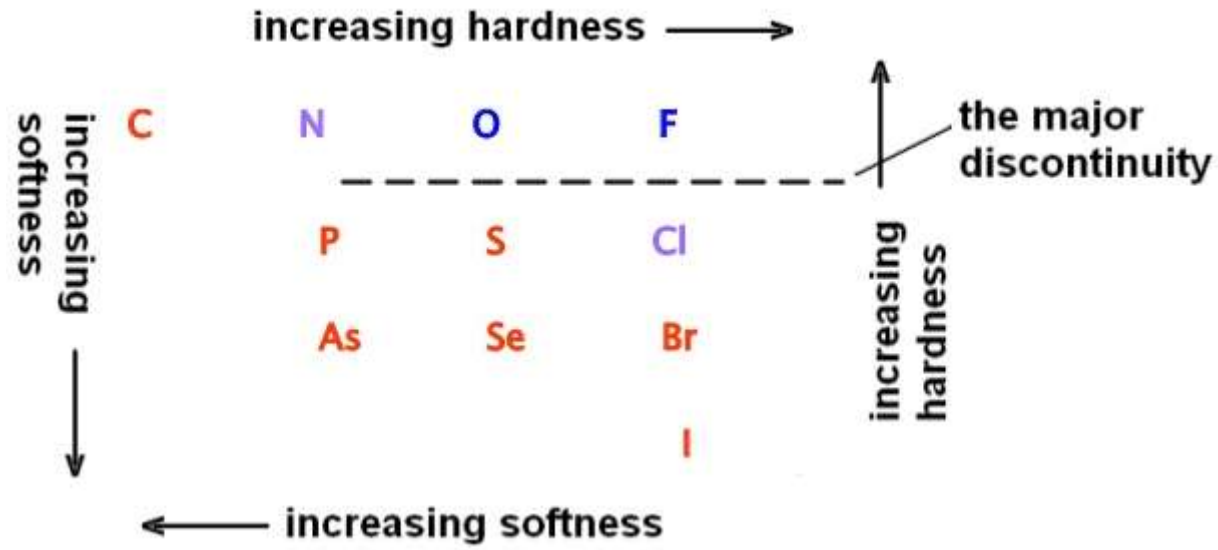
HARD BASE	SOFT BASE
Small radius	Large radius
Weak polarizability	High polarizability
High energy HOMO	Low energy HOMO

Typical Frontier Orbitals for Hard Acids and Bases



Typical Frontier Orbitals for Soft Acids and Bases





Sirovodíková srážecí metoda kvalitativní analýzy

= tradiční kvalitativní metoda analýzy kationtů je založena na rozpustnosti, resp. nerozpustnosti chloridů a sulfidů kovů a jejich následných reakcích.

1. vysrážení kationtů I. třídy roztokem kyseliny chlorovodíkové

Chloridový anion je tvrdší zásadou, než sulfidový anion (má menší poloměr) a vysráží proto tvrdší Lewisovy kyseliny (které by se srážely i se sulfanem; v prvním kroku je ale chceme oddělit, aby "nestínily" kationty II. třídy). Mezi tyto tvrdší kyseliny počítáme **Ag⁺**, **Pb²⁺** a **Hg₂²⁺**.

2. vysrážení kationtů II-IV. třídy sulfanovou vodou

Sulfidový anion je měkkou zásadou (SB) a sráží proto kationty měkčí, než kationty I. třídy. Jde o kationty **Bi³⁺**, **Cd²⁺**, **Cu²⁺**, **Hg²⁺**, **As³⁺**, **As⁵⁺**, **Sb³⁺**, **Sb⁵⁺**, **Sn²⁺**, **Sn⁴⁺**. Je zřejmé, že vyšší náboj znamená nižší tvrdost.

3. Od II. třídy tvrdost Lewisových kyselin stoupá, a to až k V. třídě kationtů, která zahrnuje **Mg²⁺**, **Li⁺**, **Na⁺**, **K⁺** a **NH₄⁺**. Zvláště kationty alkalických kovů platí za tvrdé kyseliny (HA), které jsou velmi dobře solvatovány vodou (hydratovány) a jejich soli jsou proto dobře rozpustné. Tyto ionty se rozlišují plamennými zkouškami.

Sirovodíková srážecí metoda kvalitativní analýzy

Qualitative Analysis Separation

	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5
HSAB acids	Soft	Borderline and soft	Borderline	Hard	Hard
Reagent	HCl	H ₂ S (acidic)	H ₂ S (basic)	(NH ₄) ₂ CO ₃	Soluble
Precipitates	AgCl	HgS	MnS	CaCO ₃	Na ⁺
	PbCl ₂	CdS	FeS	SrCO ₃	K ⁺
	Hg ₂ Cl ₂	CuS	CoS	BaCO ₃	NH ₄ ⁺
		SnS	NiS		
		As ₂ S ₃	ZnS		
		Sb ₂ S ₃	Al(OH) ₃		
		Bi ₂ S ₃	Cr(OH) ₃		

SOLUTION OF CATIONS, GROUPS 1-5

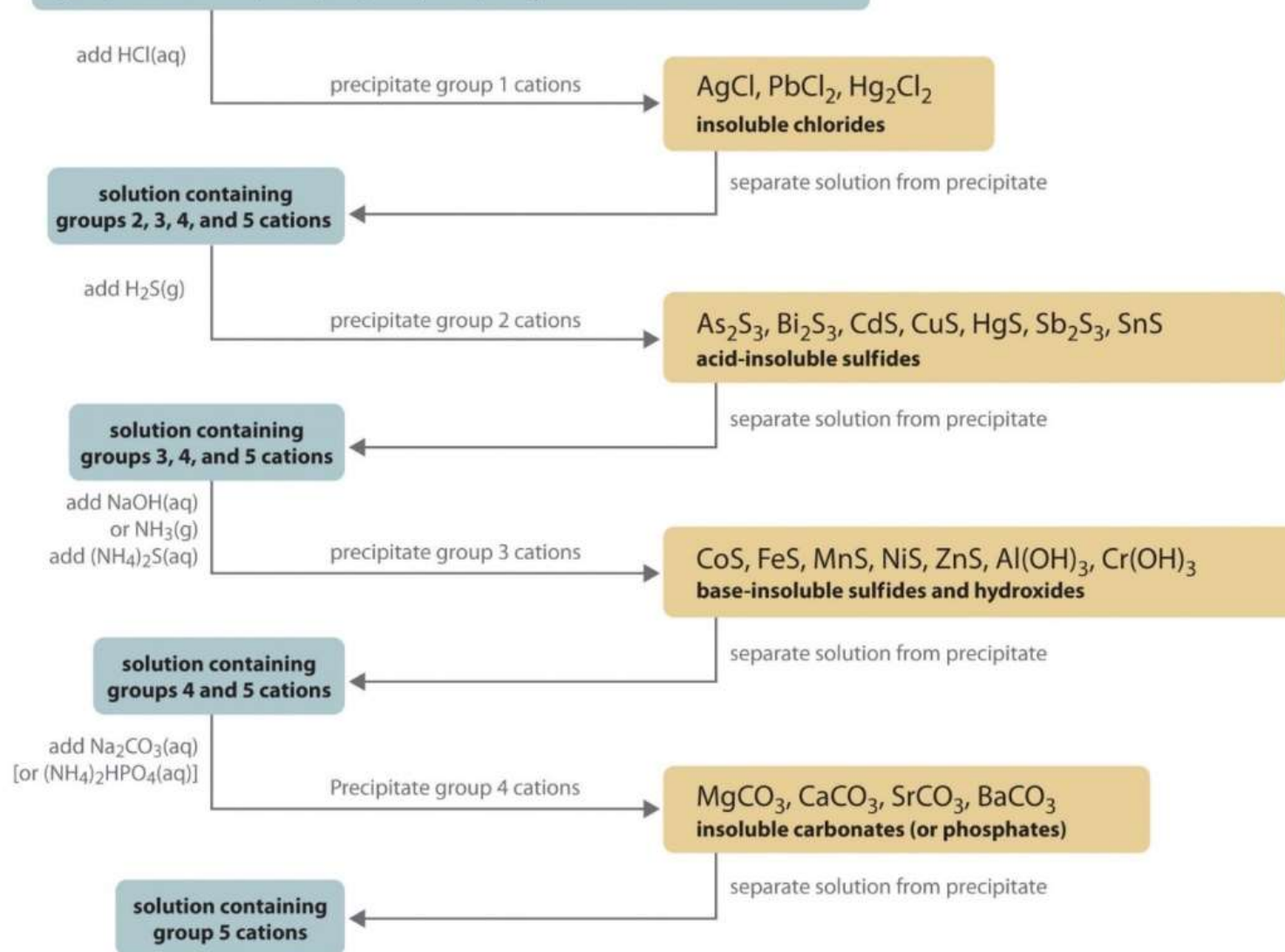
group 1 cations: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}

group 2 cations: As^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+}

group 3 cations: Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}

group 4 cations: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

group 5 cations: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+



Barevnost solí

Absorpce záření je u komplexů způsobena vnitřními elektronovými přechody o konkrétní energetické hodnotě. Pokud absorbovaná energie odpovídá vlnové délce v oblasti viditelné části spektra (380 až 770 nm), jsou komplexy barevné. Sůl tvořená SA-SB je tmavší než její "tvrdý" analog. Příkladem může být oxid olovnatý PbO (SA-HB), respektive sulfid olovnatý. (SA-SB). Zatímco PbO je žluto-oranžová látka, PbS je černý.

Katalytické jedy

Jako katalyzátory se často užívají elementární kovy (platina, nikl ad.), tedy velmi měkké Lewisovy kyseliny (mají nulový náboj). Jako katalytické jedy proto fungují měkké Lewisovy zásady, např. sulfidy. Kovy s nimi zreagují.

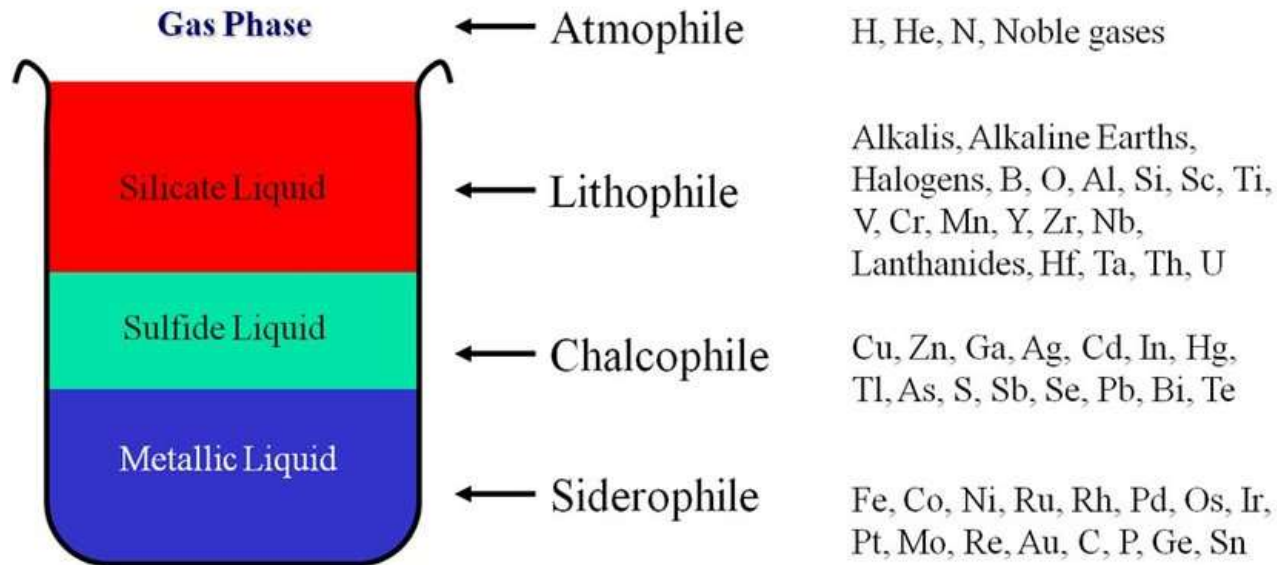
Fajansova pravidla

Fajansova pravidla korespondují s Paulingovým výpočtem iontovosti vazby pomocí elektronegativit a také s HSAB, predikující vlastnosti vazby na základě polarizovatelnosti (založená na velikosti a náboji atomu). Binární sloučeniny **soft acid** a/nebo **soft base** jsou obvykle kovalentní.

compound	Fajans	Pauling	HSAB
NaCl	low + charge, larger cation, smaller anion, ionic	$3.16 - 0.93 = 2.19$ ionic	hard acid, borderline base; ionic
AlI_3	high + charge, smaller cation, larger anion, covalent	$2.66 - 1.61 = 1.05$ covalent	hard acid, soft base covalent

Např. vazba v jodovodíku (HI) je téměř nepolární (rozdíl elektronegativit 0,3), jodovodík je však nejsilnější z halogenvodíkových kyselin v důsledku snadné polarizovatelnosti velkého atomu jodu, zvýšení polarizability vazby H-I a následně její elektrolytické disociace

Goldschmidtova klasifikace prvků



Litofilní prvky vykazují silnou afinitu ke kyslíku, vyskytují se v silikátových minerálech, případně jako halogenidy. Litofilní prvky tedy tvoří kationty, které považujeme za tvrdé Lewisovy kyseliny (HA). Ty se vážou s kyslíkem jakožto π -donorem.

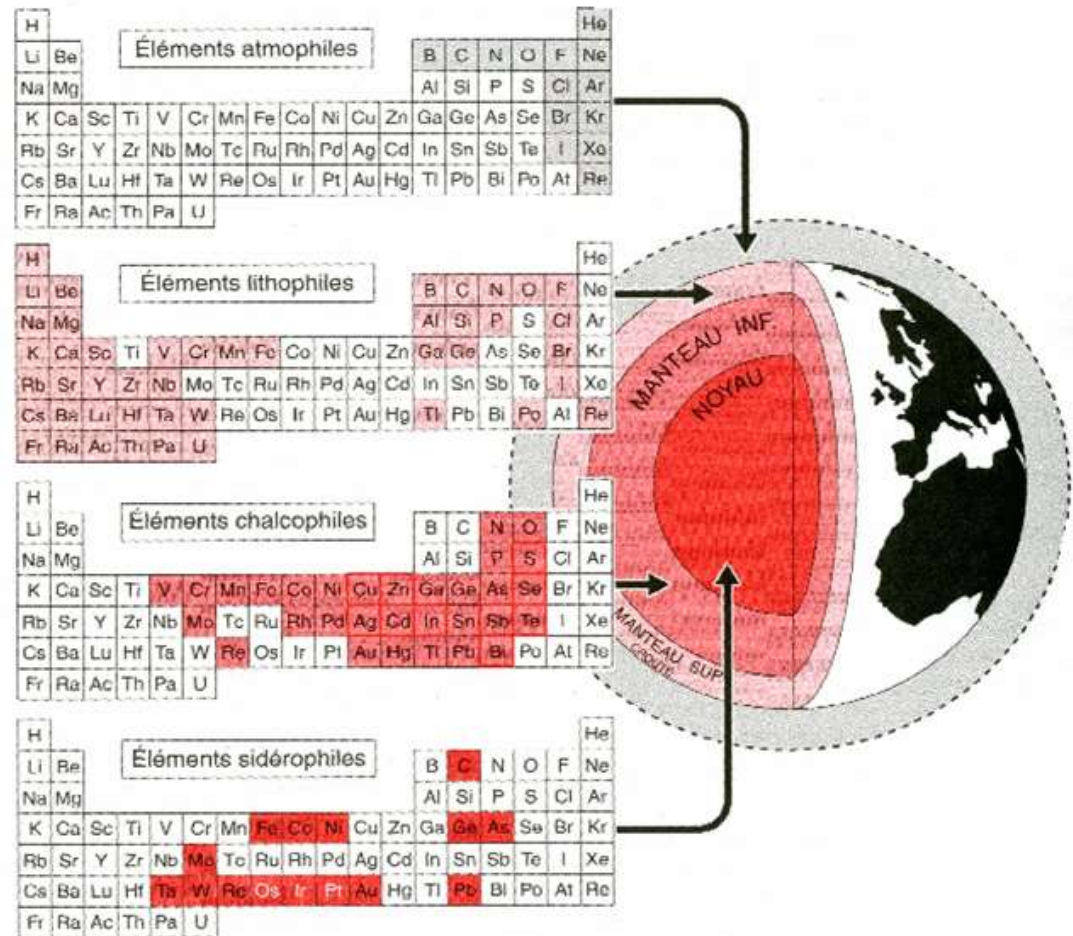
Chalkofilní prvky mají silnou afinitu k síře; tvoří s ní sulfidy. Oproti litofilním prvkům jsou jejich kationty měkčími kyselinami.

Goldschmidtova klasifikace prvků

Pomocí konceptu HSAB můžeme vysvětlit, proč se vápník vyskytuje v litosféře jako síran nebo uhličitán (HA-HB, neboť anionty kyslíkatých solí obsahují atomy kyslíku sloužící jako donoři π -elektronů), olovo jako sulfid a zlato jako tellurid anebo ryzí (elementární zlato je nejměkčí kyselinou, což je dáno velikostí, elektronovou strukturou i nulovým nábojem).

Group →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Period																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
				57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
				89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Goldschmidt classification:	Lithophile	Siderophile	Chalcophile	Atmophile	Synthetic
------------------------------------	------------	-------------	-------------	-----------	-----------



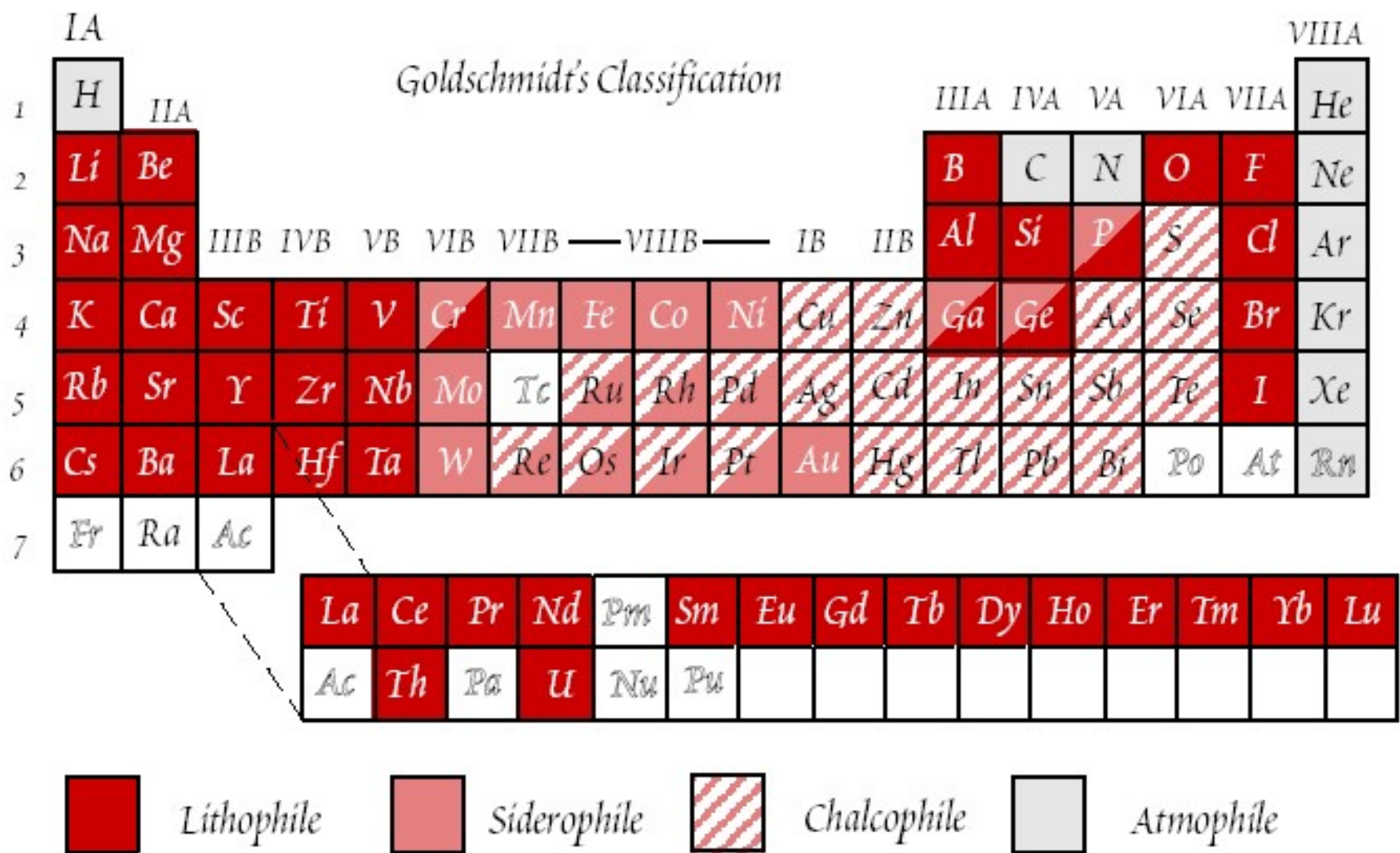


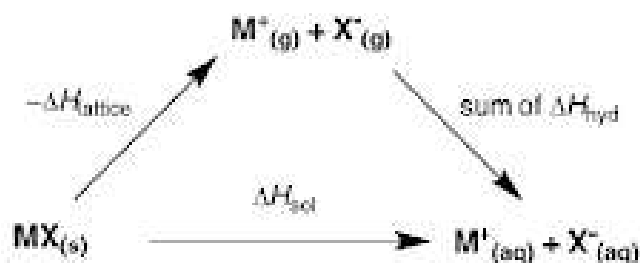
Figure 7.2. Goldschmidt's classification of the elements.

Rozpustnost iontových látek

Rozpustnost iontových sloučenin může být odhadnuta pomocí Hessova zákona z mřížkové energie (enthalpie, $\Delta H_{\text{lattice}}$) a hydratačních enthalpií kationtu a aniontu (ΔH_{hyd}).

Soli tvořené ionty velmi rozdílné velikosti mají sklon být maximálně rozpustné, zatímco soli s ionty podobné velikosti budou mít tendenci k mnohem menší rozpustnosti.

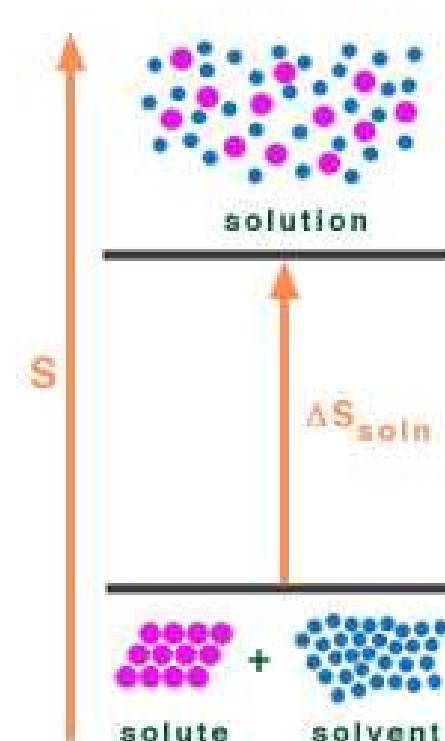
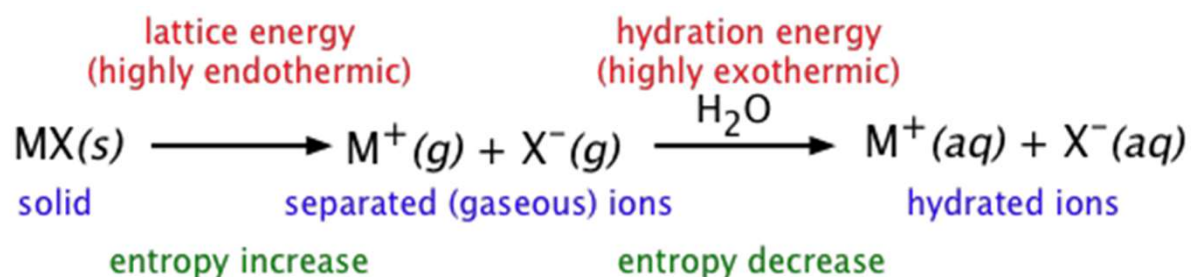
Příklad: Rozpustnost CsF a CsI. Větší hydratační enthalpie CsF (F^- je anion s menším poloměrem) indikuje, že CsF je rozpustnější než CsI, přestože CsF má větší mřížkovou enthalpii.



	$-\Delta H_{\text{lattice}}$	$\Delta H_{\text{hyd}} (\text{M}^+)$	$\Delta H_{\text{hyd}} (\text{X}^-)$	ΔH_{sol}	Solubility per 100g H_2O
CsF	740	-271	-504	-35	367 g
CsI	604	-271	-288	+45	74 g

Gibbsova energie a rozpouštění iontových solí

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



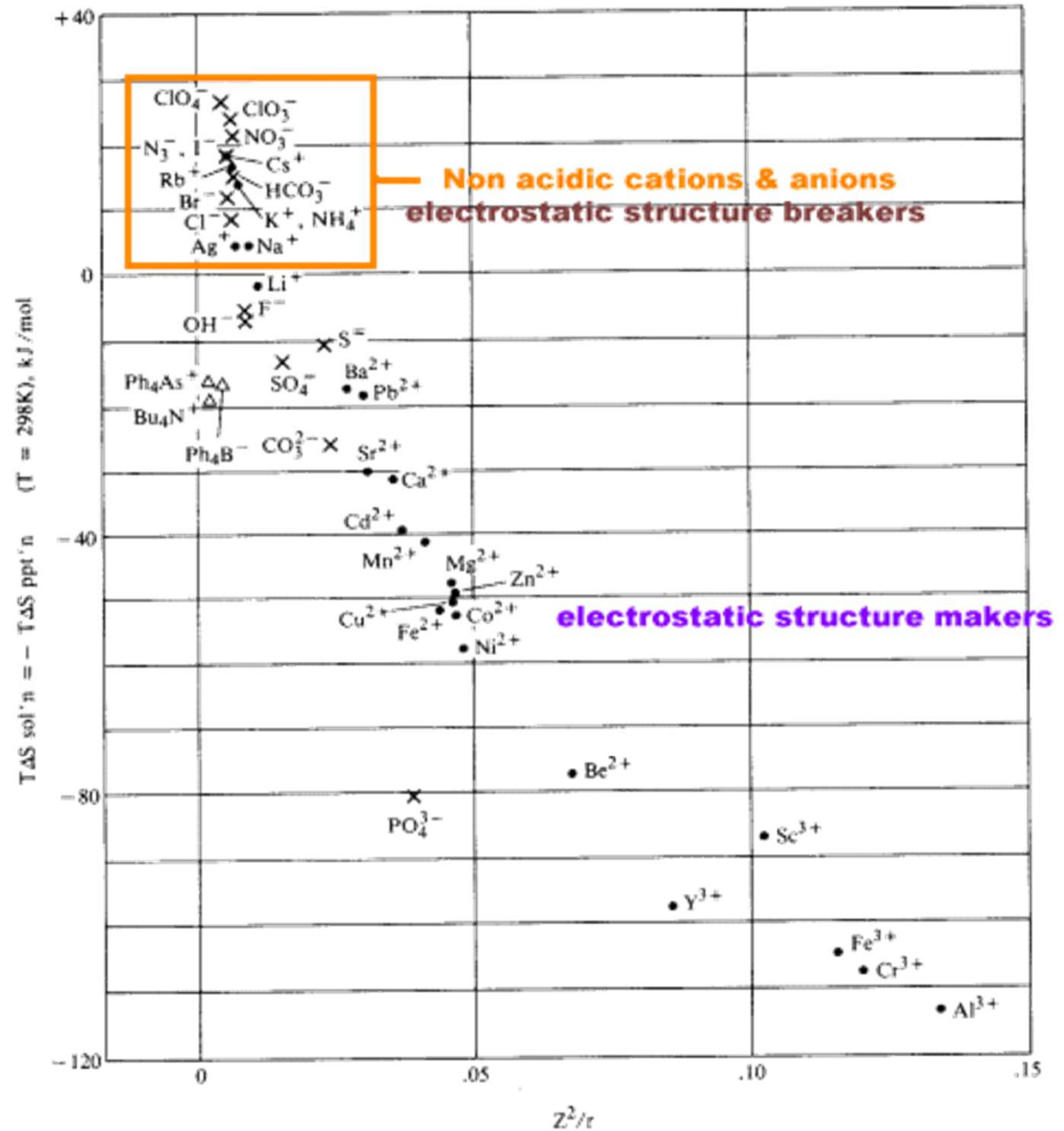
Vznik sraženin

Kombinace nestabilního kationtu a aniontu. Dochází ke spontánnímu vzniku sraženin, v důsledku nerozpustnosti výsledných sloučenin. ΔH může být kladná i záporná (exotermní i endotermní), reakce je řízena dominantním entropickým členem $-T\Delta S$.

Kombinace nestabilního kationtu a stabilního aniontu, resp. stabilního kationtu a nestabilního aniontu. Obvykle nedochází ke srážení, reakce je endotermní s neutrálním nebo mírně negativním entropickým členem $-T\Delta S$.

Kombinace stabilního kationtu a aniontu. Obvykle nedochází ke srážení, ΔH je záporné (jsou obvykle exotermní), ale bývá kompenzováno entropickým členem $-T\Delta S$ k téměř nulové ΔG . Ke srážení dochází pouze v případě výrazně záporných hodnot ΔG .

Entropický člen v rovnici pro Gibbsovu energii krystalizace závisí na poměru Z^2/r

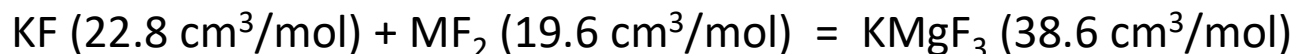


<i>Salt</i>	ΔG°	ΔH°	$-T\Delta S^\circ, 298\text{ K}$	Solubility (mol/kg H ₂ O)
Be(OH) ₂	-121	-31	-90	0.000008
Mg(OH) ₂	-63	-3	-61	0.0002
Ca(OH) ₂	-28	16	-44	0.025
Li ₂ CO ₃	-17	18	-34	0.18
MgCO ₃	-45	28	-74	0.0093
CaCO ₃	-48	10	-57	0.0002
SrCO ₃	-52	3	-56	0.00007
BaCO ₃	-47	-4	-43	0.00011
FePO ₄	-102	78	-180	slight

Reakce iontových sloučenin

1. Největší stabilita je dána nejtěsnějším uspořádáním iontů => molární objemy (Mr/hustota) produktů budou celkově menší než molární objemy výchozích látek.

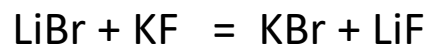
Příklad:



KMgF₃ krystaluje v perovskitové struktuře (prostorově úsporná).

2. Při podvojném rozkladu alkalických halogenidů ve vodných roztocích musí vzniknout dvojice látek, v nichž jsou navzájem vázány největší a nejmenší ionty.

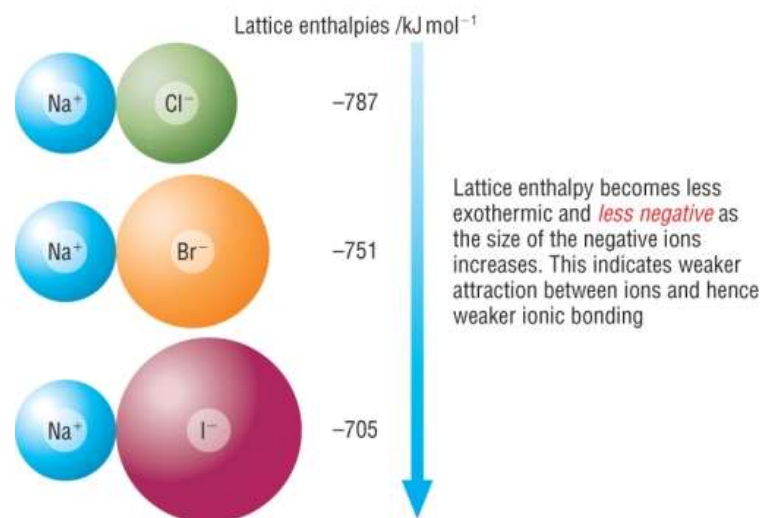
Příklad:



(souvislost s hodnotami mřížkových energií)

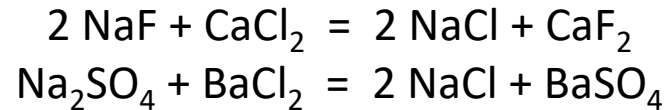
Table 20.5 Lattice enthalpies, $\Delta H_L^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$

	F	Cl	Br	I
Halides				
Li	1037	852	815	761
Na	926	787	752	705
K	821	717	689	649
Rb	789	695	668	632
Cs	750	676	654	620
Ag	969	912	900	886



3. Ze dvou iontových párů se sloučí na iontový krystal oba ionty s nejvyšším a oba s nejnižším nábojem (mezi ionty bude největší elektrostatická přitažlivost).

Příklad:



U kationtů s *vysoce obsazenými d-slupkami* (Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+}) klesá rozpustnost s *polarizovatelností koordinačního partnera* ($\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$), patrně v důsledku výrazného podílu polarizačních a disperzních sil na mřížkovou, resp. vazebnou energii.

Malou rozpustnost halogenidů a sulfidů kationtů s vysoce obsazenými d-slupkami působí disperzní síly velké u snadno polarizovatelných aniontů (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}), ale relativně malé u molekul vody odolných vůči polarizaci (viz. **sirovodíkový způsob dělení kationtů** v kvalitativní analýze).

Vliv polarizace na rozpustnost

Sulfidy

1. Kationty zakončené vnější skupinou 18 elektronů dávají se sirovoříkem nerozpustné sulfidy v kyselém prostředí (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+). Vnější slupka je zaplněna 18 elektrony také u Ga^{3+} , In^{3+} , Ge^{IV} , Sn^{IV} , Sb^{V} , As^{V} , které se rovněž srážejí sirovoříkem.

Sulfidy této skupiny jsou pro nižší hodnoty Z/r nerozpustné v sulfidu amonném, od $Z/r = 4.9$ jsou již rozpustné.

2. Kationty s neúplnou vnější elektronovou slupkou mezi 8 – 18 elektrony tvoří rovněž nerozpustné sulfidy, při menší polarizovatelnosti v neutrálním nebo alkalickém prostředí, při větší polarizovatelnosti objemnějších elektronových obalů i z kyselého prostředí.

3. Kationty s vnější slupkou 2 nebo 8 elektronů nedávají nerozpustné sulfidy ani v kyselém, ani v zásaditém prostředí (Li^+ , Be^{2+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Zr^{4+}).

Hydroxidy

Při $Z/r \geq 2,5$ ionty tvoří nerozpustné hydroxidy (La^{2+} , Ce^{3+} , Mg^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Al^{3+} , Be^{2+} , Ti^{4+}).

Uhličitany

Ionty zakončené skupinou 2 nebo 8 elektronů tvoří rozpustné sloučeniny při $Z/r = 0.6 - 1.3$ (Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+).

Při $Z/r \geq 1,3$ tvoří nerozpustné uhličitany (Ra^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}).

Vliv polarizace na rozpustnost

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Ag ⁺	rozpustný	1.7 x 10 ⁻¹⁰	4.1 x 10 ⁻¹³	1.5 x 10 ⁻¹⁶
Tl ⁺	rozpustný	1.86 x 10 ⁻⁴	3.71 x 10 ⁻⁶	5.54 x 10 ⁻⁸
Hg ₂ ²⁺	3.10 x 10 ⁻⁶	1.43 x 10 ⁻¹⁸	6.40 x 10 ⁻²³	5.2 x 10 ⁻²⁹
Hg ²⁺	-	rozpustný	6.2 x 10 ⁻²⁰	2.9 x 10 ⁻²⁹
Pb ²⁺	3.3 x 10 ⁻⁸	6.60 x 10 ⁻⁶	8.9 x 10 ⁻⁶	9.8 x 10 ⁻⁹
Mg ²⁺	5.16 x 10 ⁻¹¹	rozpustný	rozpustný	rozpustný
Ca ²⁺	3.45 x 10 ⁻¹¹	rozpustný	rozpustný	rozpustný

	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
OH ⁻	6.92 x 10 ⁻²²	5.61 x 10 ⁻¹²	5.02 x 10 ⁻⁶	rozpustný	rozpustný
F ⁻	rozpustný	5.16 x 10 ⁻¹¹	3.45 x 10 ⁻¹¹	4.33 x 10 ⁻⁹	1.84 x 10 ⁻⁷
CO ₃ ²⁻		6.82 x 10 ⁻⁶	3.36 x 10 ⁻⁹	5.60 x 10 ⁻¹⁰	2.58 x 10 ⁻⁹
SO ₄ ²⁻		rozpustný	4.93 x 10 ⁻⁵	3.44 x 10 ⁻⁷	1.08 x 10 ⁻¹⁰

Solubility Table Common Ionic Compounds

	Group 1				Group 2			Transition Metals					
	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺
F ⁻	sol	sol	sol	sol	insol	insol	sl sol	sol	sl sol	sol	sol	sol	insol
Cl ⁻	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	insol	sol	sol
Br ⁻	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	insol	sol	sl sol
I ⁻	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol			insol	sol	insol
OH ⁻	sol	sol	sol	sol	insol	sl sol	sol	insol	insol	insol		insol	insol
S ²⁻	sol	sol	sol	sol		sl sol	sol		insol	insol	insol	insol	insol
SO ₄ ²⁻	sol	sol	sol	sol	sol	sl sol	insol	sol	sol	sol	sl sol	sol	insol
CO ₃ ²⁻	sol	sol	sol	sol	insol	insol	insol			sl sol	insol	insol	insol
NO ₃ ⁻	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol
PO ₄ ³⁻	sol	insol	sol	sol	insol	insol	insol	insol	insol	insol	insol	insol	insol
CrO ₄ ²⁻	sol	sol	sol	sol	sol	sol	insol		insol	insol	insol	insol	insol
CH ₃ CO ₂ ⁻	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sol	sl sol	sol	sol	sol	sol	sol

sol — soluble >1g/100 mL

sl sol — slightly soluble (0.1 to 1) g/100 mL

insol — insoluble <0.1g/100 mL

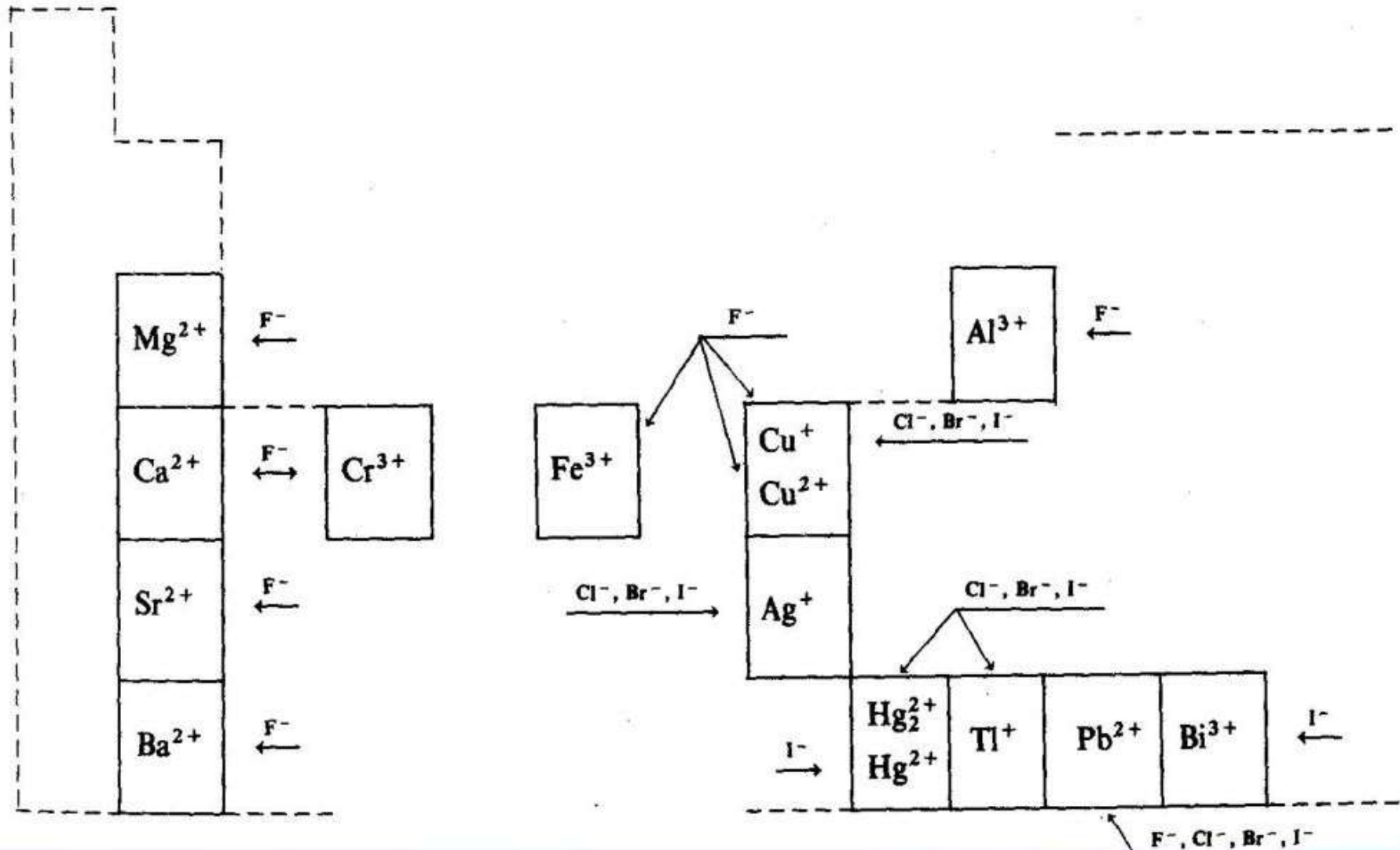
(blank) — not enough solubility data
available to be determined

FLINN
SCIENTIFIC

"Your Safer Source for Science"

© 2016 Flinn Scientific, Inc. All Rights Reserved.
AP6901

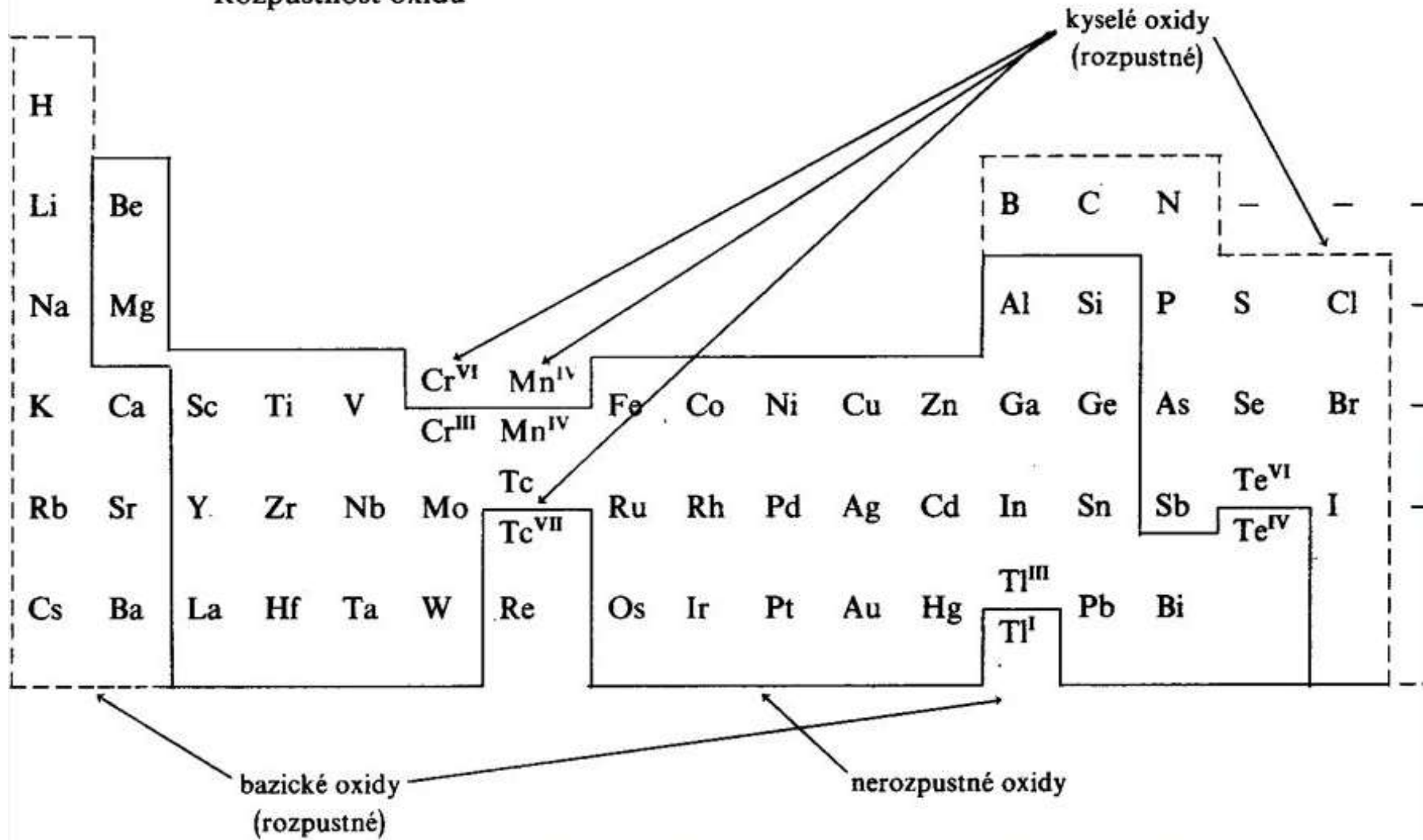
Rozpustnost halogenidů



Rozpustnost sulfidů

H																				
Li	Be																			(NH ₄ ⁺)
Na	Mg											Al								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi						
rozpustné												nerozpustné								

Rozpustnost oxidů



Rozpustnost hydroxidů

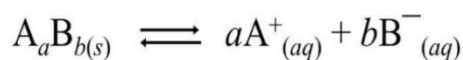
H														
Li	Be													
Na	Mg											Al		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

rozpustné
kyslíkaté
kyseliny

rozpustné
hydroxidy

nerozpustné
hydroxidy

Součin rozpustnosti



$$K_c = \frac{[A^+]^a [B^-]^b}{[A_a B_b]}$$

$$K_{sp} = [A^+]^a [B^-]^b$$



Table 5-7

Solubility-Product Constants, K_{sp} , at 25 °C

Fluorides		Chromates (cont.)		Hydroxides (cont.)	
BaF ₂	2.4×10^{-6}	Ag ₂ CrO ₄	1.9×10^{-12}	Ni(OH) ₂	1.6×10^{-16}
MgF ₂	8×10^{-8}	PbCrO ₄	2×10^{-16}	Zn(OH) ₂	4.5×10^{-17}
PbF ₂	4×10^{-8}			Cu(OH) ₂	1.6×10^{-19}
SrF ₂	7.9×10^{-10}	Carbonates		Hg(OH) ₂	3×10^{-26}
CaF ₂	3.9×10^{-11}	NiCO ₃	1.4×10^{-7}	Sn(OH) ₂	3×10^{-27}
Chlorides		CaCO ₃	4.7×10^{-9}	Cr(OH) ₃	6.7×10^{-31}
PbCl ₂	1.6×10^{-5}	BaCO ₃	1.6×10^{-9}	Al(OH) ₃	5×10^{-33}
AgCl	1.7×10^{-10}	SrCO ₃	7×10^{-10}	Fe(OH) ₃	6×10^{-38}
Hg ₂ Cl ₂ ^a	1.1×10^{-18}	CuCO ₃	2.5×10^{-10}	Co(OH) ₃	2.5×10^{-43}
Bromides		ZnCO ₃	2×10^{-10}	Sulfides	
PbBr ₂	4.6×10^{-6}	MnCO ₃	8.8×10^{-11}	MnS	7×10^{-16}
AgBr	5.0×10^{-13}	FeCO ₃	2.1×10^{-11}	FeS	4×10^{-19}
Hg ₂ Br ₂ ^a	1.3×10^{-22}	Ag ₂ CO ₃	8.2×10^{-12}	NiS	3×10^{-21}
Iodides		CdCO ₃	5.2×10^{-12}	CoS	5×10^{-22}
PbI ₂	8.3×10^{-9}	PbCO ₃	1.5×10^{-15}	ZnS	2.5×10^{-22}
AgI	8.5×10^{-17}	MgCO ₃	1×10^{-15}	SnS	1×10^{-26}
Hg ₂ I ₂ ^a	4.5×10^{-29}	Hg ₂ CO ₃ ^a	9.0×10^{-15}	CdS	1.0×10^{-28}
Sulfates		Hydroxides		PbS	7×10^{-29}
CaSO ₄	2.4×10^{-5}	Ba(OH) ₂	5.0×10^{-3}	CuS	8×10^{-37}
Ag ₂ SO ₄	1.2×10^{-5}	Sr(OH) ₂	3.2×10^{-4}	Ag ₂ S	5.5×10^{-51}
SrSO ₄	7.6×10^{-7}	Ca(OH) ₂	1.3×10^{-6}	HgS	1.6×10^{-54}
PbSO ₄	1.3×10^{-8}	AgOH	2.0×10^{-8}	Bi ₂ S ₃	1.6×10^{-72}
BaSO ₄	1.5×10^{-9}	Mg(OH) ₂	8.9×10^{-12}	Phosphates	
Chromates		Mn(OH) ₂	2×10^{-13}	Ag ₃ PO ₄	1.8×10^{-18}
SrCrO ₄	3.6×10^{-6}	Cd(OH) ₂	2.0×10^{-14}	Sr ₃ (PO ₄) ₂	1×10^{-31}
Hg ₂ CrO ₄ ^a	2×10^{-9}	Pb(OH) ₂	4.2×10^{-15}	Ca ₃ (PO ₄) ₂	1.3×10^{-32}
BaCrO ₄	8.5×10^{-11}	Fe(OH) ₂	1.8×10^{-15}	Ba ₃ (PO ₄) ₂	6×10^{-39}
		Co(OH) ₂	2.5×10^{-16}	Pb ₃ (PO ₄) ₂	1×10^{-54}

^aAs Hg₂²⁺ ion. $K_{sp} = [Hg_2^{2+}][X^-]^2$

Rozpustnost a HSAB

Rozpustnost ve vodě

Voda rozpouští látky, které disponují alespoň jednou "tvrdou" částí. Sloučenina vznikající kombinací soft acid-soft base je málo rozpustná v polárních rozpouštědlech jako voda.

Sulfid olovnatý není rozpustný ve vodě (sulfidový anion je měkčí zásadou než oxidový anion; olovnatý kation je měkkou Lewisovou kyselinou).

Sulfid sodný ale rozpustný ve vodě je, protože sodný kation je tvrdou Lewisovou kyselinou, kterou voda dobře solvatuje.

Jodid stříbrný je nerozpustný ve vodě díky kombinaci soft acid, Ag^+ and soft base, I^- .

Jodid lithný je výsledek kombinace Li^+ (hard acid) a I^- (soft base) a tedy rozpustný ve vodě.

Hydratace iontů a standardní elektrodový potenciál

Ionizační energie a **elektronová afinita** se týkají vzniku iontů z izolovaných atomů v plynném stavu.

Vznik iontů v roztoku zahrnuje:

1. Atomizace: standardní stav \rightarrow volný atom (g)
2. Ionizace: volný atom (g) \rightarrow volný ion (g)
3. Hydratace: volný ion (g) \rightarrow hydratovaný ion(aq)

Pokud je tento proces sledován

za standardních podmínek (25 °C, 101,325 kPa),

předpokládá se, že je prvek ve styku s roztokem svých iontů o koncentraci 1 mol/l měří se srovnáním vůči vodíkovému systému

nazývá se sledovaná veličina **standardním elektrodovým potenciálem** (E), nebo také redoxpotenciálem.

Vztah mezi standardním elektrodovým potenciálem a Gibbsovou energií:

$$\Delta G = -|z|.F.E$$

z je počet elektronů zúčastněných v oxidačně-redukčním procesu



F je Faradayova konstanta (96487 C/mol)

Redoxní potenciál (oxidačně-redukční potenciál, redox potenciál) = míra schopnosti redoxního systému převést jednoho z reakčních partnerů do oxidovaného stavu. Vyjadřuje redukční stav systému v milivoltech (napětí mezi standardní vodíkovou elektrodou a příslušným oxidačně-redukčním přechodem)

Čím více má činidlo $E > 0$, tím větším je oxidačním činidlem, čím má $E < 0$, tím je silnějším redukčním činidlem.

Čím má kov zápornější hodnotu redoxního potenciálu, tím má větší schopnost uvolňovat elektrony.

TABLE 17.1 Standard Reduction Potentials at 25 °C

	Reduction Half-Reaction	E° (V)		
Stronger oxidizing agent 	$F_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 F^-(aq)$	2.87	Weaker reducing agent 	
	$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78		
	$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^- \longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51		
	$Cl_2(g) + 2 e^- \longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36		
	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33		
	$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^- \longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23		
	$Br_2(aq) + 2 e^- \longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09		
	$Ag^+(aq) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80		
	$Fe^{3+}(aq) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77		
	$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70		
	$I_2(s) + 2 e^- \longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54		
	$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^- \longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40		
	$Cu^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.34		
	$Sn^{4+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15		
	<hr/>			
		$2 H^+(aq) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g)$		0
	<hr/>			
	$Pb^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Pb(s)$	- 0.13		
	$Ni^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Ni(s)$	- 0.26		
	$Cd^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Cd(s)$	- 0.40		
	$Fe^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Fe(s)$	- 0.45		
	$Zn^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Zn(s)$	- 0.76		
	$2 H_2O(l) + 2 e^- \longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	- 0.83		
	$Al^{3+}(aq) + 3 e^- \longrightarrow Al(s)$	- 1.66		
	$Mg^{2+}(aq) + 2 e^- \longrightarrow Mg(s)$	- 2.37		
	$Na^+(aq) + e^- \longrightarrow Na(s)$	- 2.71		
	$Li^+(aq) + e^- \longrightarrow Li(s)$	- 3.04		
Weaker oxidizing agent			Stronger reducing agent	

Periodic Table of the Elements

Groups →

Periods ↓

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
2 3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4 19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5 37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6 55 Cs	56 Ba	57 *La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7 87 Fr	88 Ra	89 +Ac	104 Rf	105 Ha	106	107	108	109	110								

Alkali Metals

Alkali Earth Metals

Transition Metals

Rare Earth Metals

Other Metals

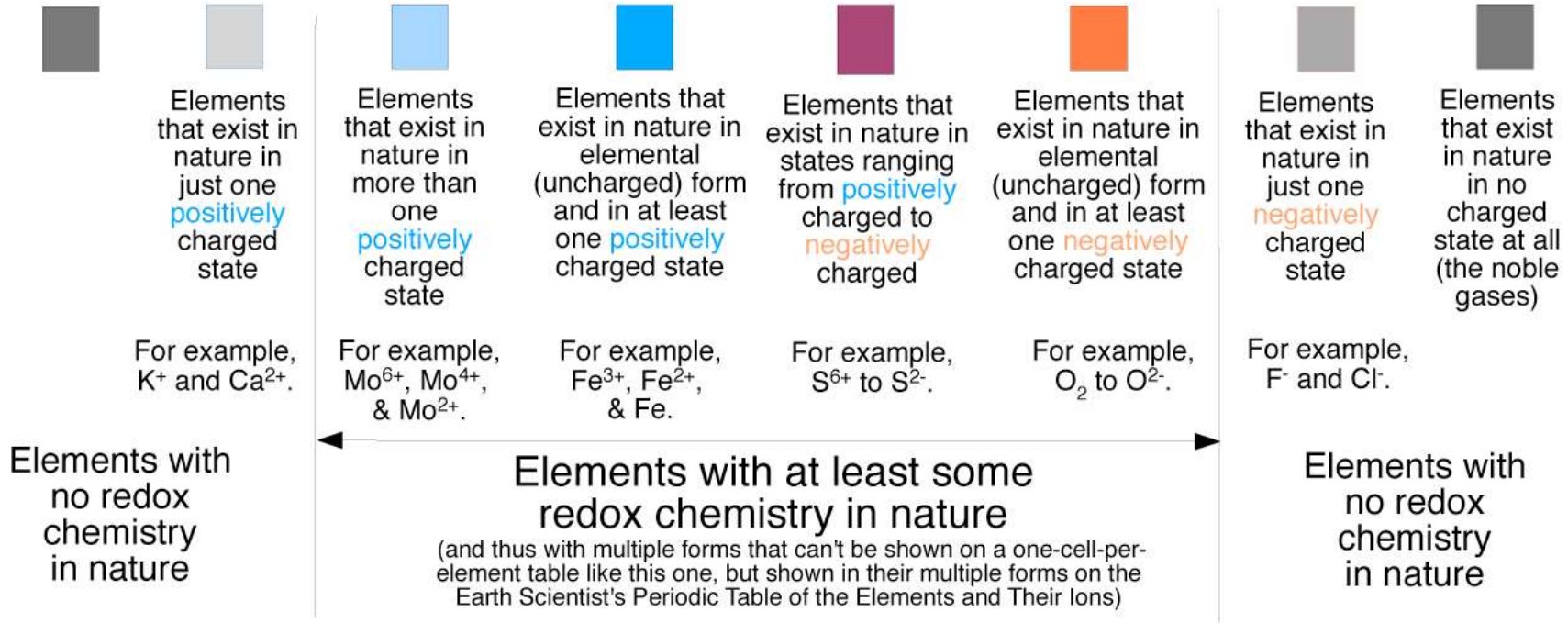
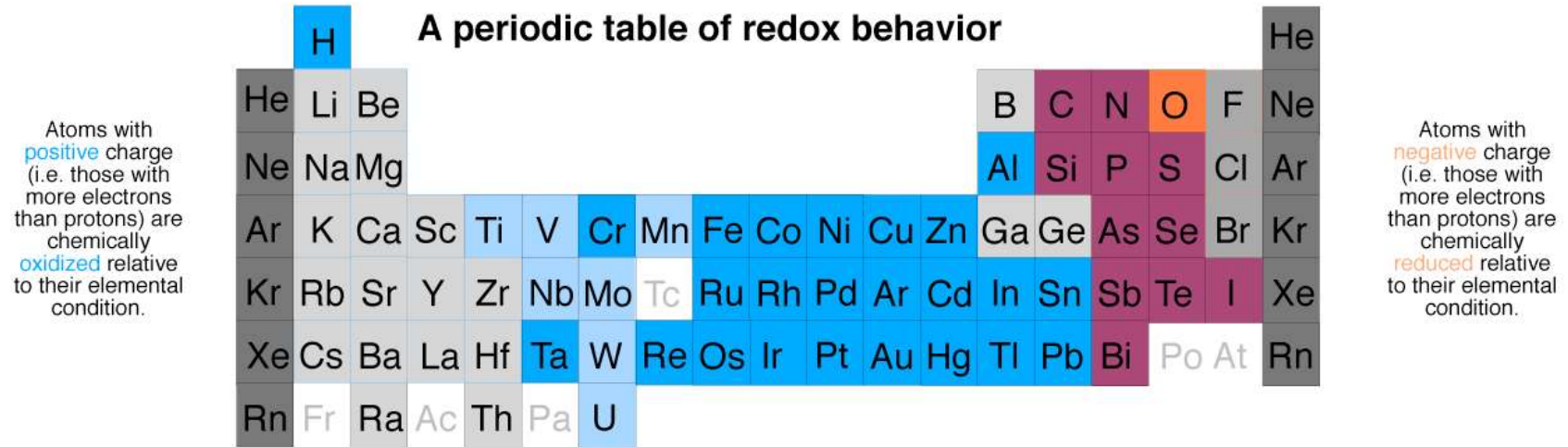
Non Metals

Halogens

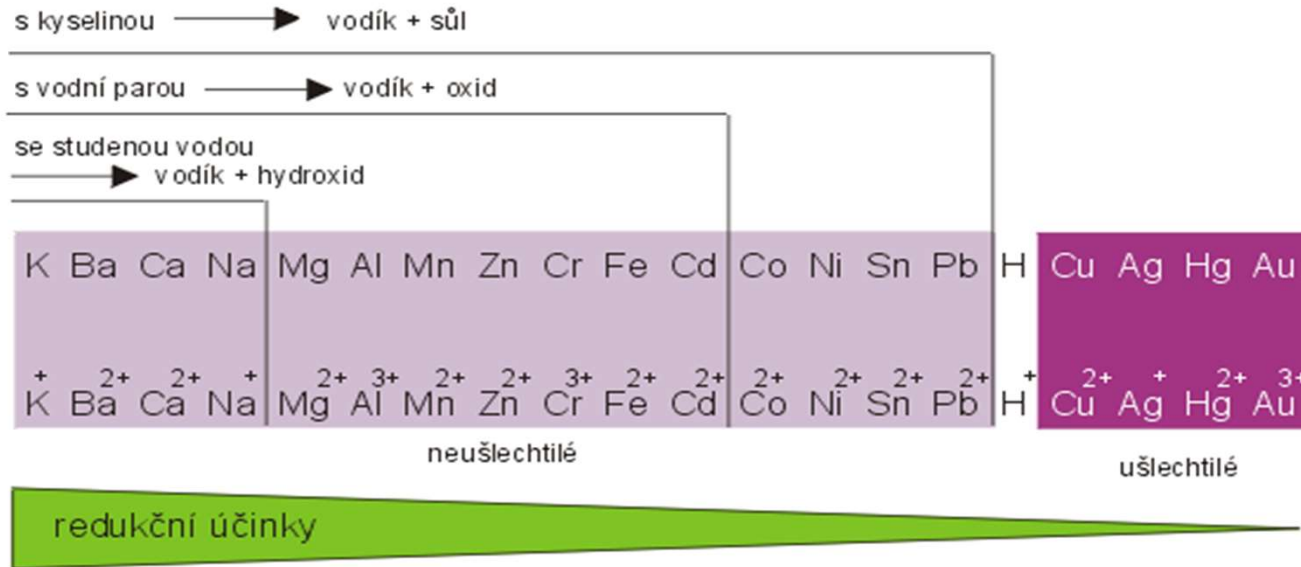
Noble Gases

Electron Surplus ← **Reducing Elements** → **Oxidizing Elements** → Electron Deficit

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	Lanthanides
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	Actinides



Elektrochemická řada napětí



Lithium and magnesium are particularly strong reductants, compared to other metals: (nickel and copper, for example)

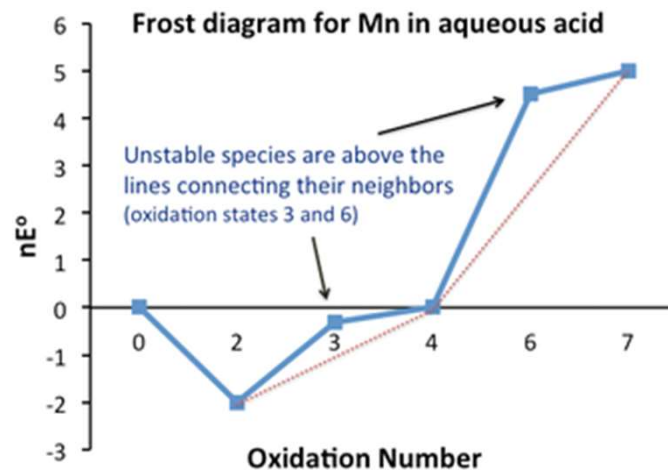
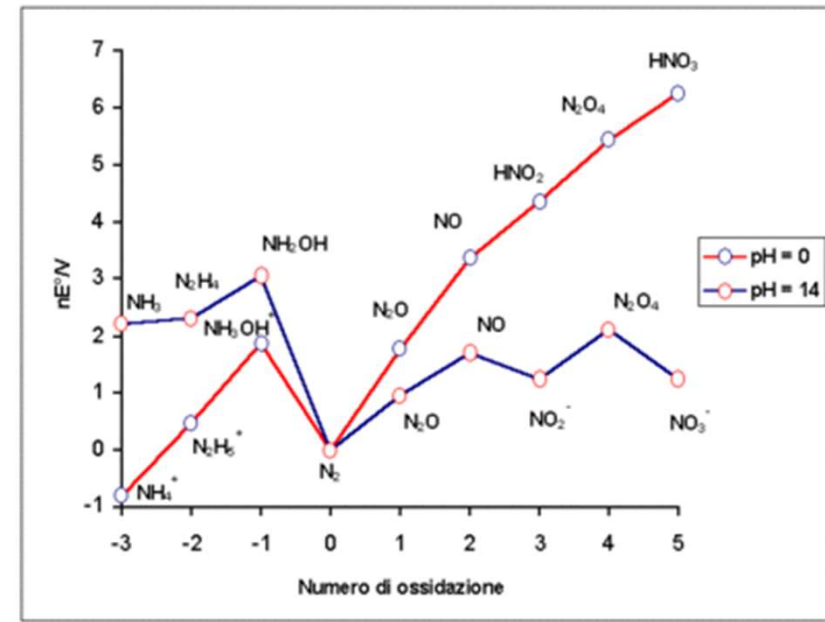


Selected Oxidation potentials for various metals:

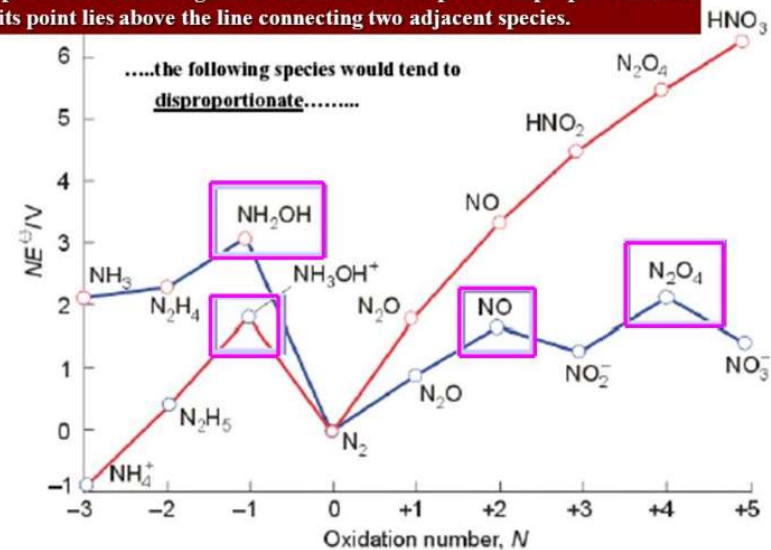
Stronger reducing agent	↓	↑	Weaker oxidizing agent
Li (s)	→	Li ⁺ + e	3.04 V
Na (s)	→	Na ⁺ + e	2.71 V
Mg (s)	→	Mg ²⁺ + 2 e	2.36 V
Al (s)	→	Al ³⁺ + 3 e	1.66 V
Zn (s)	→	Zn ²⁺ + 2 e	0.76 V
Fe (s)	→	Fe ²⁺ + 2e	0.45 V
Ni (s)	→	Ni ²⁺ + 2 e	0.26 V
↓ Weaker reducing agent			↑ Stronger oxidizing agent
Cu (s)	→	Cu ²⁺ + 2e	-0.34 V

Frostův diagram

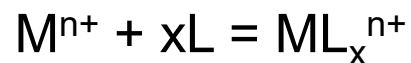
Tendence dvou látek k **synproporcionaci** či **disproporcionaci** lze vyjádřit Frostovým diagramem oxidačních čísel; pokud je u látek hodnota $\Delta G/F$ níže než čára spojující příslušná oxidační čísla na obou stranách, pak tyto látky, jsou-li společně přítomny v roztoku, podléhají synproporcionaci.



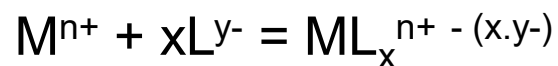
A species in a Frost diagram is unstable with respect to disproportionation if its point lies above the line connecting two adjacent species.



KOORDINAČNÍ SLOUČENINY

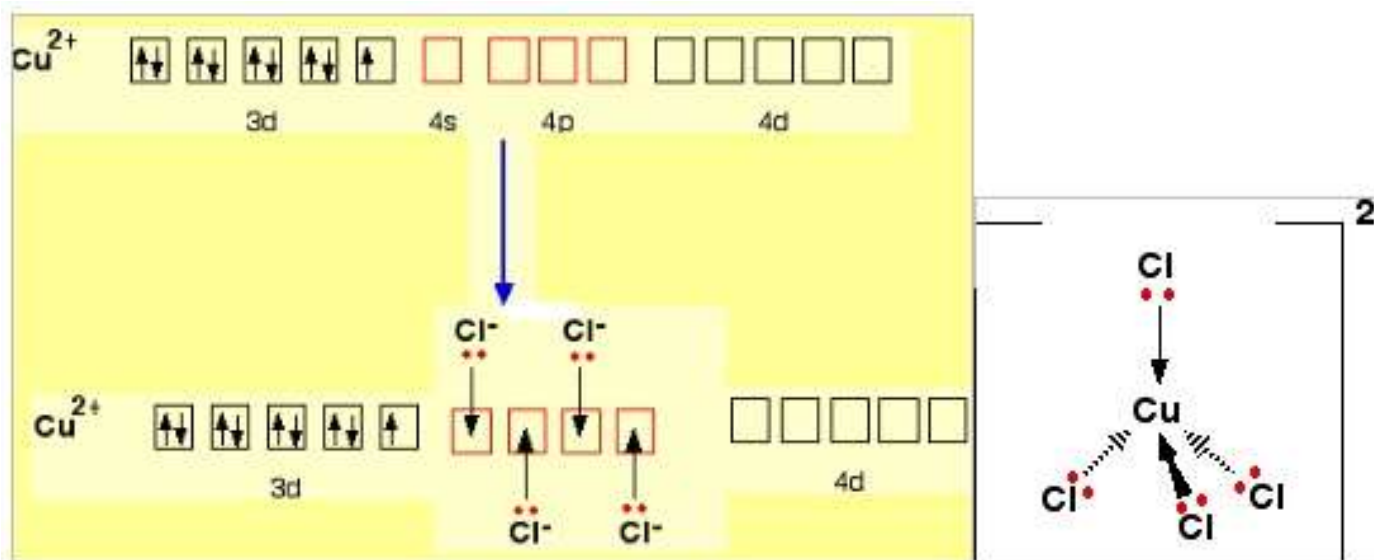


(M = centrální atom, L= neutrální ligand)



(L= aniontový ligand)

Koordinační číslo - počet atomů ligandů přímo vázaných na centrální atom v jeho koordinační sféře prostřednictvím tzv. **donorového atomu** (většinou C, P, N, O, S nebo halogen)

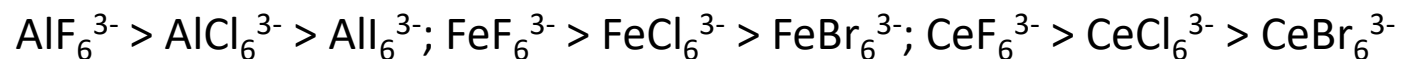


Stabilita komplexů

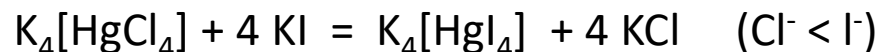
1. Nejvýše nabité kationty vážou přednostně nejmenší anionty. Např.:



2. Při vzniku iontových komplexů mohou hrát významnou roli elektrostatické síly, což vysvětluje z **řady stability**: s rostoucí velikostí iontů (a tím pádem i vzdáleností iontů) vznikají méně stabilní komplexní ionty. To platí zejména tehdy, má-li centrální kation konfiguraci vzácného plynu nebo vysoký náboj.



3. Četné výjimky z tohoto pravidla indikují zapojení také jiných než čistě elektrostatických interakcí. Např.



4. Stabilita komplexů se zvyšuje u ligandů obsazujících několik koordinačních míst najednou (tzv. cheláty)

5. Komplexy některých iontů (Cr^{3+} , Co^{3+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Ni^{2+}) velmi neochotně mění ligandy. Tyto ionty mají nezaplněné d-slupky.

d^3 : Cr^{3+} ,

d^6 : Co^{3+} , Pt^{4+}

d^8 : Ni^{2+} , Pt^{2+}

U nezaplněné d-slupky vzniká nepříznivé rozložení náboje pro přisun dalšího ligandu, který má nahradit jeden z původních.

Klasifikace koordinačních sloučenin:

podle koordinačního čísla centrálního atomu:

koord. č. 2 (zřídka) - lineární $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$

koord. č. 3 (zřídka) - trojúhelník $[\text{HgI}_3]^-$

koord. č. 4 (často) - tetraedr $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$

- čtverec $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

koord. č. 5 (zřídka) - trojboká pyramida nebo

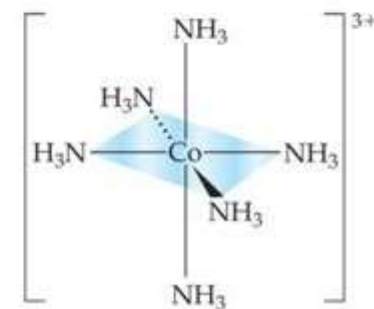
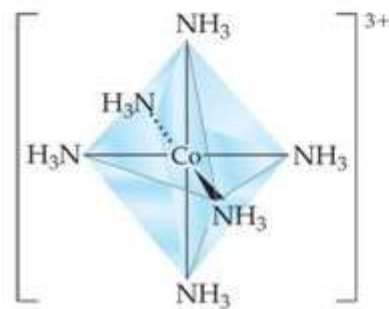
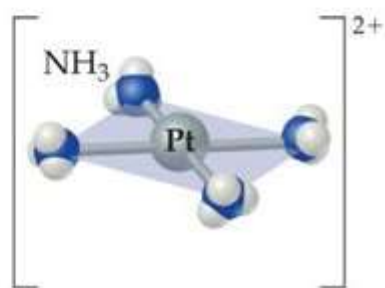
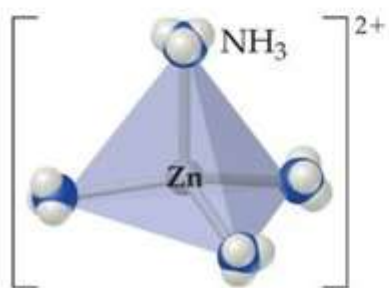
čtvercová pyramida $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

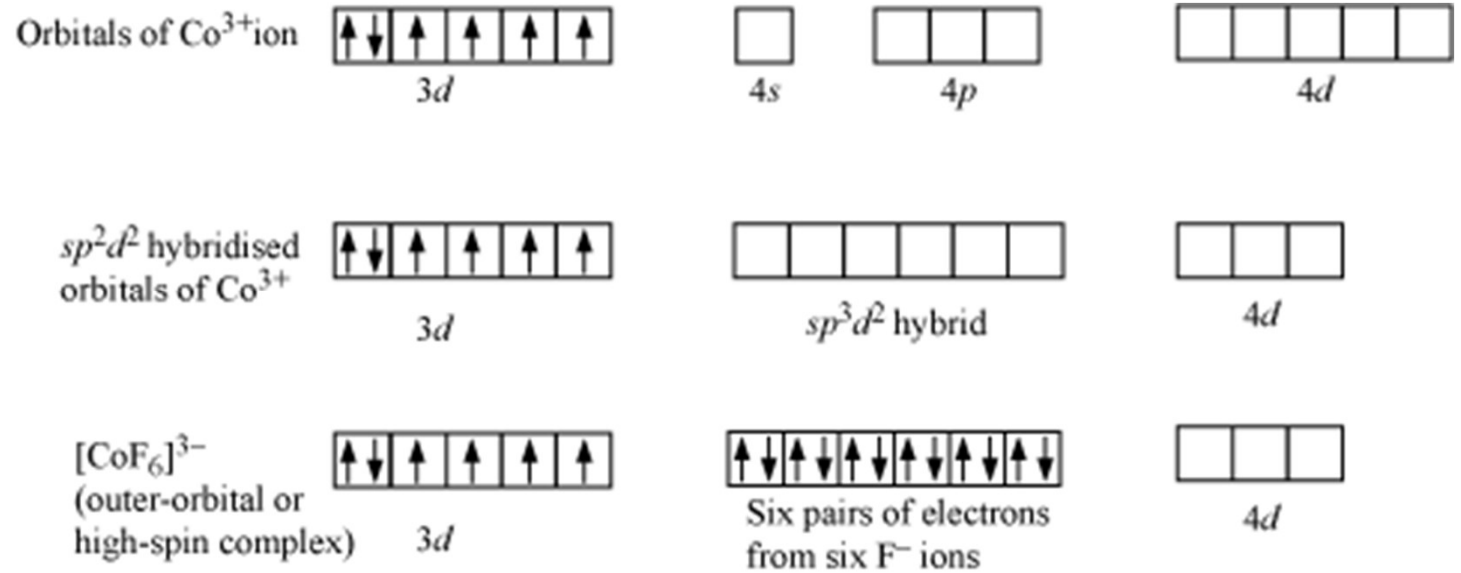
koord. č. 6 (nejčastější) - oktaedr $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

koord. č. 7 (zřídka) - pentagonál. bipyramida $[\text{ZrF}_7]^{2-}$

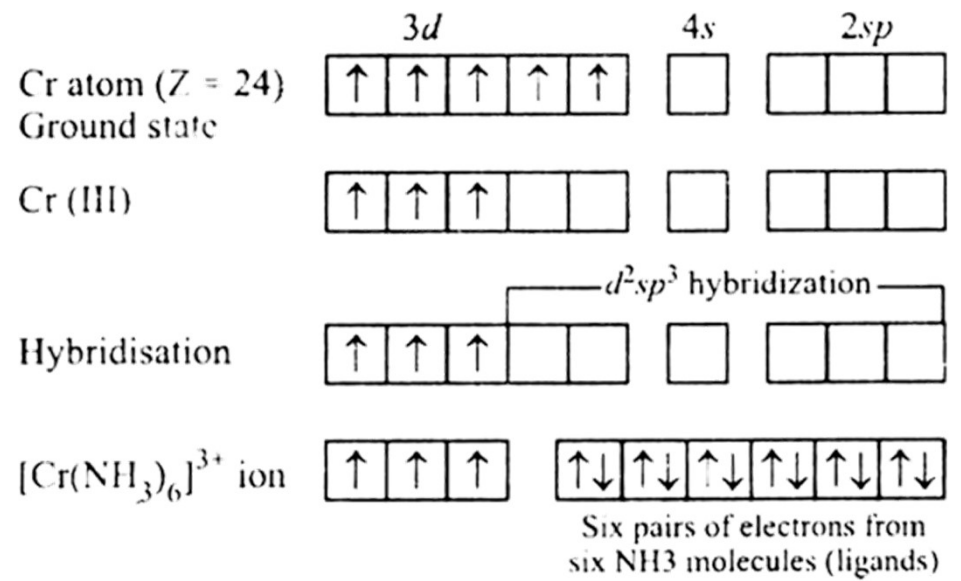
Teorie hybridizace

Coordination number	Shape	Hybridization	Examples
2	Linear	sp	$[\text{CuCl}_2]^-$
4	Tetrahedral	sp^3	$[\text{CuCl}_4]^-$
4	Square planar	dsp^2	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
6	Octahedral	sp^3d^2	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

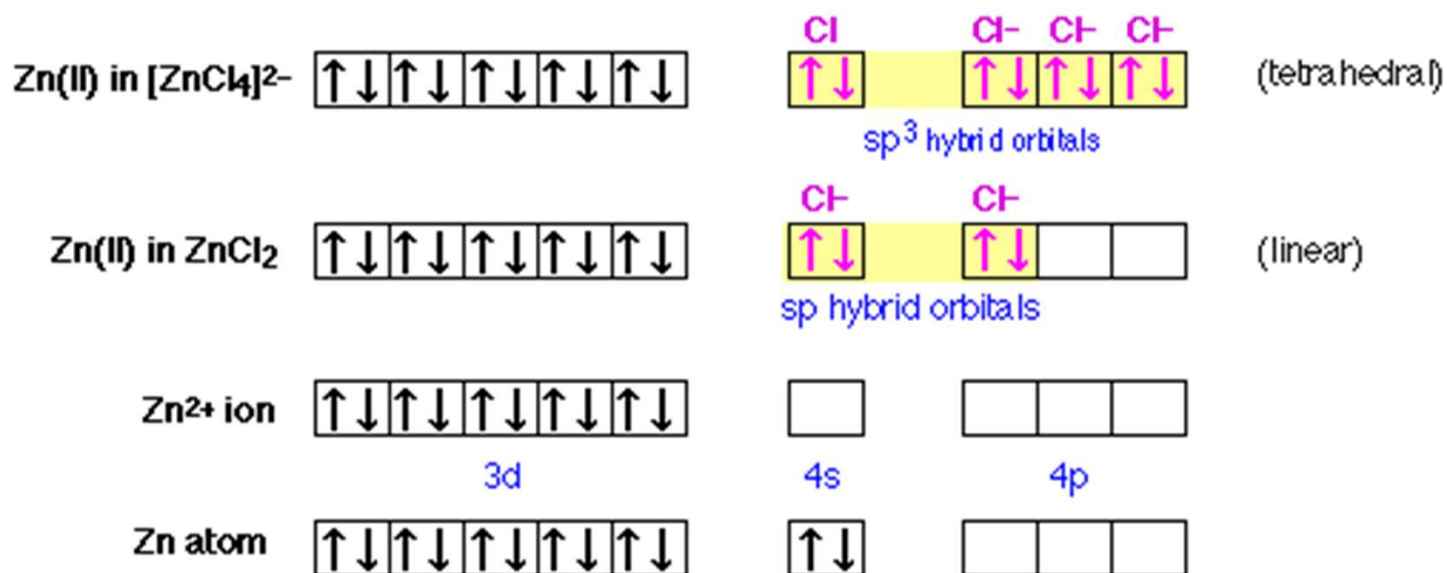




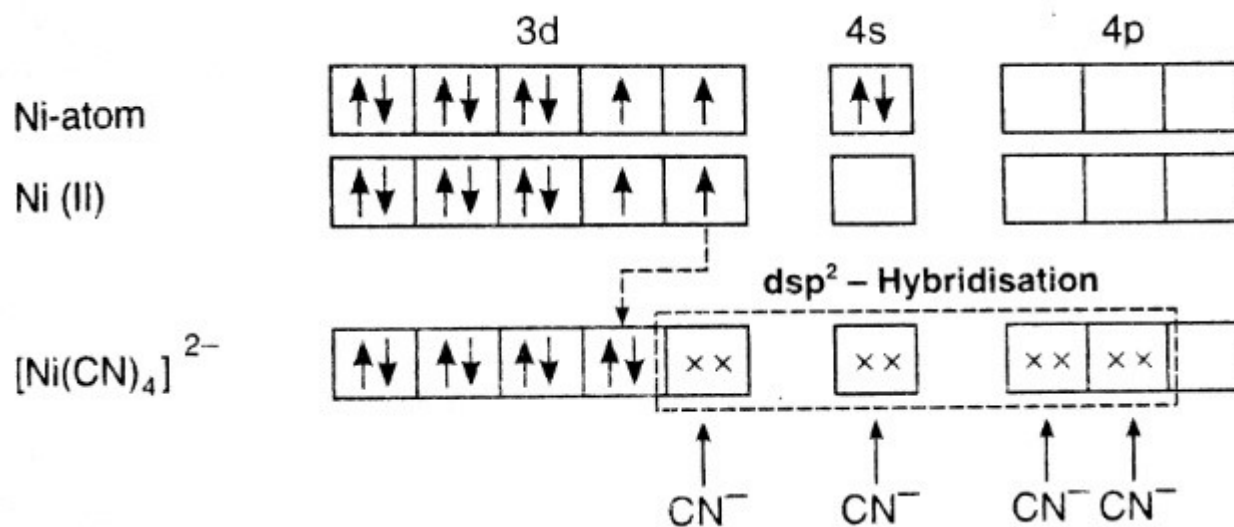
d^2sp^3



sp³



dsp²



Teorie krystalového a teorie ligandového pole

Teorie krystalového pole uvažuje pouze elektrostatické interakce, teorie ligandového pole je zobecněním předchozí teorie, zahrnuje i jiné typy interakcí.

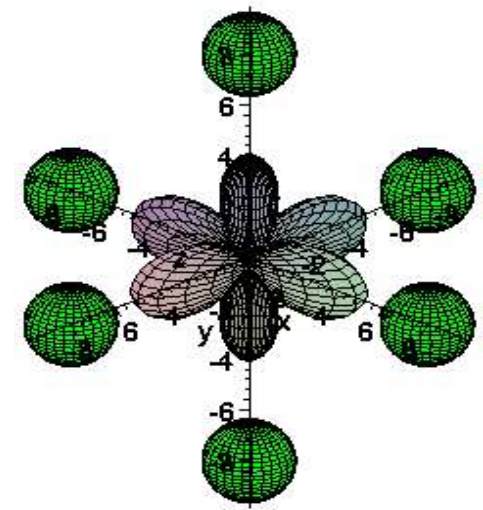
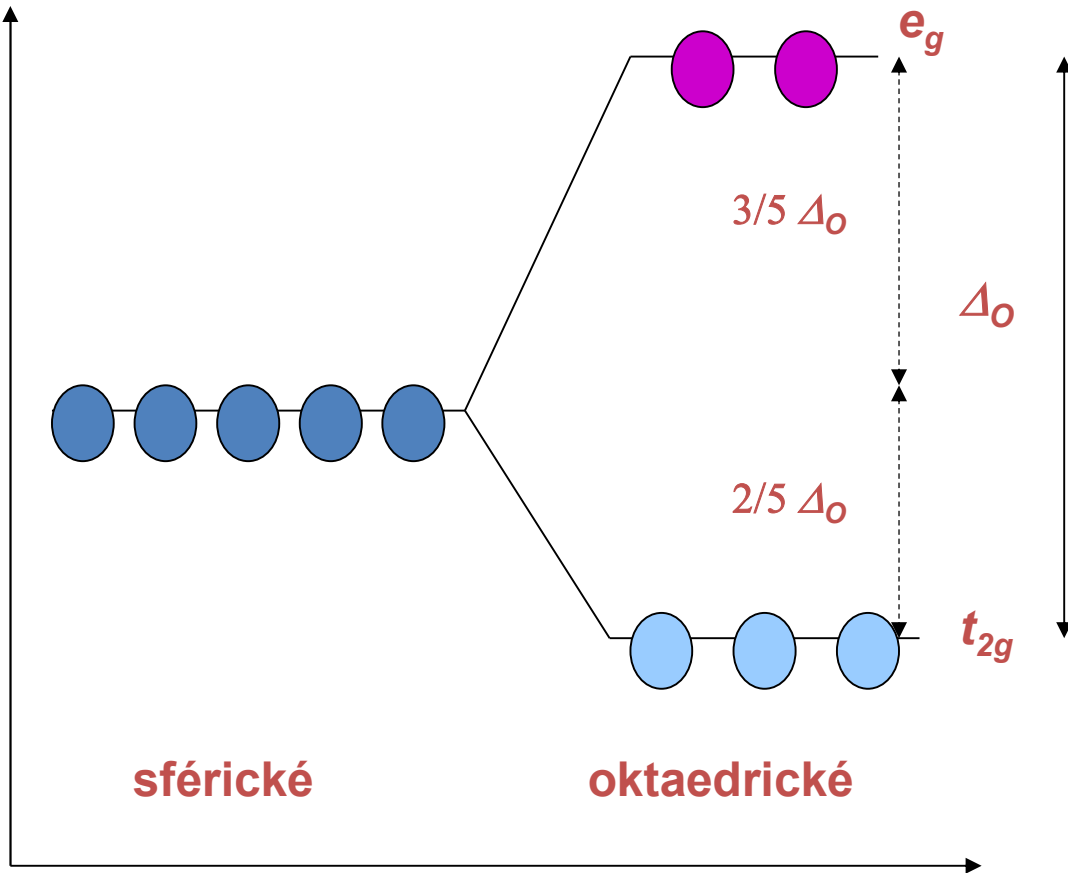
- vysvětlují elektronovou konfiguraci (a s tím související vlastnosti komplexu) centrálního atomu o dané symetrii obklopujících ligandů

Nejčastější je **oktaedrická symetrie** \Rightarrow

centrální atom je obklopen 6 ligandy, elektrony na orbitech $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} jsou lokalizovány v bezprostřední blízkosti záporných nábojů ligandů, zatím co elektrony na zbývajících d-orbitalech jsou ovlivněny ligandy méně. Soubor 5 původně degenerovaných d-orbitalů se elektronovou repulzí energeticky štěpí na 2 podhladiny:

$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ a d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}

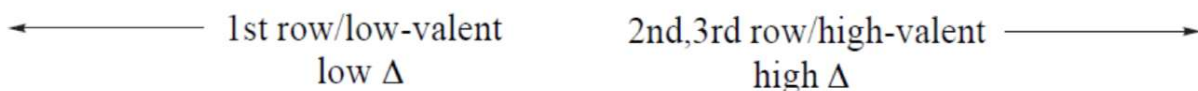
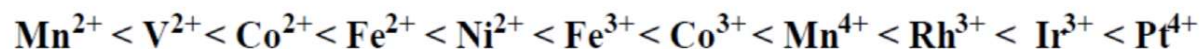
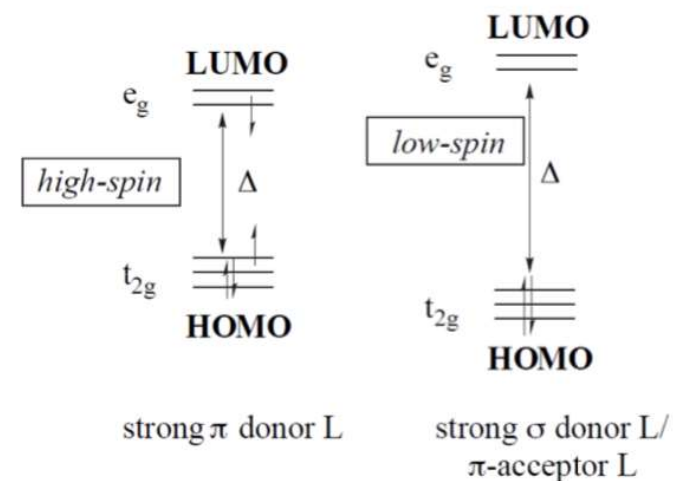
Energetický rozdíl mezi těmito podhladiny se nazývá **síla ligandového pole**, označuje se **D** a udává se v cm^{-1} .



Velikost Δ závisí:

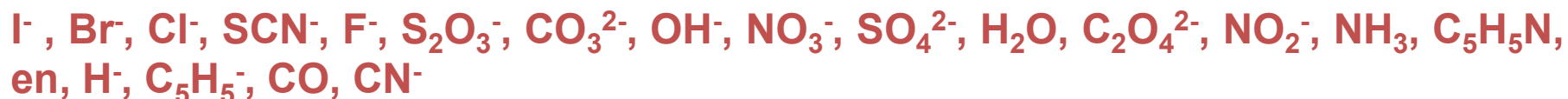
I) na povaze centrálního atomu

- s oxidačním číslem Δ roste
- s hlavním kvantovým číslem Δ roste



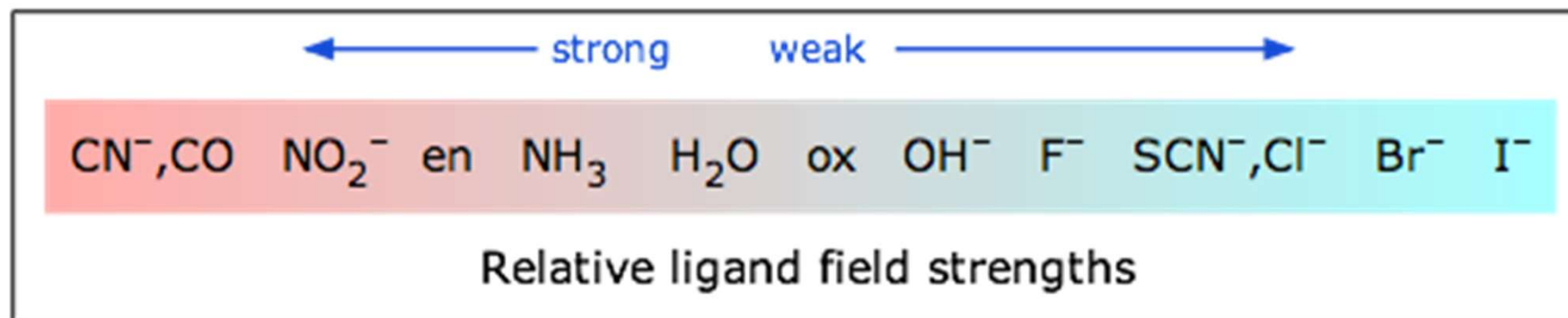
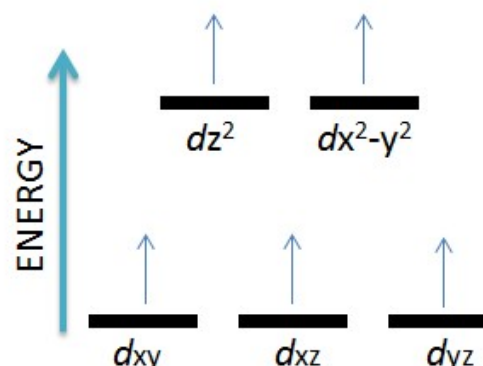
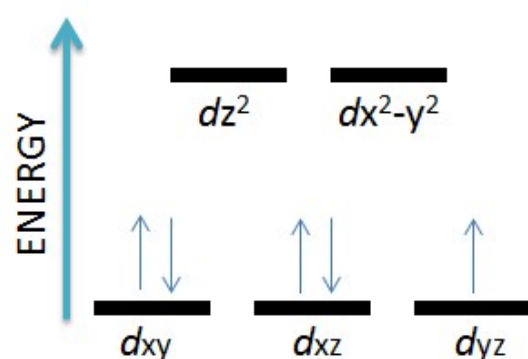
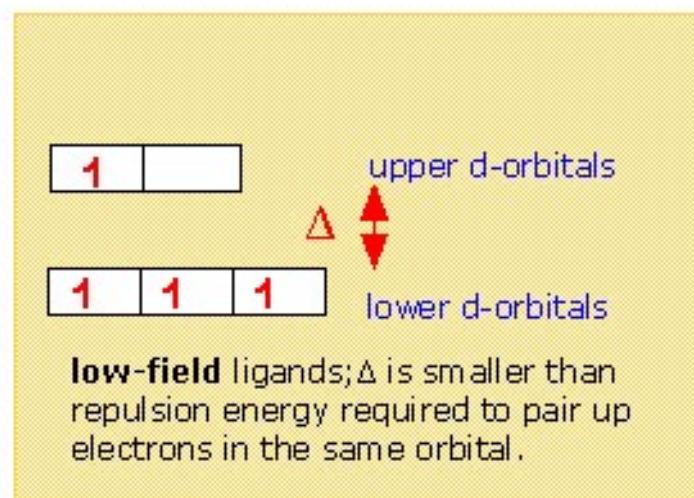
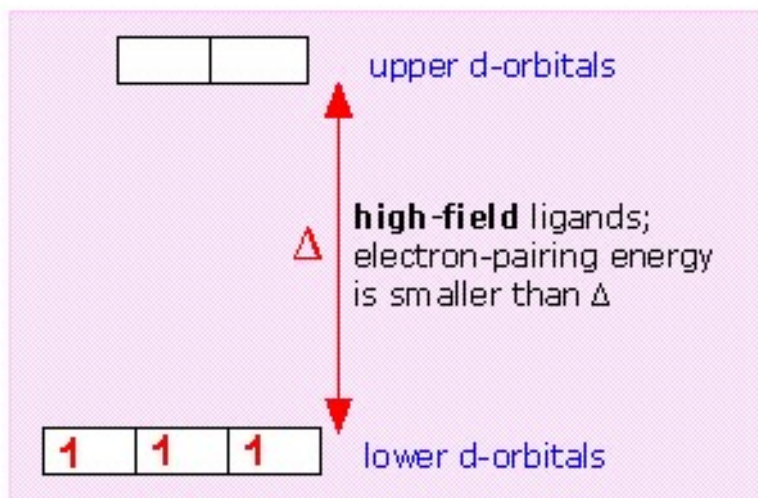
II) na povaze ligandu

ligandy lze sestavit podle schopnosti štěpit d-orbitaly centrálního kovu do tzv. **spektrochemické řady ligandů:**

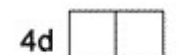
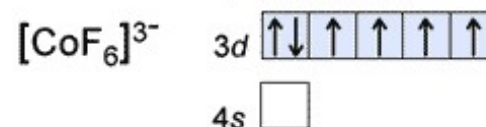
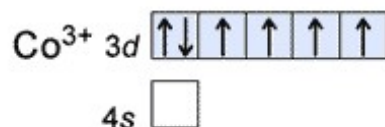
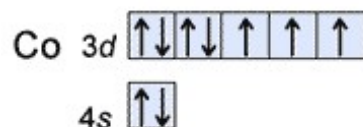


zhruba platí pořadí:





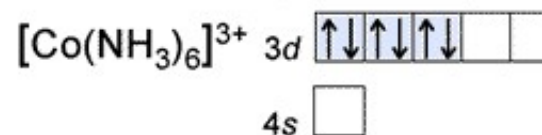
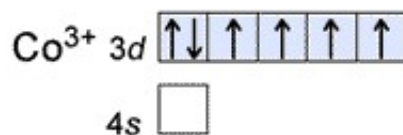
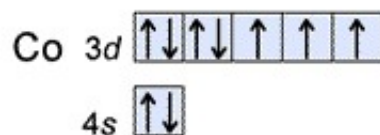
$[\text{CoF}_6]^{3-}$ Octahedral complex sp^3d^2



Outer orbital complex
High spin complex
4 unpaired electrons

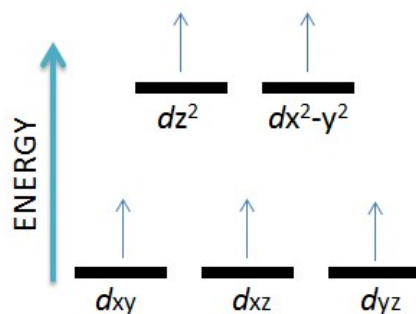
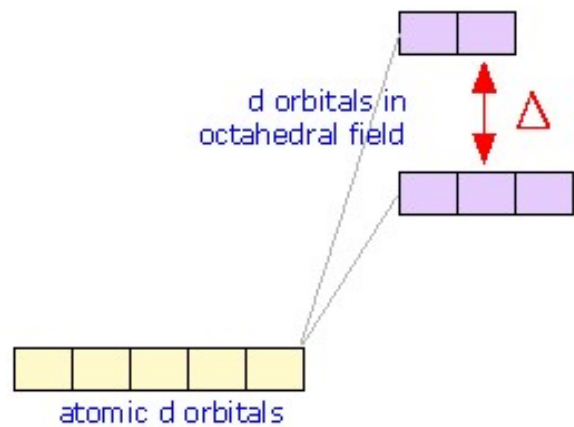
©NCSSM 2003

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ Octahedral complex sp^3d^2

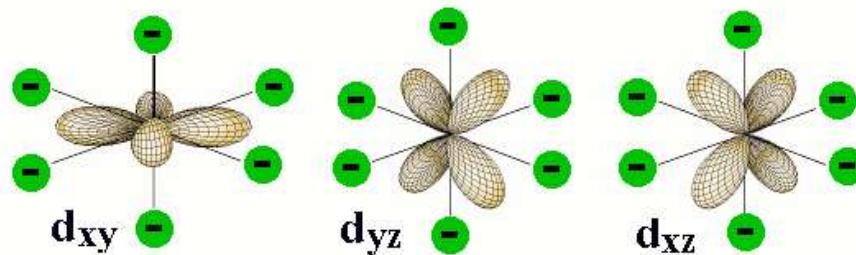


Inner orbital complex
Low spin complex
No unpaired electrons

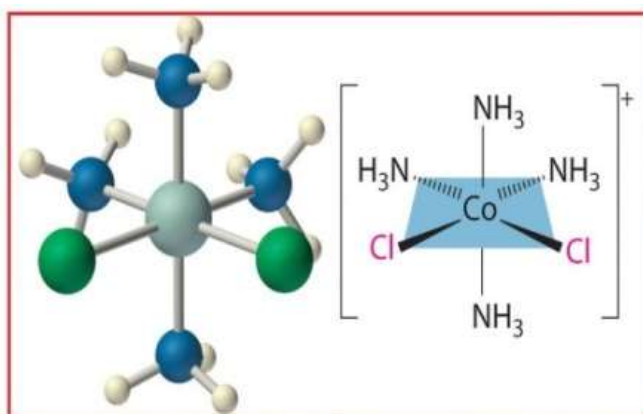
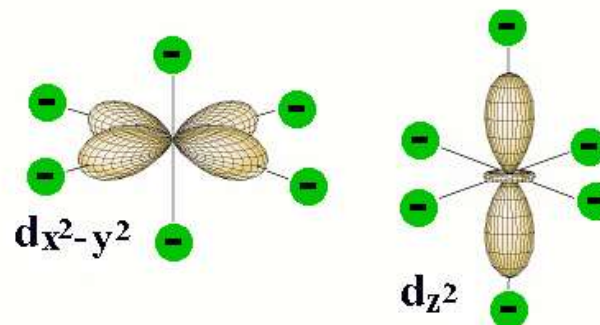
©NCSSM 2003



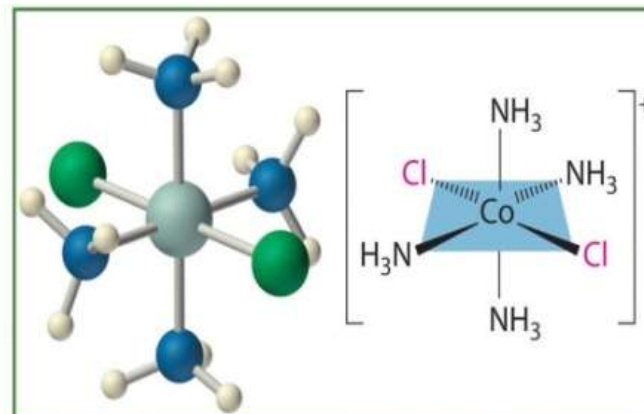
Lower Energy Levels



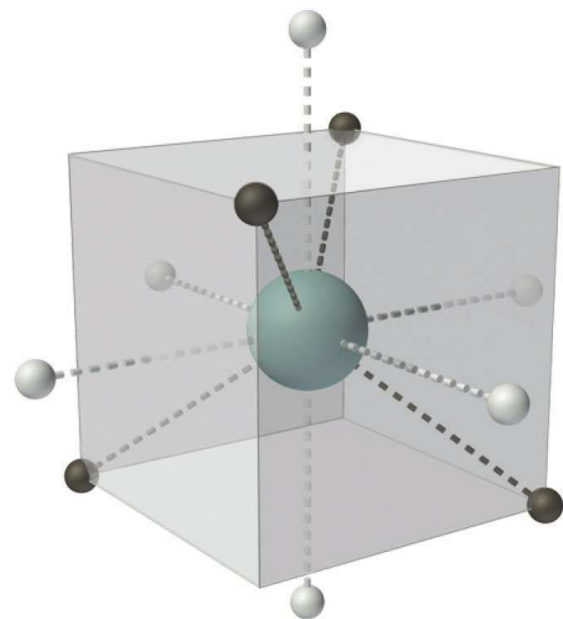
Higher Energy Levels



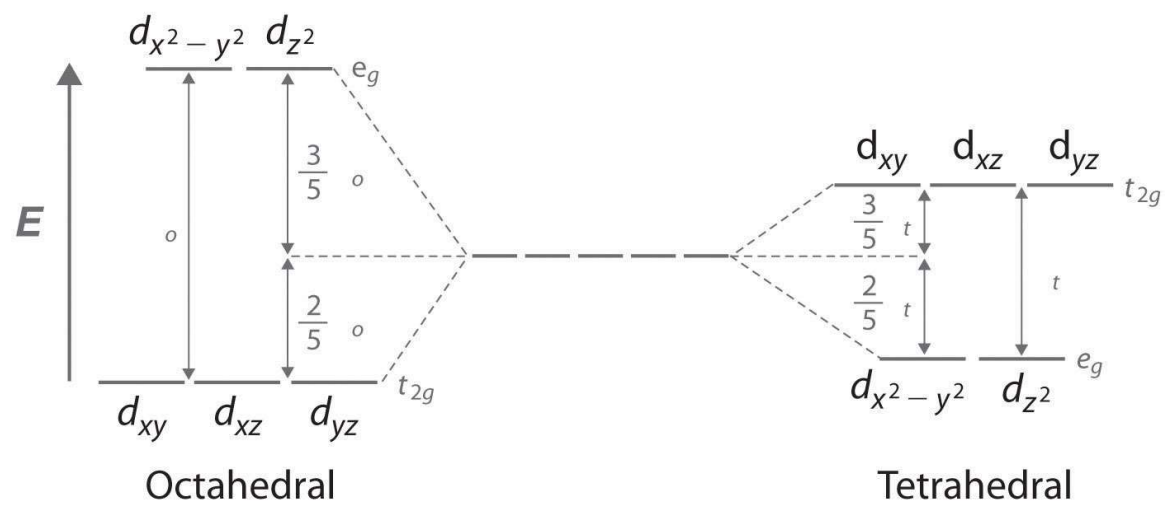
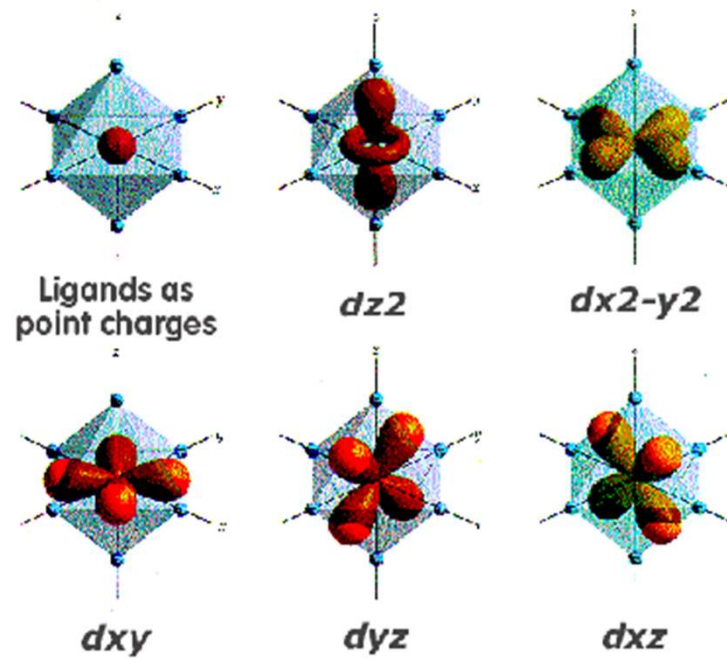
(a) Red form



(b) Green form



(a)



(b)

Aplikace teorie ligandového pole

Magnetické vlastnosti

- přibližně určeny počtem nepárových elektronů
- podle multiplicity dělíme komplexy na nízkospinové a vysokospinové (diamagnetické a paramagnetické)

Např. pro oktaedrické komplexy Fe^{2+} (d^6) platí:

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ = vysokospinový komplex ($D < p$ = energie párování)

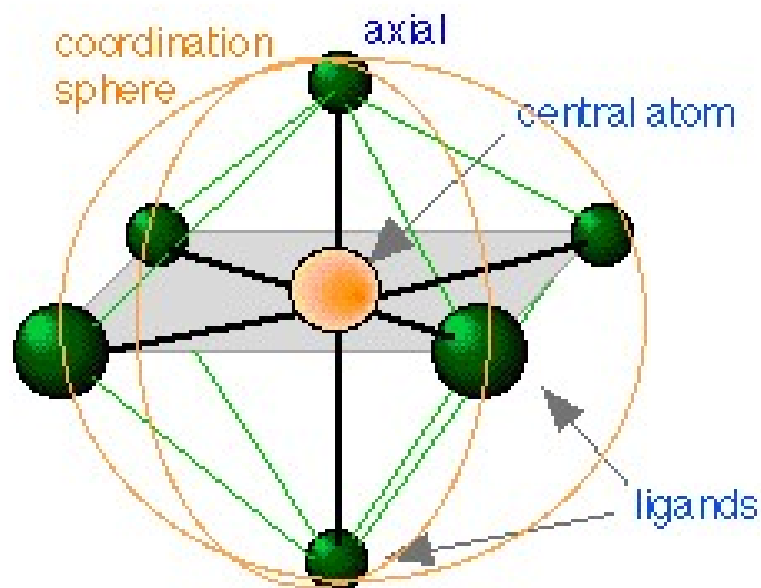
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ = nízkospinový komplex ($D > p$)

(vliv ligandu, postavení ve spektr. řadě)

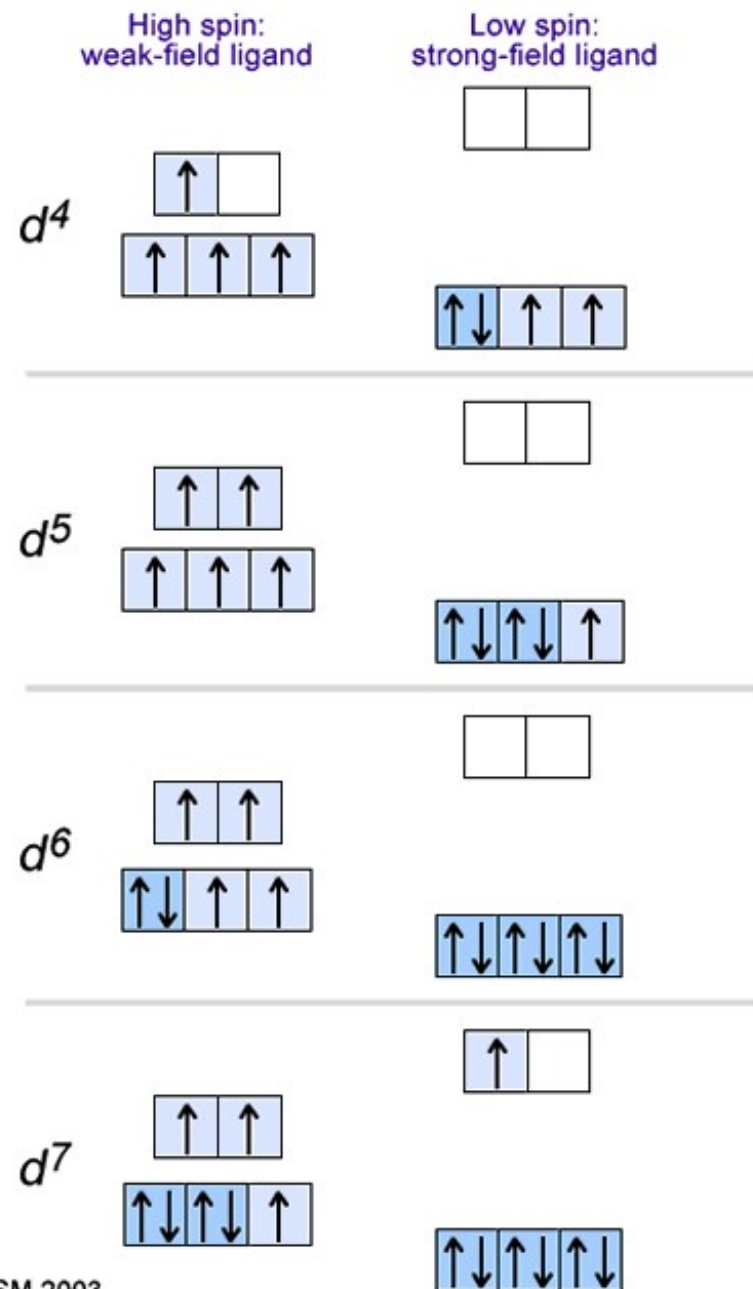
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ = vysokospinový komplex

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ = nízkospinový komplex

(vliv ox.čísla centrálního atomu)

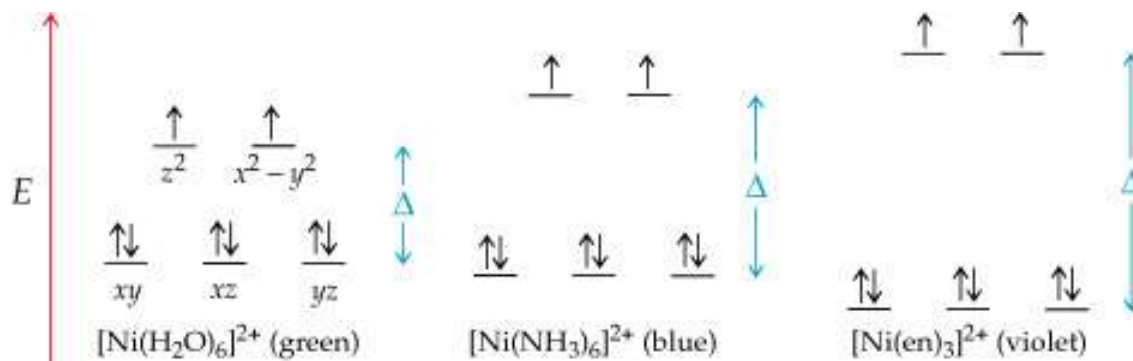
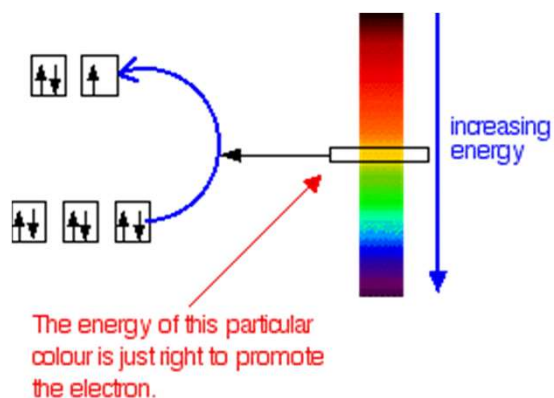


	d1	d2	d3	d4	d5	d6	d7	d8	d9	d10
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12



Elektronová spektra a zbarvení komplexů

- síla ligandového pole často odpovídá energii viditelného záření 13000 - 25000 cm⁻¹ což vede k barevnosti většiny sloučenin přechodných kovů (v absorpčních spektrech absorpční pásy tzv. d-d přechodů)



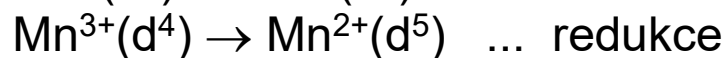
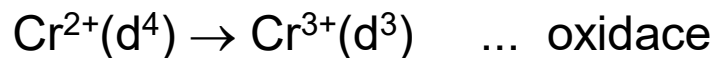
Např. zbarvení derivátů kationtu $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, ve kterých je molekula NH_3 substituována ligandem, který stojí ve spektrochemické řadě vlevo od NH_3 . S klesající silou průměrného ligandového pole se mění zbarvení:

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	žlutý
$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	červený
$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$	fialový
$[Co(NH_3)_3Cl_3]$	modrý

Oxidoredukční stálost komplexů

Z možných el. konfigurací má univerzální stabilizační vliv konfigurace d^0 a d^{10} . Ostatní závisí na symetrii a síle ligandového pole.

Např. pro oktaedr. komplexy se slabým ligand. polem je velmi stálá konfigurace d^5 s vysokospinovým uspořádáním (Mn^{2+} , Fe^{3+}), nebo d^3 (Cr^{3+}). Při silném ligandovém poli je stálá konfigurace d^6 , která odpovídá obsazení všech orbitalů t_{2g} . V případě, že el. konfigurace leží mezi uvedenými, je nestálá např.:



Popis vazby mezi ligandy a centrální částicí v koordinační chemii pomocí HSAB

Teorie HSAB dobře popisuje výběr ligandů k centrálním částicím v komplexních (koordinačních) sloučeninách. Obecně platí, že centrální částice (atom přechodného kovu, případně jeho kation) je Lewisovou kyselinou a ligandy pak zásadami. Stabilní jsou takové komplexy, v nichž se váže tvrdá Lewisovou kyselina s tvrdou Lewisovou zásadou (a měkká s měkkou).

HARD	BORDERLINE	SOFT
Acids H^+ $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$ $Be^{+2} > Mg^{+2} > Ca^{+2} > Sr^{+2} > Ba^{+2}$ $Al^{+3} > Ga^{+3}$ $Sc^{+3} > Y^{+3}; REE^{+3} (Lu^{+3} > La^{+3})$ $Ce^{+4} > Sn^{+4}$ $Ti^{+4} > Ti^{+3} > Zr^{+4} \sim Hf^{+4}$ $Cr^{+6} > Cr^{+3}; Mo^{+6} > Mo^{+5} > Mo^{+4};$ $W^{+6} > W^{+4}; Nb^{+5}, Ta^{+5}, Re^{+4};$ $Re^{+6} > Re^{+4}; V^{+6} > V^{+5} > V^{+4}$ $Mn^{+4}; Fe^{+3}; Co^{+3}; As^{+5} \sim Sb^{+5}$ $Th^{+4}; U^{+6}; U^{+4}$ $PGE^{+5} > PGE^{+4}$	Acids $Fe^{+2} > Mn^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2} >$ $Cu^{+2}, Zn^{+2}, Pb^{+2}, Sn^{+2},$ $As^{+3}, Sb^{+3}, Bi^{+3}$	Acids $Au^+ > Ag^+ > Cu^+ >$ $Hg^{+2} > Cd^{+2}$ $Pt^{+2} > Pd^{+2} > \text{other PGE}^{+2}, Tl^{+3} > Tl^+$
Bases $F^- > H_2O, OH^-, O^{-2}; NH_3 > NO_3^-;$ $CO_3^{-2} > HCO_3^{-2} > SO_4^{-2} > HSO_4^{-1};$ $PO_4^{-3} > HPO_4^{-2} > H_2PO_4^-;$ Carboxylates (acetate, oxalate, etc) $MoO_4^{-2} > WO_4^{-2}$	Bases Cl^-	Bases $I^- > Br^-, CN^-; CO;$ $S^{-2} > HS^{-1} > H_2S;$ Organic phosphines (R_3P), organic thiols (RP); polysulphide, thiosulphate, sulphite $HSe^-, Se^{-2}, HTe^-, Te^{-2};$ $AsS_2^-; SbS_2^-$

Vodík

- nejlehčí a nejjednodušší plynný chemický prvek, tvořící převážnou část hmoty ve vesmíru (přes 90 at. %). Plynný vodík se v našem prostředí vyskytuje ve formě dvouatomových molekul H_2 , je však známo, že v mezihvězdném prostoru je přítomen z převážné části jako atomární vodík H.

- v zemské kůře třetí nejrozšířenější prvek (po O a Si): 15 at. % , resp. 0.9 hmotnostních % ; většina vodíku v přírodě je vázána v molekulách vody.

- vodík vytváří sloučeniny se všemi prvky periodické tabulky (s výjimkou vzácných plynů), zejména pak s uhlíkem, kyslíkem, sírou a dusíkem, které tvoří základní stavební jednotky života na Zemi.

- vodík je schopen tvořit zvláštní typ chemické vazby, nazývaný vodíková vazba nebo také vodíkový můstek, kde vázaný atom vodíku vykazuje afinitu i k dalším atomům, s nimiž není poután klasickou chemickou vazbou. Mimořádně silná je vodíková vazba s atomy kyslíku, což vysvětluje anomální fyzikální vlastnosti vody (vysoký bod varu a tání atd.).

První prvek periodického systému;

el. konfigurace: $1s^1$

nejednoznačné zařazení, nejčastěji zařazován do 1. nebo 7. hlavní podskupiny

$H\cdot$ = chybí 1 elektron do konfigurace nejbližšího vzácného plynu

H_2

H^+ = proton

H^-

- oxidační číslo: +I a -I,

- typická tvorba kovalentní vazby jako u prvků ze středu 2. periody

- **vysoká ionizační energie:** + 13.6 eV (1312 kJ / mol) srovnatelná s nejelektronegativnějšími prvky (důsledek nepatrného rozměru atomu) \Rightarrow kovalentní vazby

- **izotopy:** (lehký) vodík 1H ; deuterium (těžký vodík) 2H či D; tritium 3H či T (radioaktivní).

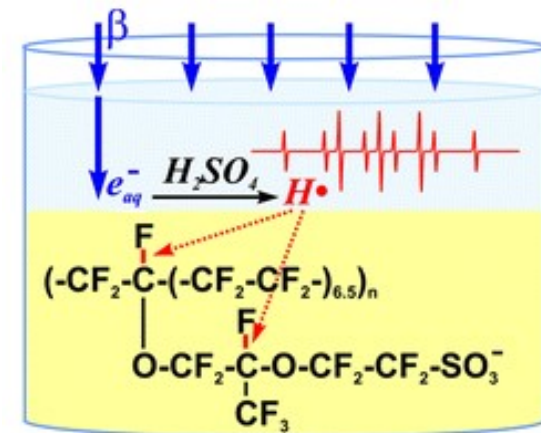
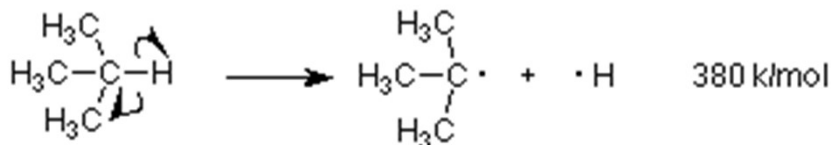
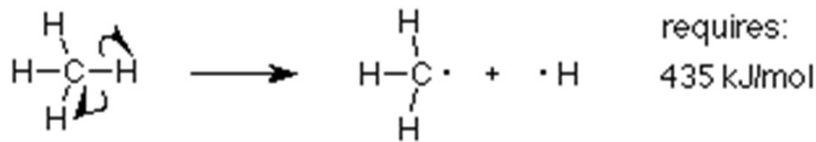
Atomární vodík ($1s^1$)

= vodíkový radikál. Chybí 1 elektron do konfigurace nejbližšího vzácného plynu, samostatně je přítomen v mezihvězdném prostoru .

H_2 - obtížně štěpitelný na atomy H ($\Delta H = +430.53$ KJ/mol)

- pouze vlivem elektrického výboje nebo krátkovlnným zářením
- rychlá rekombinační reakce za uvolnění velkého množství tepla

Odštěpuje se při radiálních reakcích uhlovodíků



Svařování atomárním vodíkem

= proces obloukového svařování, kdy elektrický oblouk hoří mezi dvěma wolframovými elektrodami v atmosféře vodíku. Proud vodíku prochází elektrickým obloukem, který disociuje molekuly H_2 na atomy díky absorpci velkého množství energie z oblouku:

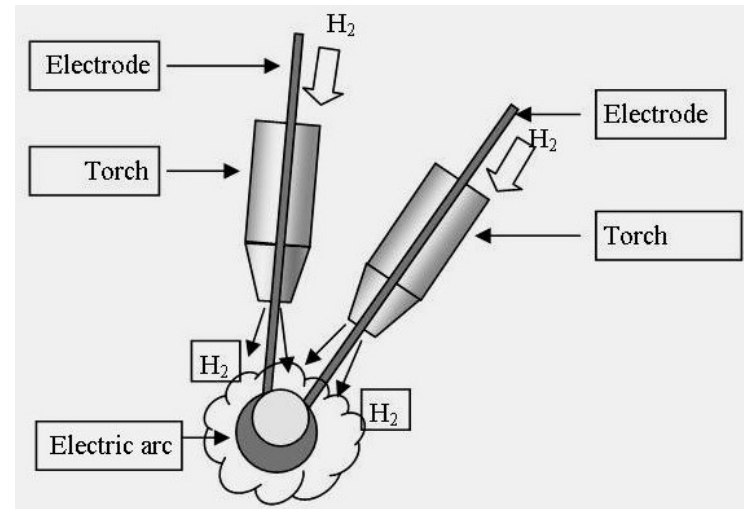


V okamžiku kdy atomy vodíku dopadnou na relativně chladný podklad (např. svarový kov), dojde k jejich rekombinaci :



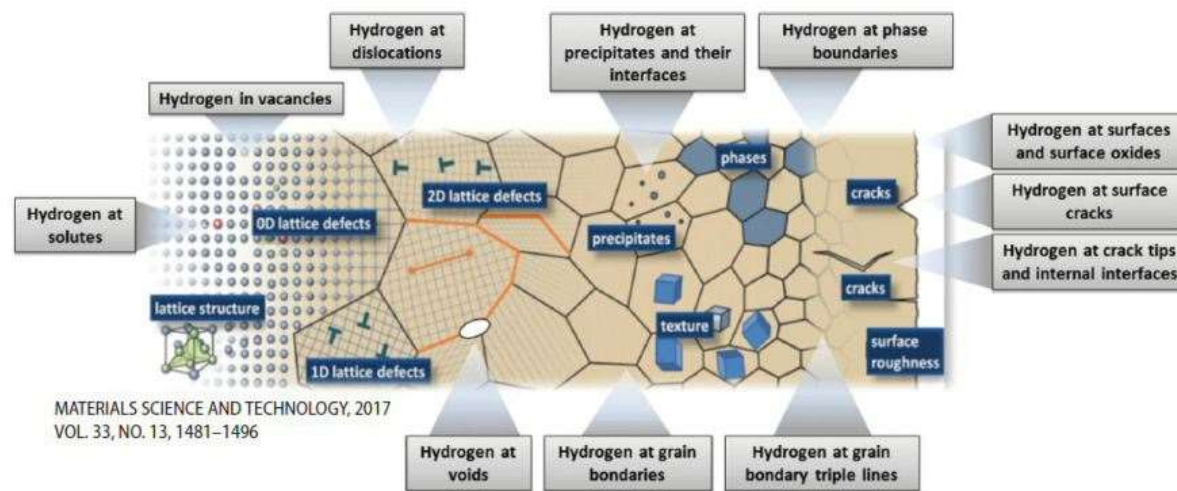
Teplota plamene dosahuje 3400 - 4000 °C. Dosahovaná teplota je postačující pro tavení wolframu a jiných těžkotavitelných prvků. Vodík také působí mj. jako ochranná atmosféra, která chrání roztavený kov před kontaminací nežádoucími prvky, zejména uhlíkem, dusíkem a kyslíkem.

Molekuly H_2 vyhoří také, ale za uvolnění nižšího objemu tepla.



Vodíkové křehnutí

= proces, kdy se kovy, zejména ocel, stávají křehkými následkem difuze vodíku do krystalové mřížky kovu, například při svařování (tzv. fish eye vada). Při svařování dojde k difuzi vodíku do svaru (ať nedostatečnou ochranou atmosférou svaru, nebo špatným technologickým postupem) a jeho uvěznění v mřížce kovu. Po čase dojde k rekombinaci vodíku a vodík se změní z 2 H na H₂, a tím zvětší svůj objem, takže vzniknou vnitřní napětí. Při zatížení svaru pak dojde k jeho prasknutí.



Vodík „ve stavu zrodu“ ("in statu nascendi")

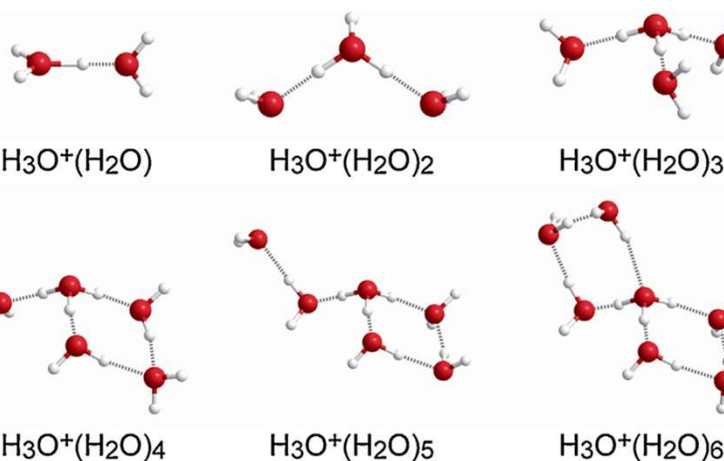
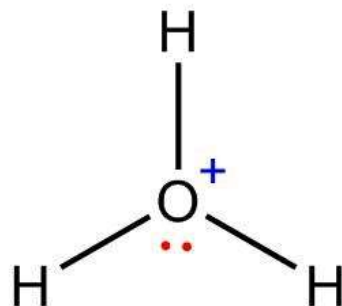
= vysoce reaktivní, s velmi silnými redukčními vlastnostmi. Nejedná se o atomární vodík, zvýšená aktivita souvisí spíše s kinetickými efekty.

H⁺ (1s⁰)

Vzniká ztrátou valenčního elektronu (podobně vznikají kationty alkalických kovů)
Vznik H⁺ je přes vysokou ionizační energii možný, zejména v prostředí, které je schopno solvatovat protony a tím kompenzovat energii potřebnou k roztržení vazby a ionizaci - proto H⁺ existuje ve vodě pouze jako hydratovaný .



$$\Delta H = -1075 \text{ kJ/mol}$$



ΔG_{solv}	Benzene	Toluene	Methanol	DMSO	Water
ε	2.25	2.38	32.63	46.70	78.40
$\Delta G(\text{H}^{\bullet})$	-1344.1	-1344.1	-1344.1	-1344.1	-1344.1
$\Delta G_{\text{solv}}(\text{H}^+)$	-857.5	-883.2	-1014.9	-1094.0	-1004.0
$\Delta G_{\text{solv}}(\text{e}^-)$	-1.6	-5.5	-77.6	-129.0	-89.3

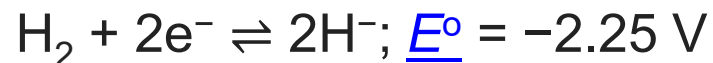
H⁻ (1s²)

Existuje iontových hydridech, zaujímá konfiguraci nejbližšího vzácného plynu.

Vodík má poměně nízkou **elektronovou afinitu** (72.77 kJ/mol) and jako silná **Lewisova báze** reaguje exotermicky s protonem



Nízká **elektronová afinita** a energie H–H vazby ($\Delta H_{\text{BE}} = 436 \text{ kJ/mol}$) ukazuje, že hydridový ion je silné reduční činidlo



H₂

Vodík je bezbarvý, lehký plyn, obtížně zkapalnitelný, bez chuti a zápachu. Je hořlavý, hoří namodralým plamenem, ale hoření nepodporuje. Je 14,38× lehčí než vzduch a vede teplo sedmkrát lépe než vzduch.

Vodík je za normální teploty stabilní, za pokojové teploty se slučuje pouze s fluorem. Je značně reaktivnější při zahřátí, především s kyslíkem a halogeny se slučuje velmi bouřlivě, i když pro spuštění této reakce je nutná inicializace (např. jiskra, která zapálí kyslíko-vodíkový plamen).

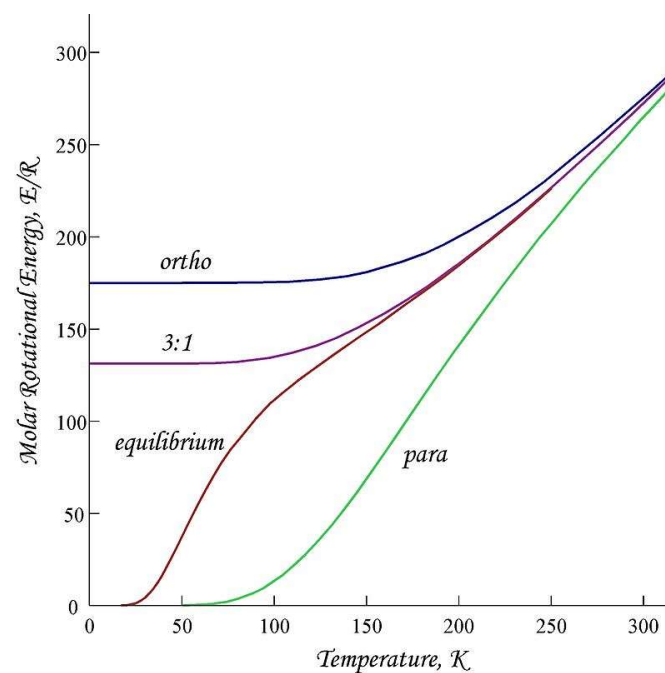
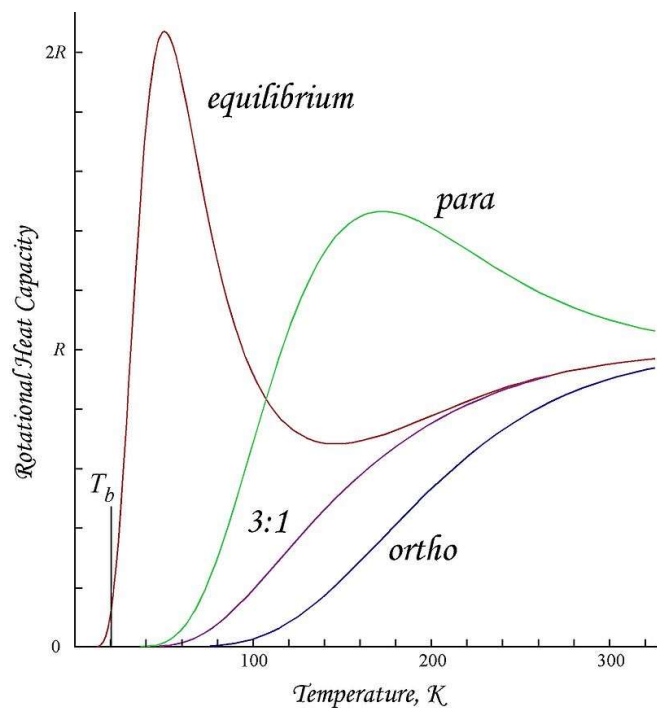
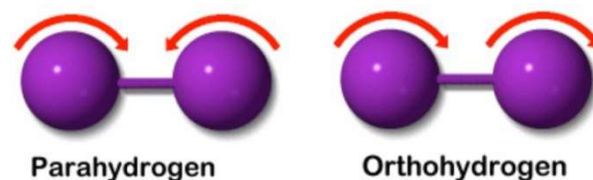
Vodík je velmi málo rozpustný ve vodě, ale některé kovy ho pohlcují (nejlépe palladium nebo platina), které poté fungují jako katalyzátory chemických reakcí. Je to způsobeno tím, že má vodík velmi malé molekuly, které jsou schopny procházet různými materiály.

Elementární vodík je na Zemi přítomen jen vzácně, nejvíce se vyskytuje v blízkosti sopek v sopečných plynech. V zemské atmosféře se vyskytuje jen ve vyšších vrstvách a díky své mimořádně nízké hmotnosti postupně z atmosféry vyprchává. Je jednou z podstatných složek zemního plynu, vyskytuje se i v ložiscích uhlí.

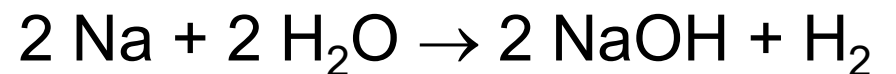
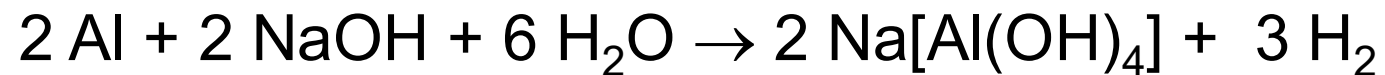
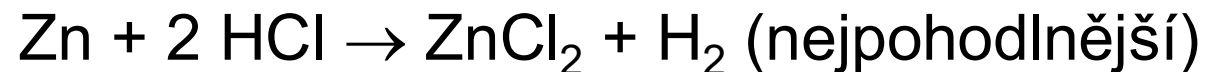
Spinové izomery vodíku

Molekulový vodík existuje ve 2 izomerních formách:

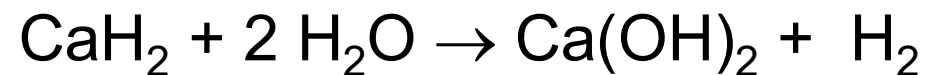
ortho-vodík $\uparrow\uparrow$ a *para*-vodík $\uparrow\downarrow$ (dle spinu jader), za laboratorní teploty cca 75% orthovodíku a 25% paravodíku.



Příprava



(vzhledem k bouřlivému průběhu je třeba užít Na amalgam místo kovového Na)



Výroba

1) Redukce vodní páry koksem za červeného žáru (Boschův proces):



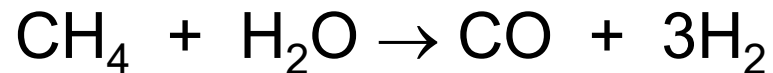
- vzniklý vodní plyn se nechá reagovat s vodní párou za katalýzy Fe_2O_3



- CO_2 se odstraňuje vypíráním vodou

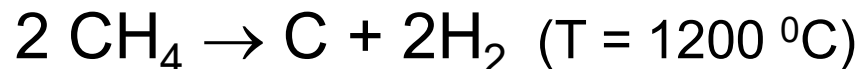
2) Výroba z ropných produktů:

a) parním reformováním



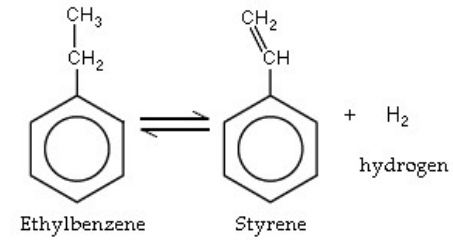
-katalýza $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 3 \text{ MPa}$

b) tepelným štěpením

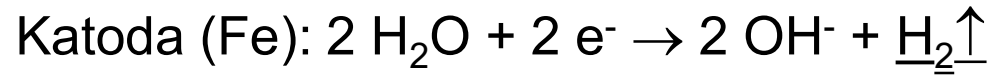


c) katalytickou (Pt) dehydrogenací

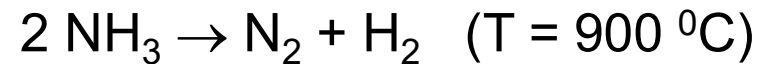
- např. při konverzi ethylbenzenu na styren



3) vedlejší produkt při výrobě NaOH elektrolýzou vodného roztoku NaCl

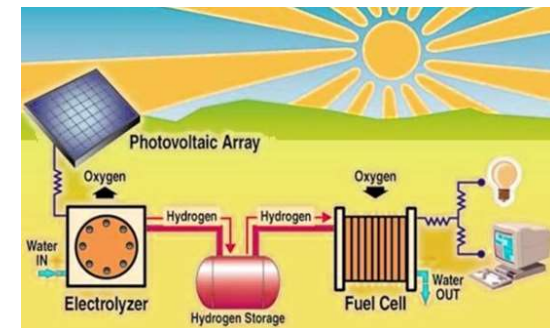
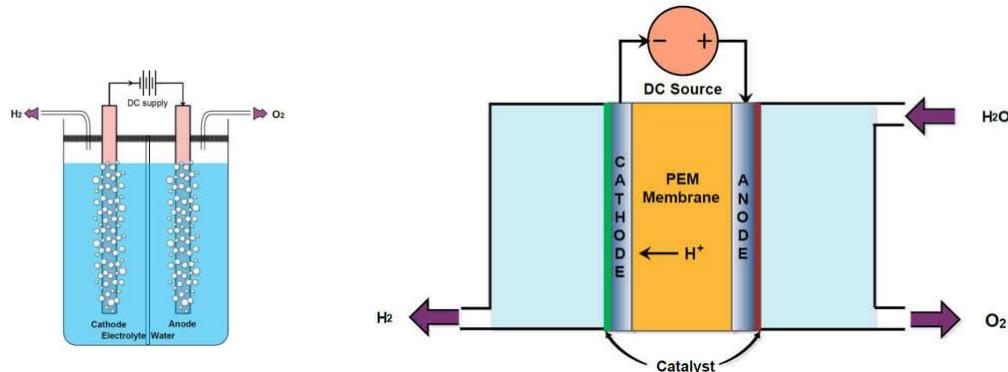


4) Tepelné štěpení NH₃



5) Elektrolýza vody

(pouze jako vedlejší produkt - drahé)



Biotechnologická příprava vodíku

Fotobiologické štěpení vody pomocí řas

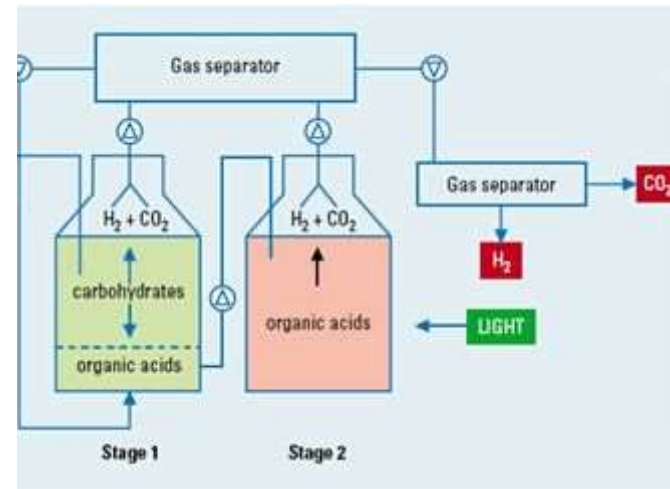
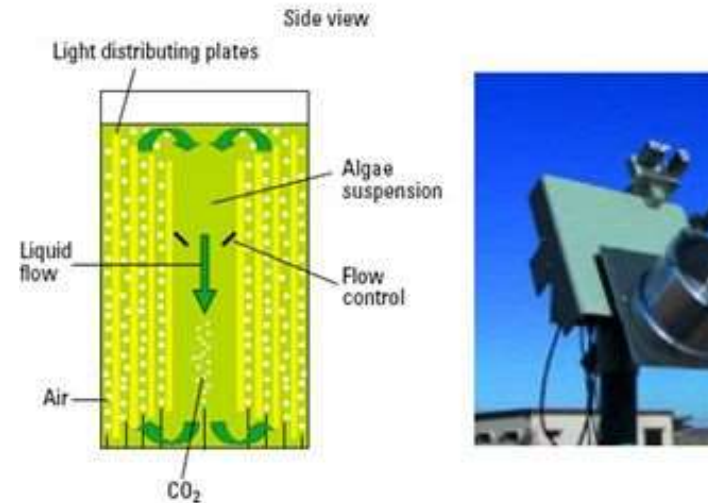
Fermentace resp. fotofermentace biomasy pomocí anaerobních bakterií

Enzymatický rozklad celulózy

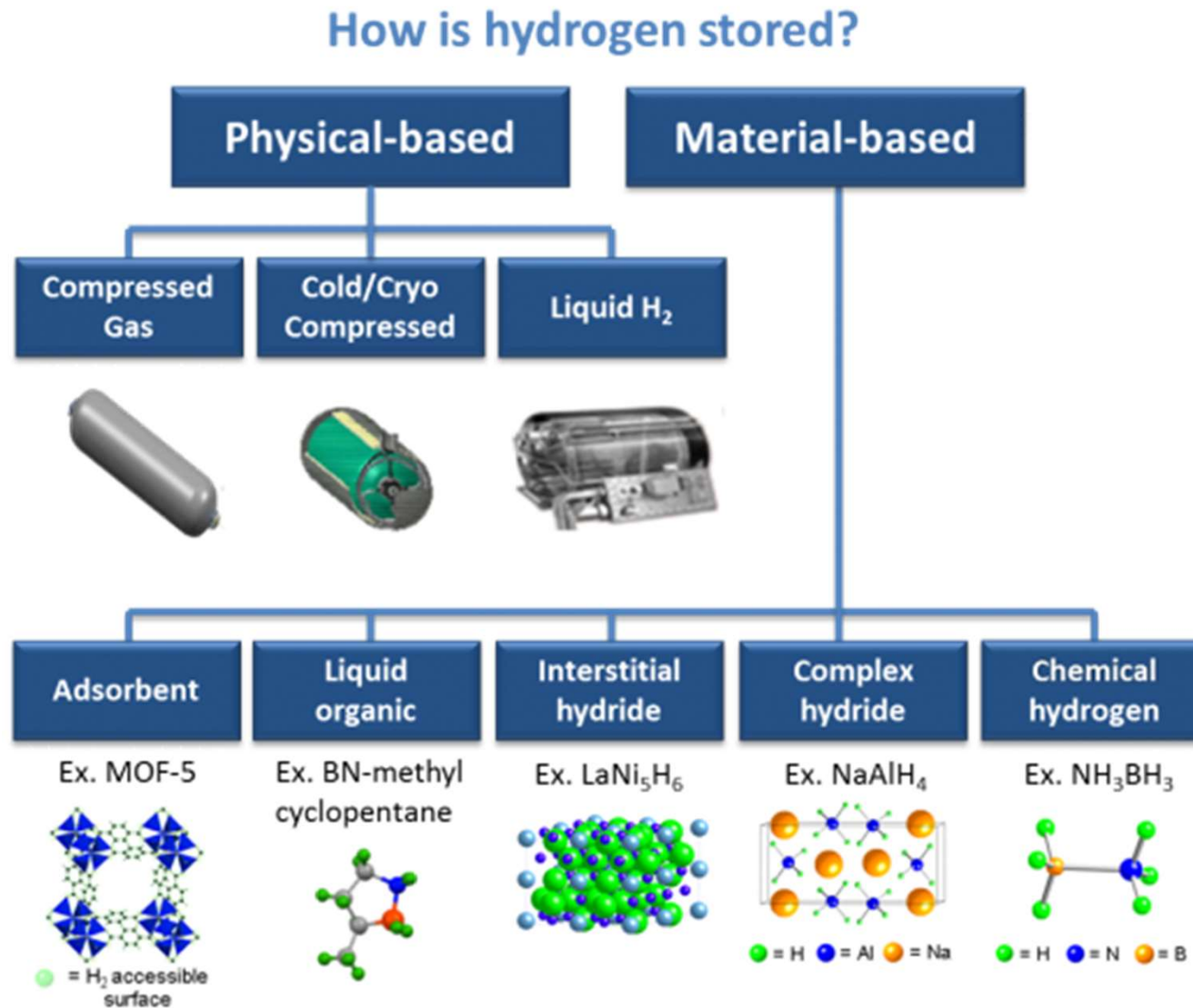
Biokatalytická elektrolýza

Další metody

fotokatalytický, termický nebo radiolytický rozklad vody, ferrosilikonová metoda, ...

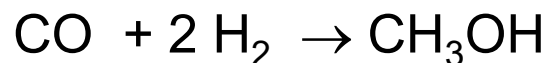


- komerčně se H₂ dodává v tlakových lahvích (15 MPa) označených **červeným** pruhem

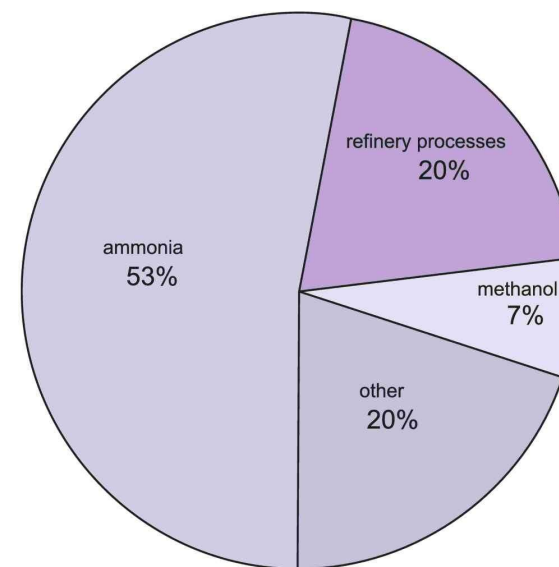
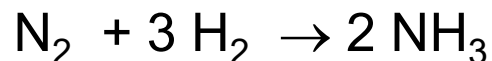


Průmyslové využití H₂

Syntéza methanolu:



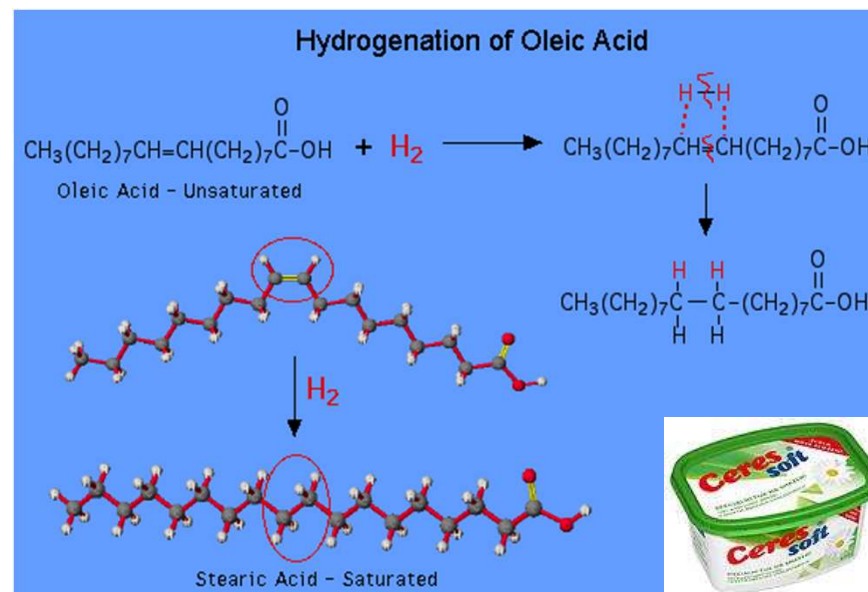
Syntéza amoniaku z prvků (Haber – Boschův proces)



Hydrogenace (např. ztužování tuků)

Hydrokrakování těžkých ropných frakcí

Svařování a řezání kovů



Vodík je plyn mnohem lehčí než vzduch, proto se dříve používal k **plnění vzducholodí**. 6. května 1937 došlo ale k havárii. Vzducholod' Hindenburg během několika vteřin shořela a zahynulo 36 lidí. Dnes se používá k plnění vzducholodí helium.



Vodík se používá k plnění meteorologických balonů, které vynášejí přístroje do vyšších vrstev atmosféry.



Kapalný vodík

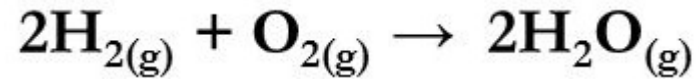
Aby byl vodík v přítomen tekuté formě (70.99 g/L při 20 K) za atmosférického tlaku musí být ochlazen na 20.28 K (-252.87 °C). Uchovává se v tlakových tepelně izolovaných nádobách.

Za pokojové teploty je plynný vodí tvořen hlavně v *ortho* formou, která ve zkapalněné formě podléhá pomalé exotermické přeměně na *para* isomer. Uvolňované teplo způsobuje var kapalného vodíku a tím i jeho ztráty. Z tohoto důvodu se před zkapalněním provádí přeměna ortho na para formu katalyzovaná např. Fe_2O_3 , aktivní uhlí, REE, sloučeniny uranu, niklu a chromu).

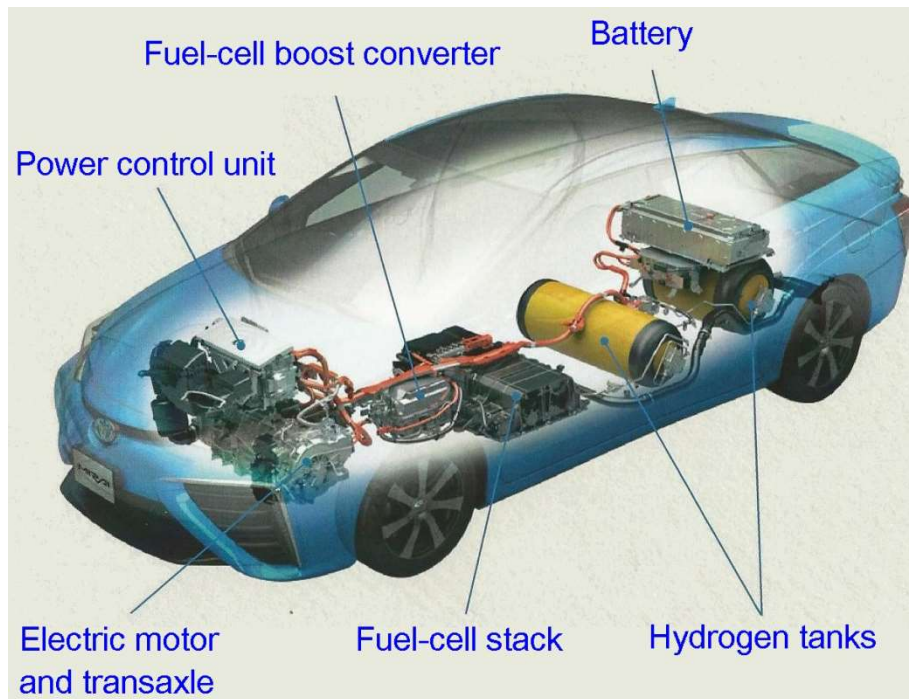
Kapalný vodík slouží jako **palivo do raketových motorů**. Při hoření vodíku se uvolňuje obrovské množství tepla, které slouží k pohonu.



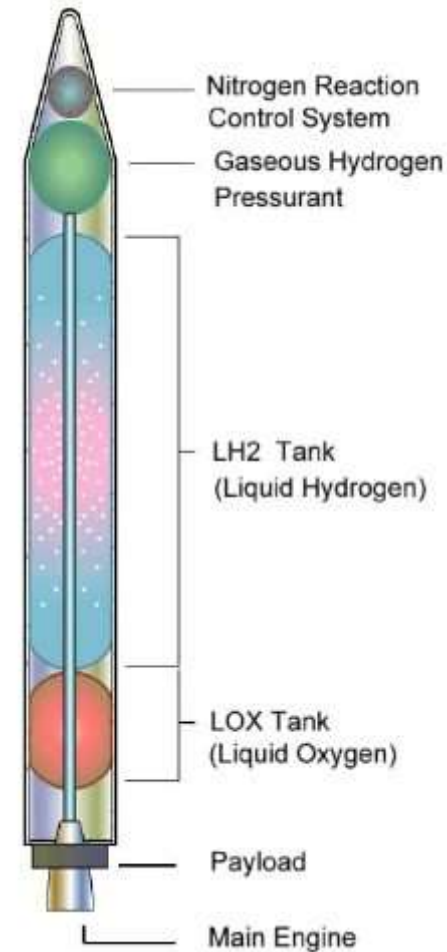
Kapalný vodík



$$\Delta H^\circ = -484 \text{ kJ}$$

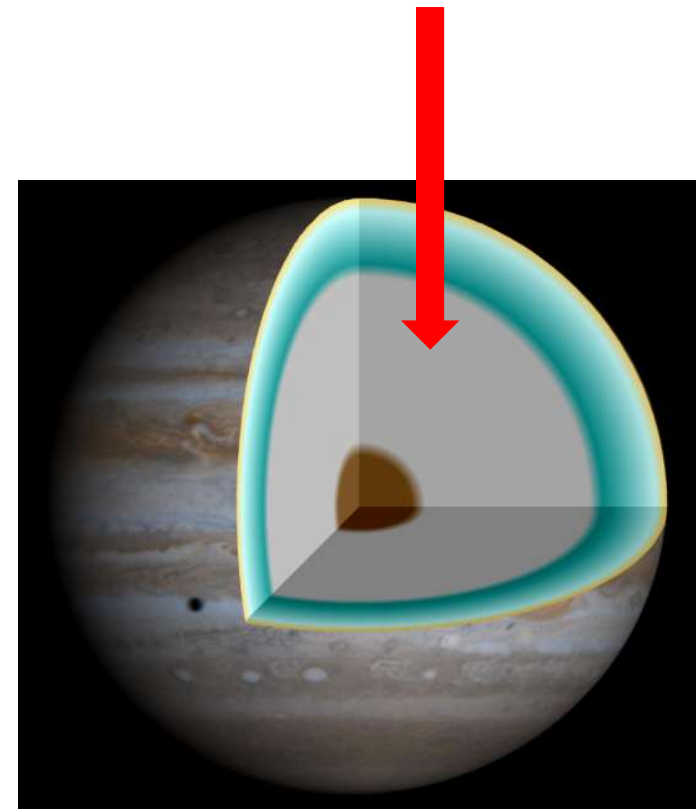
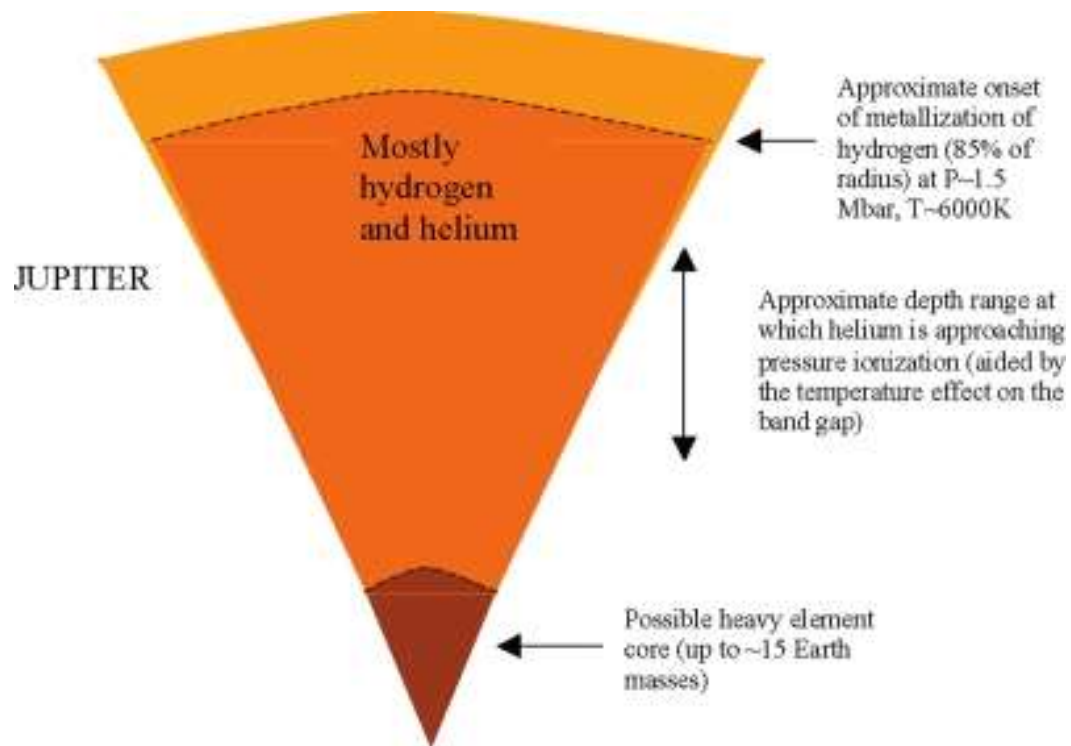


Při hoření vodíku vzniká pouze voda, která nijak nezatěžuje životní prostředí.



„Kovový“ vodík

= fáze vodíku vznikající při vysokých tlacích a při hustotách okolo $5 \times 10^3 \text{ g.cm}^{-3}$, chovající se jako elektrický vodič. Ve sluneční soustavě se vyskytuje v nitru Jupiteru a Saturnu (v důsledku gravitačního stlačení), kde generuje jejich magnetická pole



Reakce vodíku

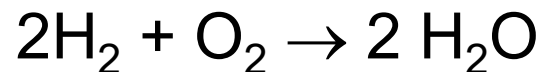
- vodík se slučuje s mnohými prvky, ve sloučeninách vodíku převažuje kovalentní charakter vazeb.

- přímo se slučuje se všemi halogeny,

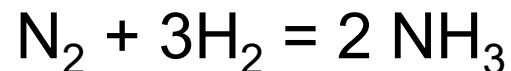


(zejména u lehkých halogenů je průběh často explozivní, radikálová reakce)

- směs s kyslíkem tvoří třaskavý plyn:

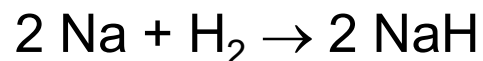


- s dusíkem se slučuje za vysokého tlaku a teploty:



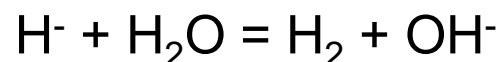
(Haber -Boschova metoda výroby amoniaku)

- roztavené vysoce elektropozitivní kovy (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba) tvoří s vodíkem iontové hydridy:

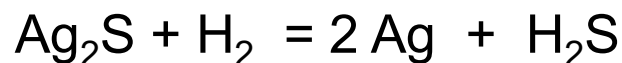
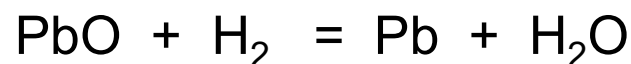


(jediný případ oxidačního působení vodíku)

H^- velmi silná zásada:



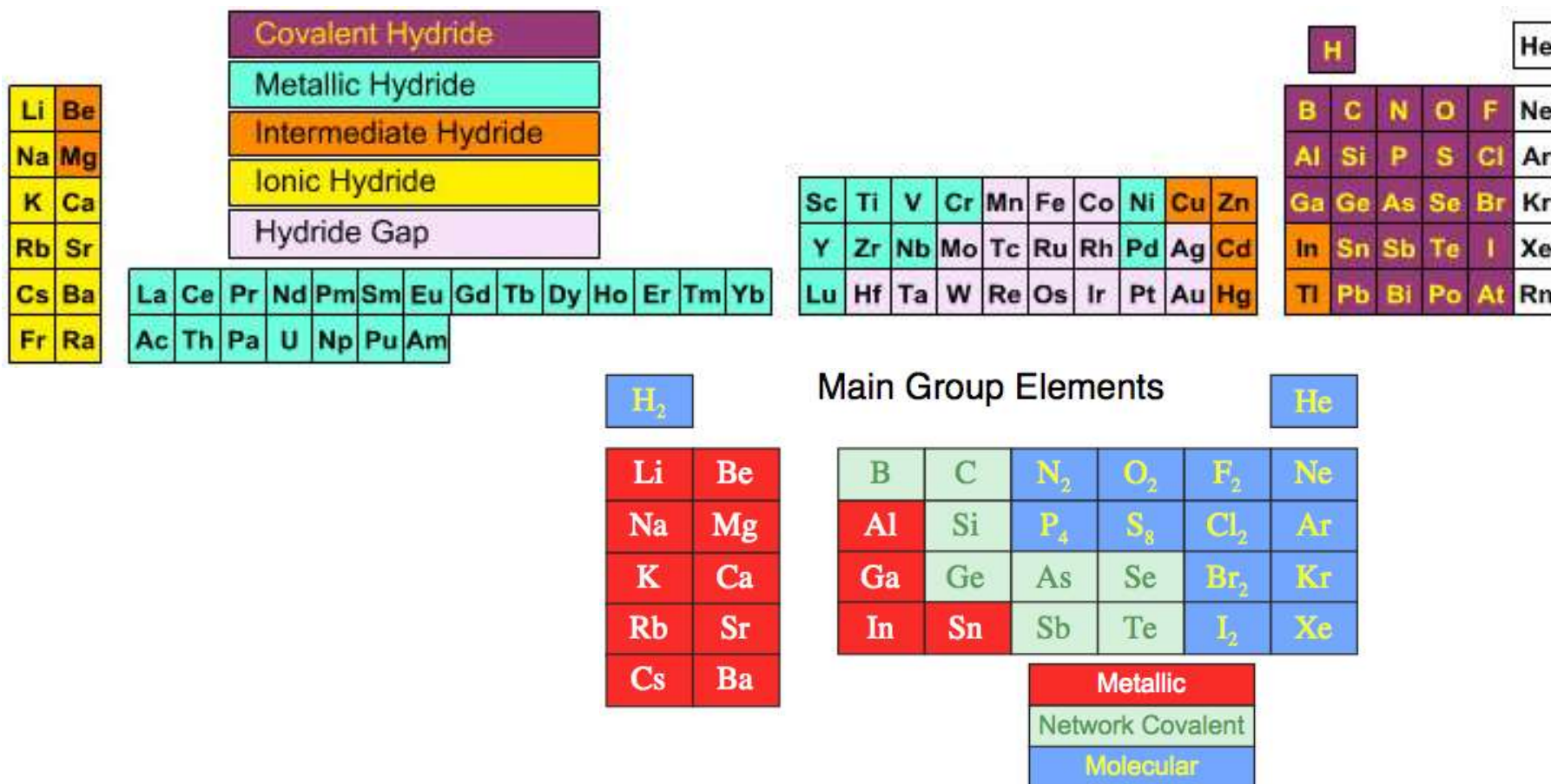
- vůči většině látek (s výjimkou alkalických kovů a kovů alkalických zemin) vystupuje vodík jako redukční činidlo (mimořádně reaktivní je atomární H); např.:



- významná je schopnost adice H_2 na nenasycené vazby - hydrogenace nenasycených uhlovodíků

Hydridy

= binární sloučeniny prvků s vodíkem;



Hydridy

1	2											13	14	15	16	17	18	
H 2.20		Allred-Rochow Electronegativity Ref: Huheey, J.E. Inorganic Chemistry ; Harper & Row: New York, 1983																He
LiH 0.97	BeH ₂ 1.47											BH ₃ 2.01	CH ₄ 2.50	NH ₃ 3.07	H ₂ O 3.50	HF 4.10	Ne	
NaH 1.01	MgH ₂ 1.23											AlH ₃ 1.47	SiH ₄ 1.74	PH ₃ 2.06	H ₂ S 2.44	HCl 2.83	Ar	
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12									
KH 0.91	CaH ₂ 1.04	ScH ₂ 1.20	TiH ₂ 1.32	VH VH ₂ 1.45	CrH (CrH ₂) 1.56	Mn 1.60	Fe 1.64	Co 1.70	NiH ₋₁ 1.75	CuH 1.75	ZnH ₂ 1.66	(GaH ₃) 1.82	GeH ₄ 2.02	AsH ₃ 2.20	H ₂ Se 2.48	HBr 2.74	Kr	
RbH 0.89	SrH ₂ 0.99	YH ₂ YH ₃ 1.11	ZrH ₂ 1.22	(NbH ₂) 1.23	Mo 1.30	Tc 1.36	Ru 1.42	Rh 1.45	PdH ₋₁ 1.35	Ag 1.42	(CdH ₂) 1.46	(InH ₃) 1.49	SnH ₄ 1.72	SbH ₃ 1.82	H ₂ Tc 2.01	HI 2.21	Xe	
CsH 0.86	BaH ₂ 0.97	LaH ₂ LaH ₃ 1.08	HfH ₂ 1.23	TaH 1.33	W 1.40	Re 1.46	Os 1.52	Ir 1.55	Pt 1.44	(AuH ₃) 1.42	(HgH ₂) 1.44	(TlH ₃) 1.44	PbH ₄ 1.55	BiH ₃ 1.67	H ₂ Po 1.76	HAt 1.90	Rn	
Fr	Ra	AcH ₂ 1.00																

CeH ₃ 1.06	PrH ₂ PrH ₃ 1.07	NdH ₂ NdH ₃ 1.07	Pm	SmH ₂ SmH ₃ 1.07	EuH ₂ 1.01	GdH ₂ GdH ₃ 1.11	TbH ₂ TbH ₃ 1.10	DyH ₂ DyH ₃ 1.10	HoH ₂ HoH ₃ 1.10	ErH ₂ ErH ₃ 1.11	TmH ₂ TmH ₃ 1.11	(YbH ₂) YbH ₃ 1.06	LuH ₂ LuH ₃ 1.14
ThH ₂ 1.11	PaH ₂ 1.14	UH ₃ 1.22	NpH ₂ NpH ₃ 1.22	PuH ₂ PuH ₃ 1.22	AmH ₂ AmH ₃ 1.2	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

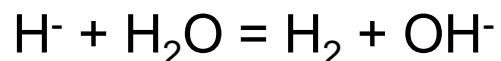
1. Iontové hydridy

(kation kovu a anion H^-)

Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba

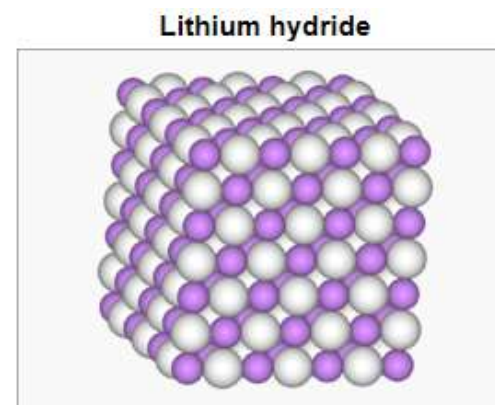
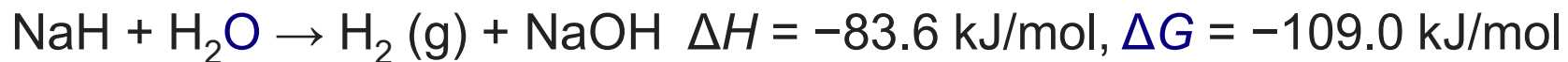
- bezbarvé, krystalické látky, silná redukční činidla.

- některé se samovolně zapalují na vlhkém vzduchu v důsledku silně exotermické reakce:



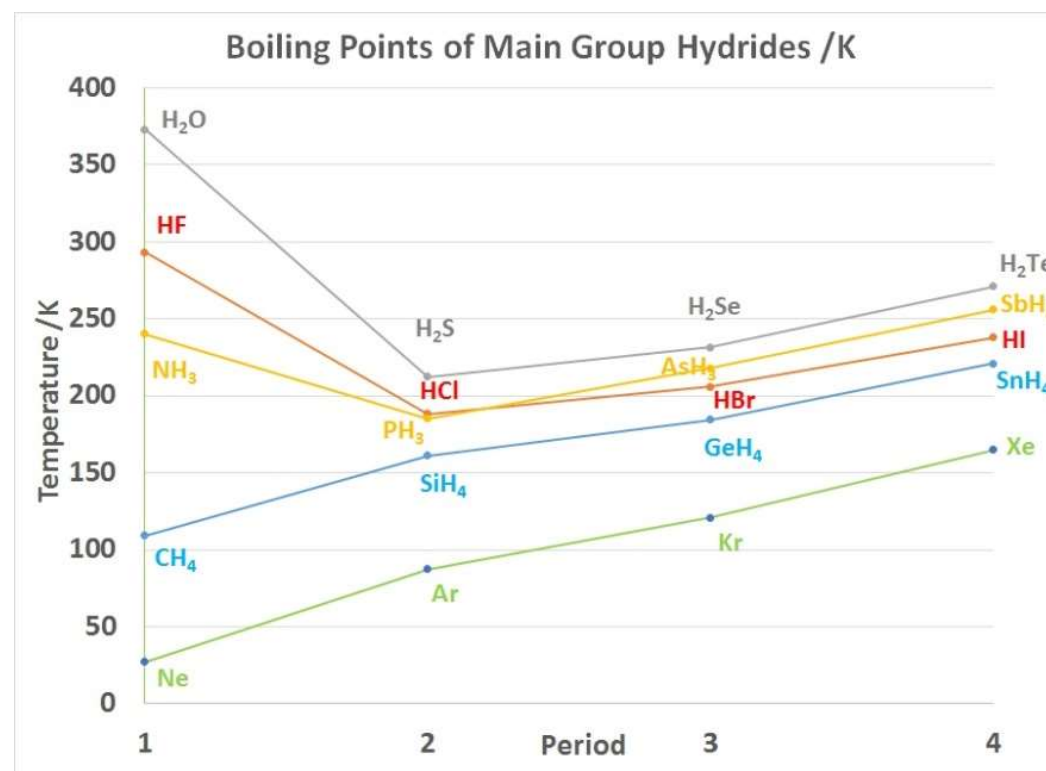
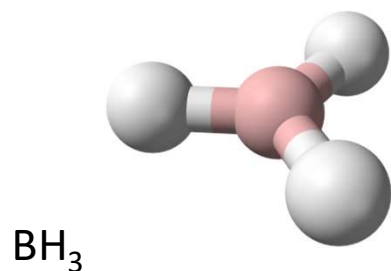
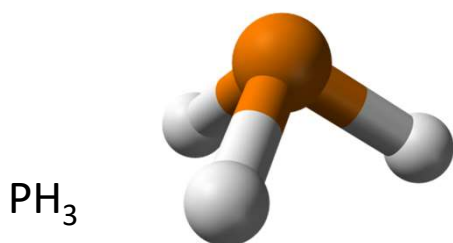
(NaH se explozivně rozkládá vodou, RbH a CsH jsou samozápalné i na suchém vzduchu)

Hydridový ion je silnější báze než OH^- .



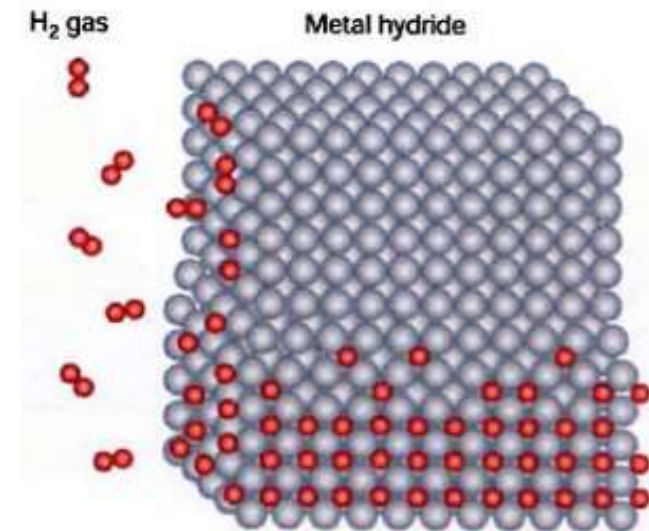
2. Kovalentní hydridy

- u sloučenin vodíku se všemi nekovy a polokovy
- atomy vázané polárními kovalentními vazbami v přesně definovaných molekulách; tvoří je halogeny, chalkogeny, prvky 5. a 4. hlavní podskupiny
- vodíku přísluší kladné oxidační číslo +I

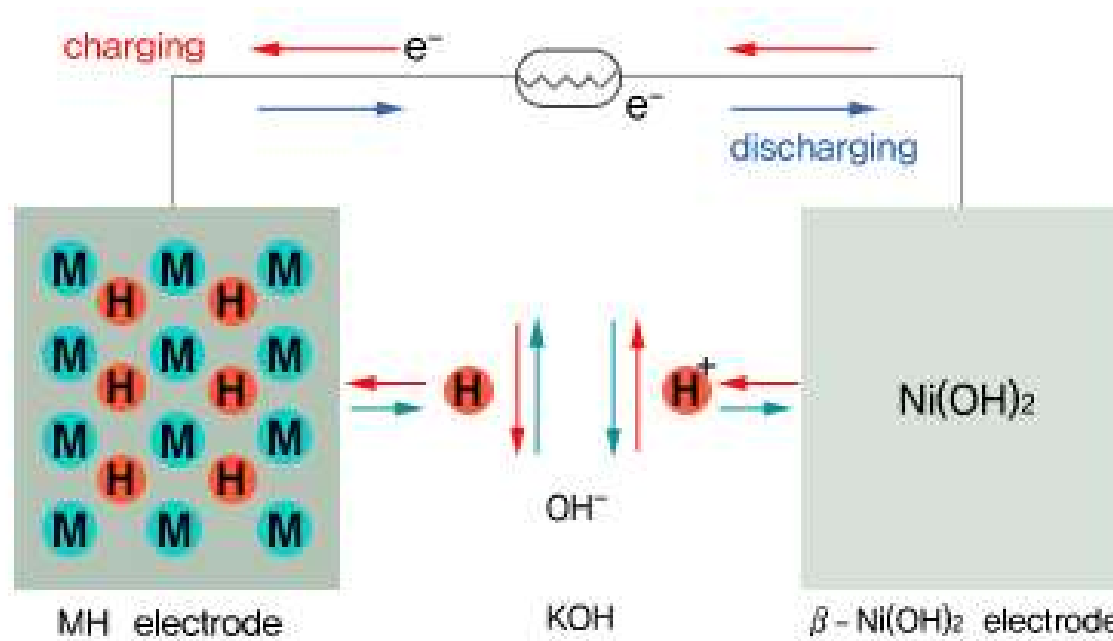


3. Kovové hydridy:

- vznikají exotermní adsorpcí vodíku příslušným kovem.
- vodík je zabudován v krystalické mřížce kovů v nestechiometrickém poměru, který závisí na tlaku vodíku a teplotě.
- tyto hydridy tvoří přechodné prvky, lanthanoidy a aktinoidy
- nejvíce vodíku pohltí Pd (900 násobek obj.) a Pt.
- vesměs netěkavé látky kov. vlastností
- velmi významné v heterogenní katalýze
- (katalytická hydrogenace)

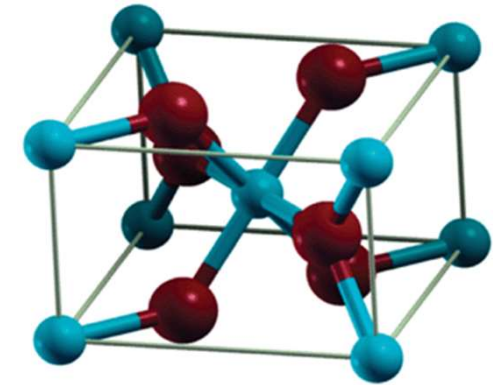


Nickel–metal hydride battery

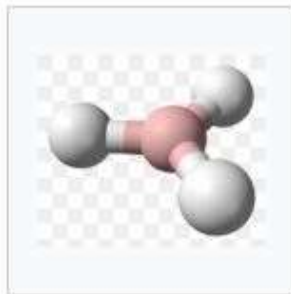


4. Polymerní hydridy:

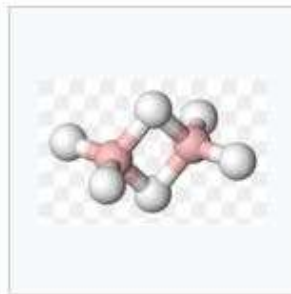
- přechodný, iontově kovalentní charakter vazby, polymerní molekuly
- tyto hydridy tvoří Be, Mg, B, Al a Ga
- většinou tuhé látky



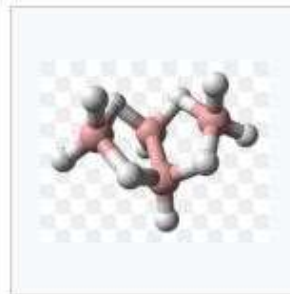
MgH₂



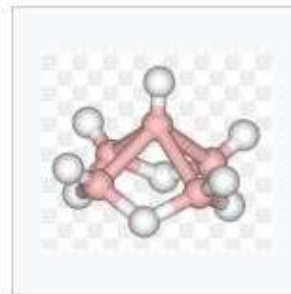
Borane, BH₃, a highly reactive and rarely observed borane.



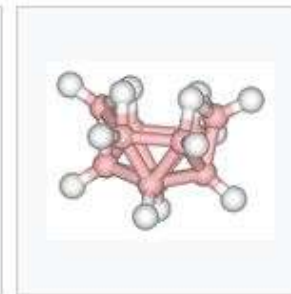
Diborane, B₂H₆



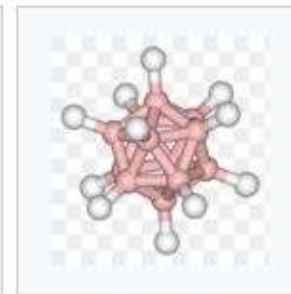
Tetraborane, B₄H₁₀



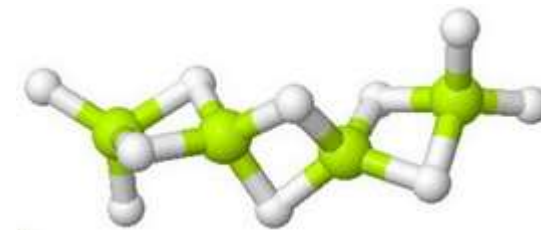
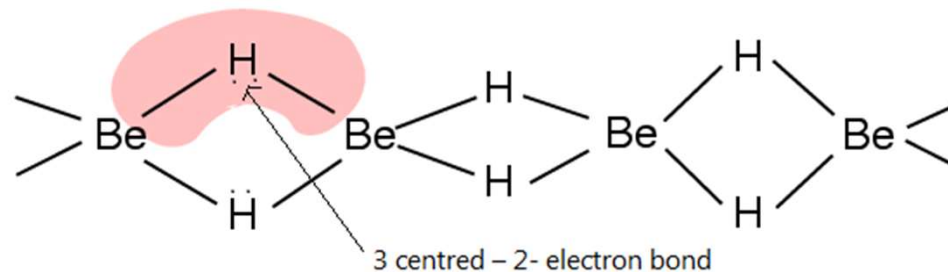
Pentaborane-[9], B₅H₉



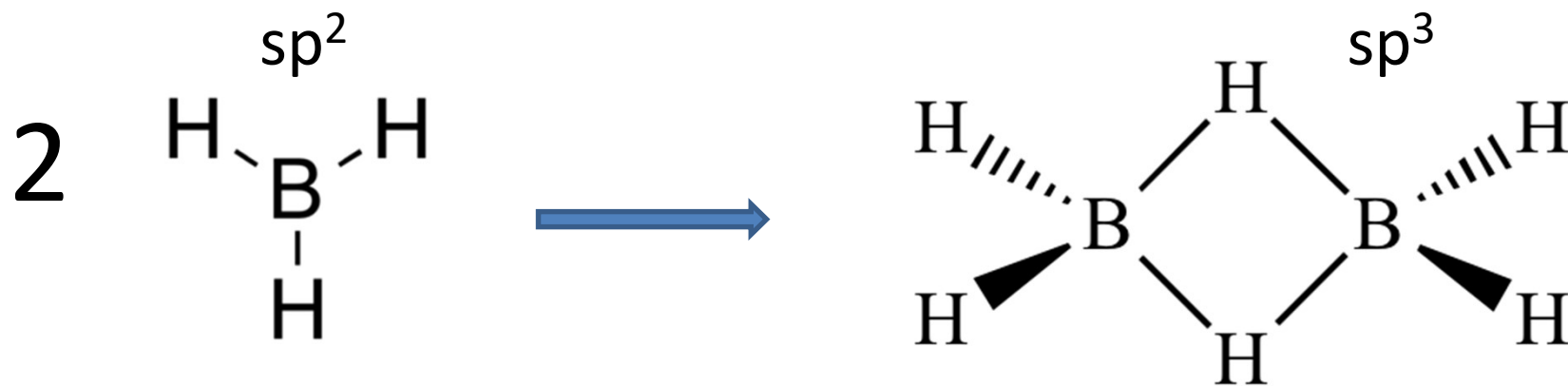
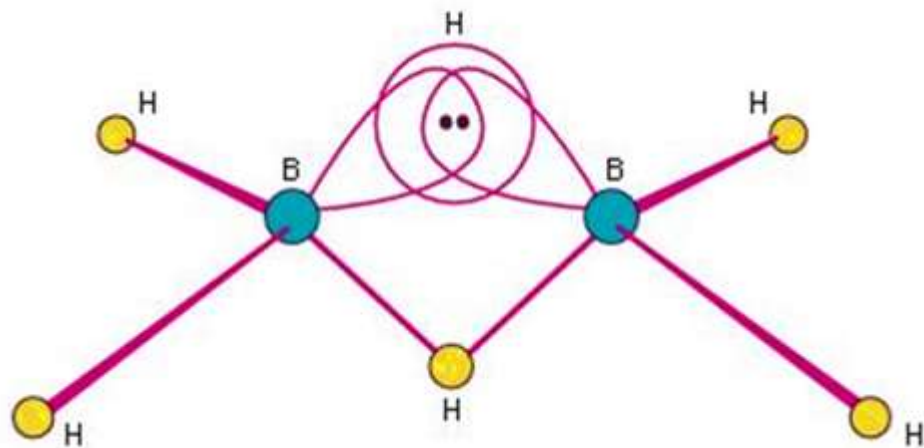
Decaborane-[14], B₁₀H₁₄



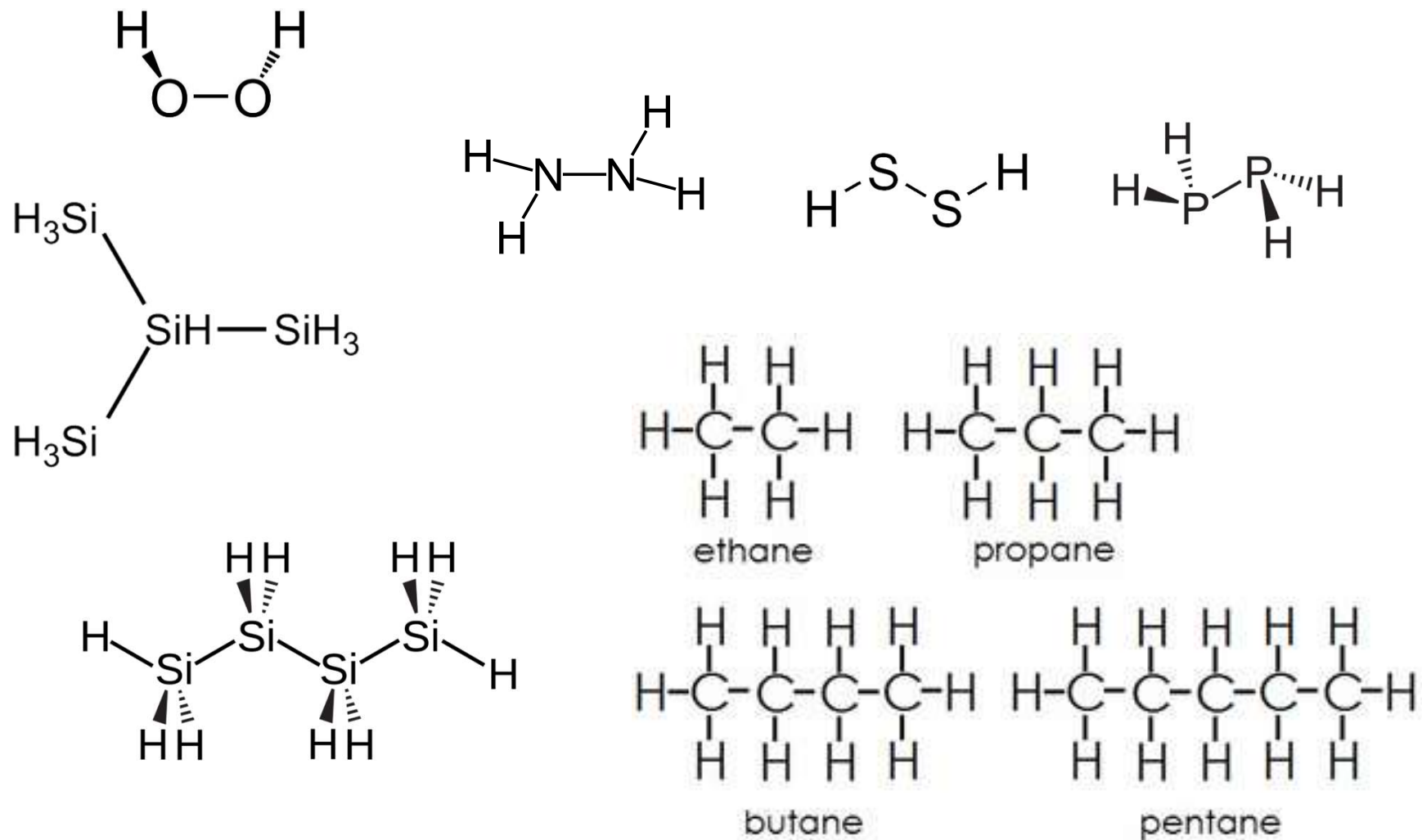
B₁₂H₁₂²⁻



Třístředová dvouelektronová vazba

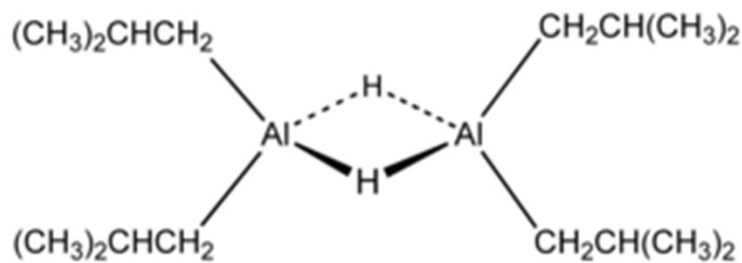
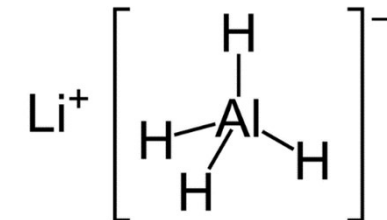
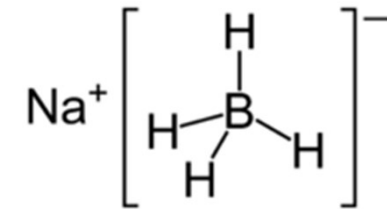
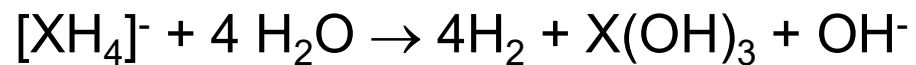


Polymerní hydridy

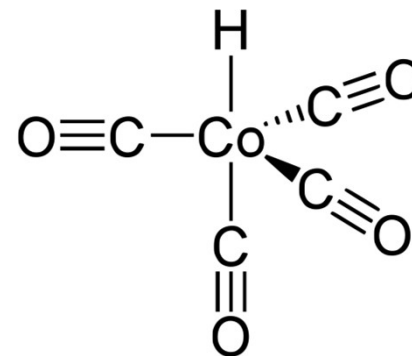


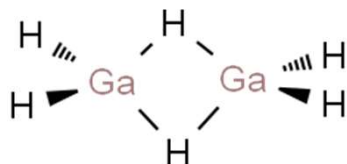
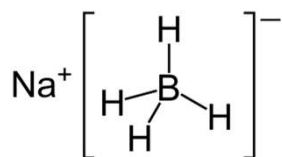
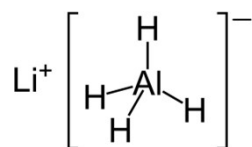
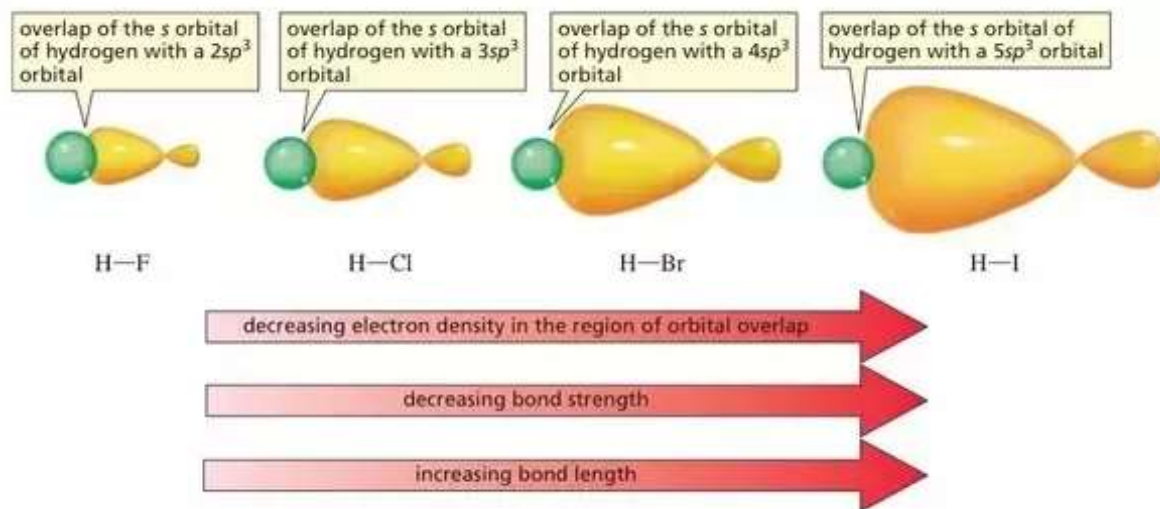
5. Komplexní hydridy:

- typ $[\text{XH}_4]^-$ (X= B, Al, Ga), H^- koordinované na ionty kovů
- nejběžnější jsou hydridové komplexy B a Al, např.: $\text{Na}[\text{BH}_4]$, $\text{Li}[\text{AlH}_4]$
- většinou rozpustné v org.rozpouštědlech
- krystalické nebo kapalně látky
- silná redukční činidla
- bouřlivá reakce s vodou:



Diisobutylaluminium hydride





H₂ Main Group Elemental Hydrides **He**

LiH	BeH ₂
NaH	MgH ₂
KH	CaH ₂
RbH	SrH ₂
CsH	BaH ₂

BH ₃
AlH ₃
GaH ₃
InH ₃

CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	Ne
SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	Ar
GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr	Kr
SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Te	HI	Xe

Lewis Acids

Lewis Bases

Lewis Acid/Base Complexes

S řadou prvků vodík netvoří binární sloučeniny, tyto prvky s velice nízkou afinitou k vodíku jsou v periodické tabulce někdy označovány jako **vodíková mezera**. Mezi typické prvky vodíkové mezery patří např. mangan, železo, kobalt, stříbro a zlato.

Periodic Table of Elemental Hydride Types

		Covalent Hydride															
		Metallic Hydride															
		Intermediate Hydride															
		Ionic Hydride															
		Hydride Gap															
Li	Be											H	He				
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	B	C	N	O	F	Ne
K	Ca	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Rb	Sr	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Cs	Ba											In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Fr	Ra											Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am									

Deuterium ^2H

= stabilní izotop, nepodléhá radioaktivní přeměně. V přírodě připadá na jeden atom deuteria cca 6 000 atomů normálního vodíku.

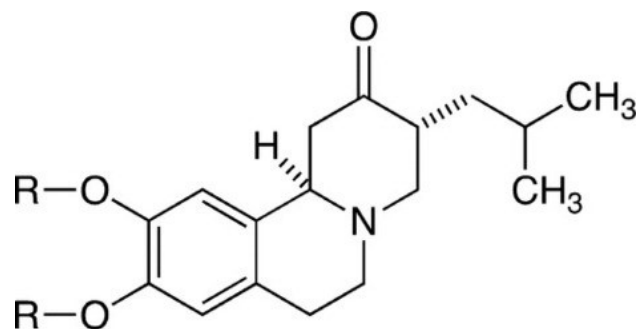
Ve spojení s kyslíkem tvoří deuterium tzv. těžkou vodu, D_2O . Tato sloučenina má významné využití v jaderném průmyslu. Je velmi účinným moderátorem, tedy látkou zpomalující rychlost neutronů. Této vlastnosti se již od druhé světové války využívá v určitém typu jaderných reaktorů k přípravě plutonia z uranu.

Deuterium je využíváno také jako účinný stopovač (tracer) biochemických reakcí. Pokud je k výzkumu distribuce určité sloučeniny v organismu použita látka, která má atomy vodíku nahrazeny deuteriem, lze vysledovat její biochemické přeměny analýzou vzniklých metabolitů.

x pomalejší kinetika reakce vlivem těžšího izotopu

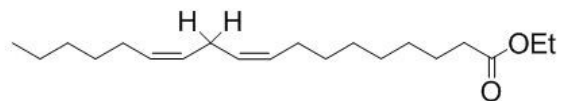
Deuterovaná léčiva

Díky kinetickému izotopovému efektu mohou mít léčiva obsahující deuterium významně pomalejší metabolismus a tím pádem i delší poločas setrvání látky organismu.

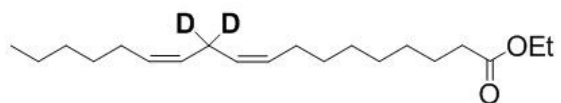


- 1 R = CD₃ (deutetrabenazine; Austedo)
- 2 R = CH₃ (tetrabenazine)

Deuterovaná forma tetrabenazinu, používaná k léčbě tardivní dyskinesie a Huntingtonovy chorey.



Ethyl Linoleate



Ethyl 11,11-D₂-Linoleate

Doplněk stravy pro léčení neurodegenerativních chorob jako je Friedreichova ataxie a dětská neuroaxonální dystrofie.

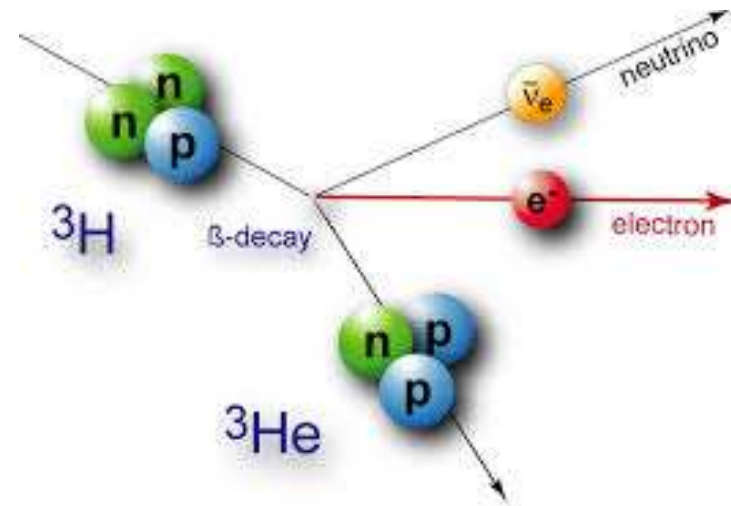
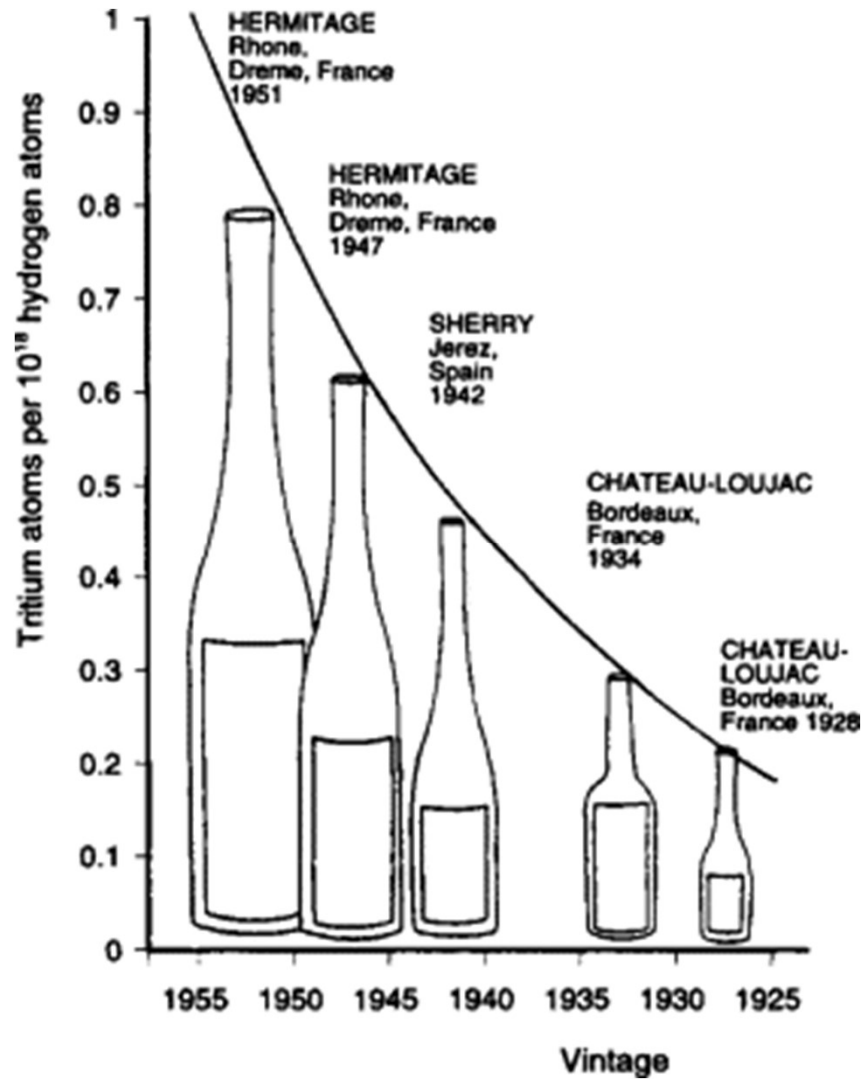
Tritium ^3H

- vzniká v přírodě působením kosmického záření. Tvoří asi 10^{-17} - 10^{-18} % přírodního vodíku

- používá se jako značkovací izotop v medicíně

Vlastnost	Normální voda (H_2O)	Těžká voda (D_2O)	Tritiová voda (T_2O)
Molární hmotnost	18,0153 g/mol	20,0294 g/mol	22,0315 g/mol
Teplota tání	0 °C	3,82 °C	4,48 °C
Teplota varu (při normálním tlaku)	100 °C	101,42 °C	101,51 °C
Maximální hustota	0,9997 g/cm ³	1,1072 g/cm ³	1,85 g/cm ³
Maximální hustota je při	3,98 °C	11,2 °C	
Hodnota pK _w při 25 °C	14,000	14,869	
pH (při 25 °C)	7,00	7,41	

Tritium



Poločas rozpadu $T_{1/2} = 12.46$ roku

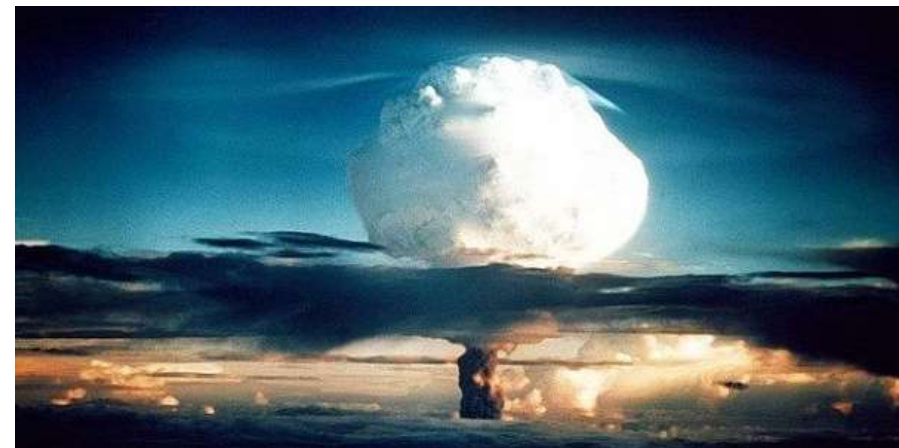
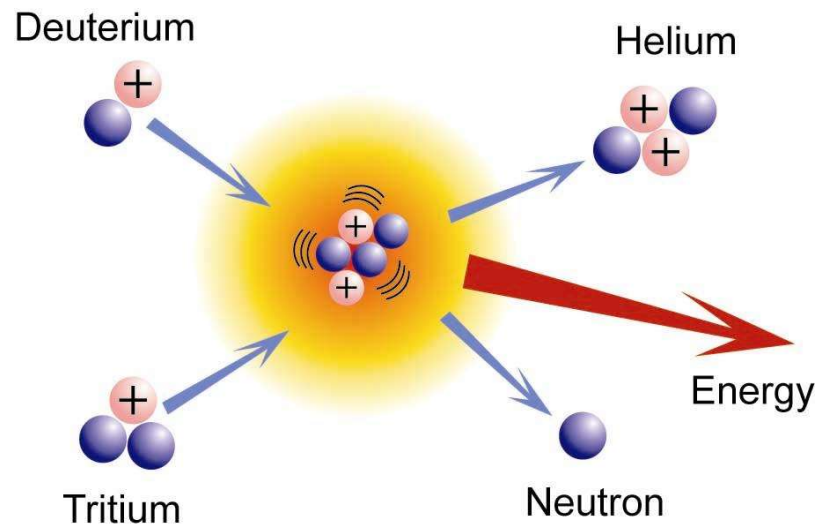
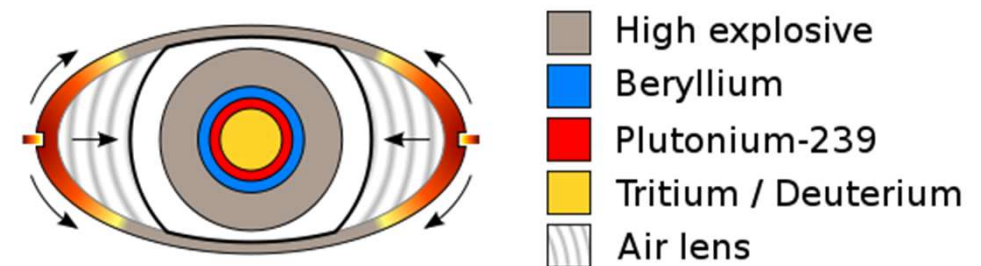
Datování vína a koňaku.

Vodíková bomba

- patří mezi zbraně hromadného ničení. Její účinky jsou mnohem ničivější než účinky atomové bomby.

První vodíková bomba: 1. 11. 1952, Marshallovy ostrovy, síla několik megatun TNT.

U.S. Swan Device - 1956



Primary Reactions in a Fusion Bomb



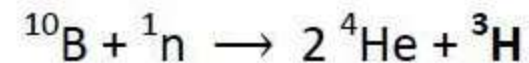
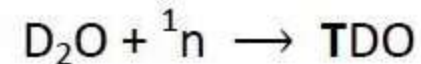
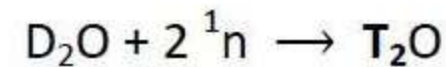
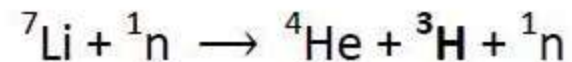
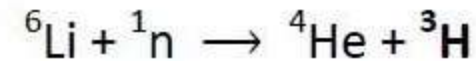
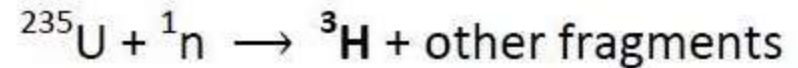
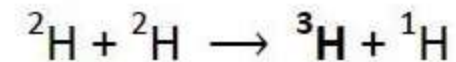
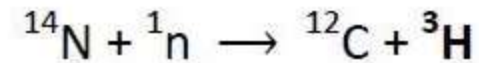
The temperature and pressure in a fusion bomb can be as high as 100 million K and 64 billion atm.

Jaderná fúze

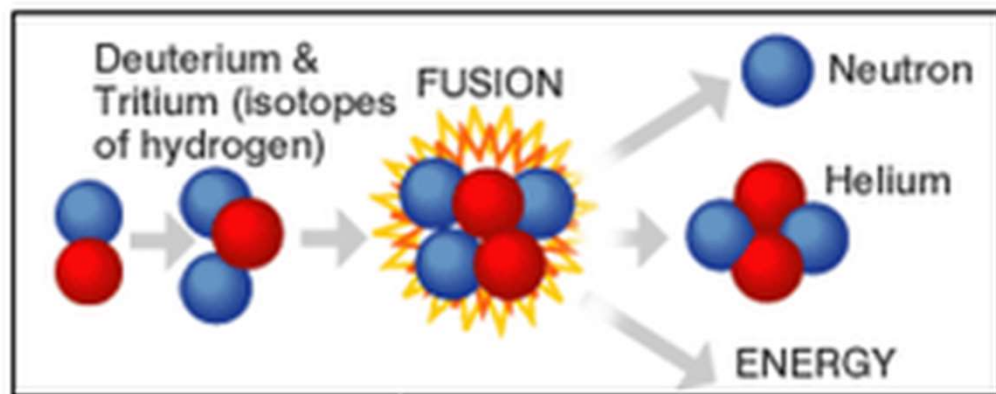
V reaktoru vzniká při záchytu neutronů na lehkých prvcích obsažených v jaderném palivu nebo chladivu.

V **chladivu** vzniká přímo záchytem na deuteriu (u současných lehkovodných reaktorů zanedbatelný) reakcí atomů bóru, který se používá k regulaci výkonu reaktoru ve formě kyseliny borité.

Většina tritia se přeměňuje na tzv. tritiovou vodu a stává se součástí normálního koloběhu vody.



NUCLEAR FUSION



Thermonuclear reactor

