

Vodík

Vodík ${}^1\text{H}$ je najrozšírenejší prvok vo vesmíre a tretí najrozšírenejší (po kyslíku a kremíku) na Zemi. Je prvým členom periodickej sústavy prvkov. Jadro atómu vodíka tvorí jeden protón a v elektrónovom obale je jeden elektrón v 1s orbitále.

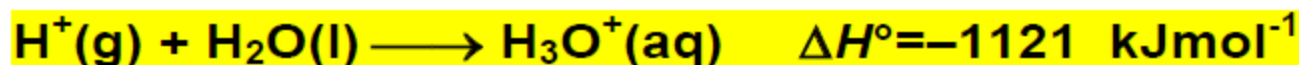
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
1.	H																	He
2.	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3.	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4.	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5.	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6.	Cs	Ba	La – Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7.	Fr	Ra	Ac – Lr	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une							
			La – Lu	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac – Lr	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Vodík má špecifické postavenie v periodickom systéme. Často sa umiestňuje spolu s alkalickými kovmi v prvej skupine periodickej sústavy, ako to odpovedá elektrónovej konfigurácii ns^1 .

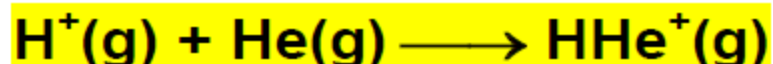
Elektrónová konfigurácia a väzbové vlastnosti vodíka

Odtrhnutím jedného elektrónu z atómu vodíka vzniká **katión H^+** . Ionizačná energia atómu vodíka je vysoká $I_1 = 13,6 \text{ eV}$ (pre porovnanie ionizačné energie alkalických kovov sa pohybujú okolo hodnoty 5 eV), takže **existencia samotného katiónu H^+ je málo pravdepodobná**.

Tendencia k získaniu elektrónov je v prípade protónu taká výrazná, že vo vodných roztokoch sa H^+ zlučuje s vodou ako Lewisovou zásadou za vzniku oxóniových katiónov H_3O^+ .



Tendencia k vytvoreniu väzby je taká výrazná, že v plynnom skupenstve reaguje **hydrón** aj s takým málo reaktívnym vzácnym plynom ako je hélium.



Pripojením jedného elektrónu k atómu vodíka vzniká **hydridový anión H^-** s elektrónovou konfiguráciou najbližšieho vzácného plynu hélia.

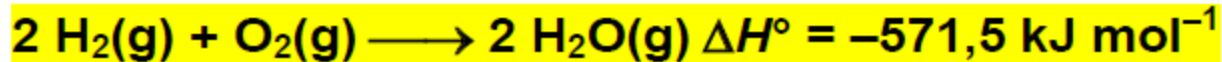


Vlastnosti vodíka

Vodík H₂

(divodík) je pri bežných chemických podmienkach **plynná látka**, ktorá sa skladá z dvojatómových molekúl s jednoduchou väzbou medzi atómami vodíka. Je bezfarebný, bez zápachu a vo vode sa pomerne málo rozpúšťa. Pomerne dobre sa rozpúšťa v niektorých kovoch, najlepšie v paládiu (v objemovom pomere Pd : H \approx 1 : 900).

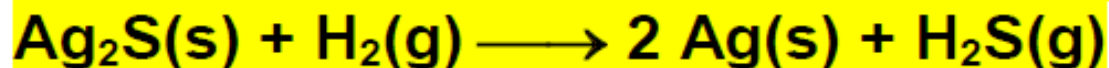
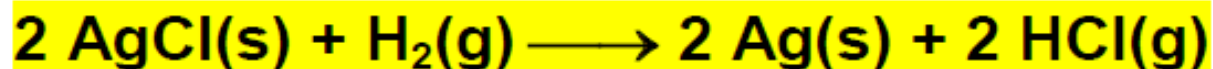
Vodík sa zlučuje priamo s mnohými prvkami, zvyčajne pri zvýšenej teplote. S fluórom reaguje za výbuchu už aj pri teplotách nižších ako $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$, s chlóróm pri laboratórnej teplote, najmä pri osvetlení. Pri určitom pomere vytvára vodík s kyslíkom výbušnú zmes – výbušný plyn.



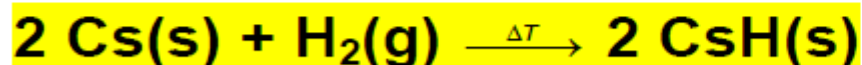
Vodík ako palivo a priame vodíkové palivové články



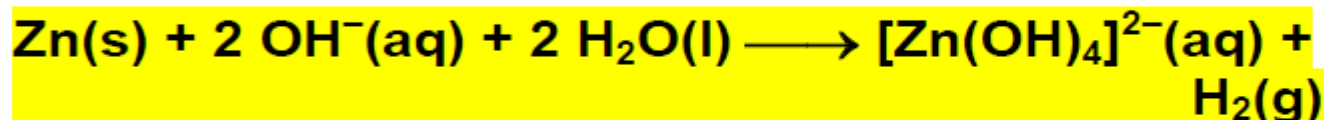
Vodík vo všeobecnosti pôsobí ako **redukovadlo**. Pri vyšších teplotách vyredukuje kovy z ich oxidov a podobne redukuje aj niektoré soli kovov, napr. halogenidov a sulfidov.



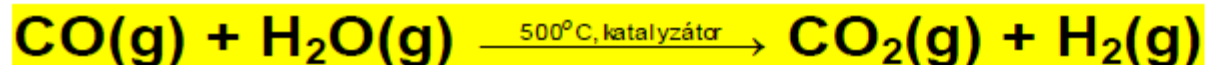
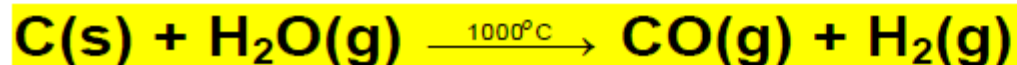
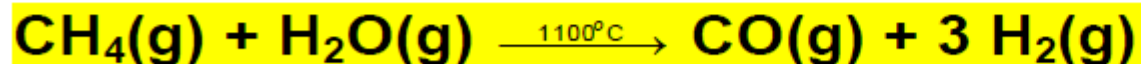
Vodík však môže pôsobiť aj ako **oxidovadlo**, a to pri reakciách s kovmi, ktoré majú malé hodnoty elektronegativity za tvorby hydridov



V laboratórnych podmienkách môžeme pripraviť vodík reakciou zriedených silných neoxidujúcich kyselín s neušľachtilými kovmi, resp. roztokov hydroxidov alkalických kovov s tými neušľachtilými kovmi, ktorých hydroxidy majú amfotérny charakter (reagujú aj s roztokmi hydroxidov).



Priemyselne sa vodík vyrába z uhľovodíkov, pri vysokej teplote katalytickou reakciou (reforming), alebo reakciou vodnej pary s rozžeraveným uhlím (koksom) – výroba „vodného plynu“ (zmes CO + H₂).



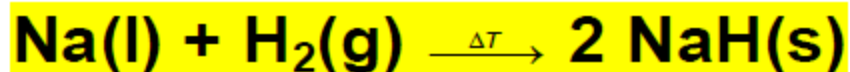
Hydridy

Vodík sa zlučuje s mnohými prvkami za vzniku binárnych zlúčenín, ktoré sa súhrne označujú pojmom *hydridy*. Pojem *hydrid* sa používa aj v užšom význame slova pre označenie binárnych zlúčenín kovových prvkov a vodíka vzorca E_mH_n . Tieto hydridy, zvlášť v prípade prechodných prvkov, majú často aj nestechiometrické zloženie.

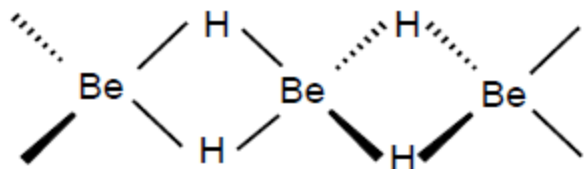
Binárne hydridy zvyčajne delíme do skupín podľa predpokladaného typu väzieb:

Molekulové hydridy tvoria prevažne *p*-prvky. Atómy prvku a vodíka sú viazané kovalentnými, zväčša polárnymi, väzbami.

Iónové hydridy obsahujú anióny H^- , ktoré sú viazané s kationmi kovov iónovou väzbou. Vytvárajú ich najmenej elektronegatívne prvky, a to alkalické kovy a kovy alkalických zemín. Pripravujú sa priamou syntézou roztaveného kovu a vodíka, napr.



Polymérne kovalentné hydridy majú atómy prvku viazané s atómami vodíka kovalentnými, väčšinou elektrónovo-deficitnými väzbami. Rozumieme tým delokalizované väzby vytvorené pomocou viaccentrových väzbových orbitálov,



Štruktúra hydridu berylnatého $(\text{BeH}_2)_x$

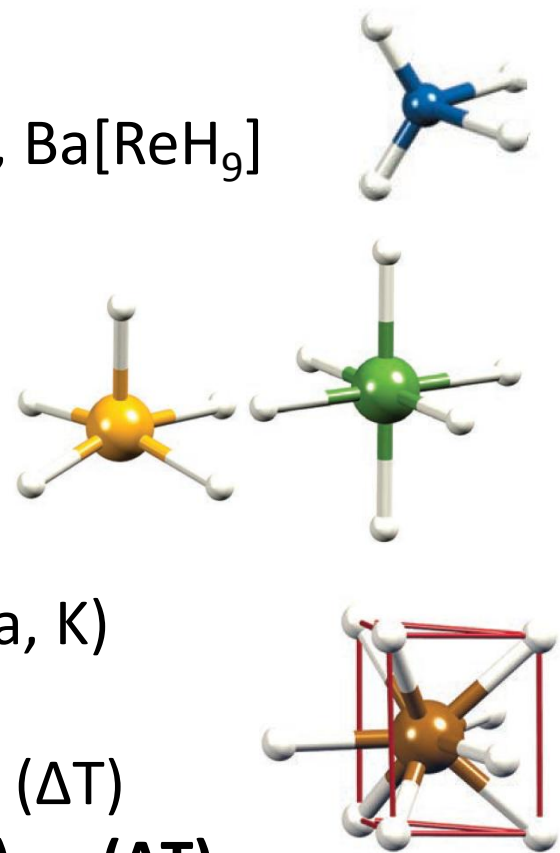
pre ktoré je k dispozícii menej elektrónov, ako bolo pôvodných atómových orbitálov.

Kovové hydridy sú intersticiálne zlúčeniny s atómami vodíka v dutinách kryštálovej štruktúry kovu. Tvorí ich väčšina prechodných prvkov (napr. kovy podskupín Cr, Fe, Co a Ni). Vo viacerých prípadoch sú to nestechiometrické zlúčeniny, zloženie ktorých sa mení v závislosti od tlaku vodíka a teploty pri ich príprave.

Hydridy prechodného typu obsahujú väzby iónového až kovalentného charakteru. Tieto hydridy tvoria prvky tretej, štvrtej, a piatej skupiny periodickej sústavy a lantanoidy a aktinoidy. Sú to nestechiometrické zlúčeniny s premenlivým obsahom vodíka.

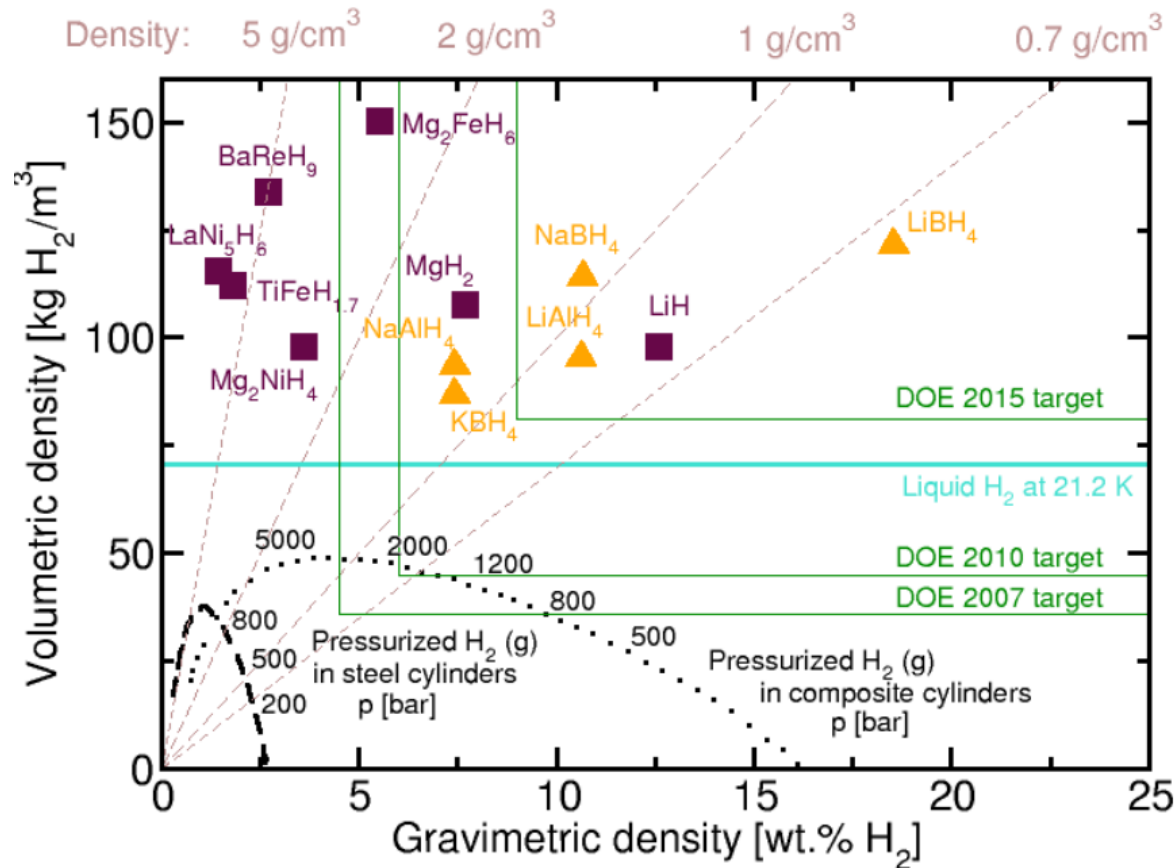
Ionové hydridy a Hydridokomplexy

- H^- ionové hydridy – Lewisové zásady
- H^- ako ligandy napr. $\text{Mg}_2[\text{NiH}_4]$, $\text{Mg}_2[\text{FeH}_6]$, $\text{Ba}[\text{ReH}_9]$
- **Najznámejšie a najdôležitejšie**
- **$\text{Li}[\text{BH}_4]$, $\text{Na}[\text{BH}_4]$, $\text{Na}[\text{AlH}_4]$, $\text{Mg}[\text{AlH}_4]_2$**
- Dehydrogenácia a zásoba vodíka
- $4 \text{LiH(s)} + \text{AlCl}_3\text{(s)} = \text{Li}[\text{AlH}_4]\text{(s)} + 3 \text{LiCl(s)}$
- $4 \text{LiH(s)} + \text{BF}_3\text{(s)} = \text{Li}[\text{BH}_4]\text{(s)} + 3 \text{LiF(s)}$
- $2 \text{MH(s)} + \text{B}_2\text{H}_6\text{(g)} = 2 \text{M}[\text{BH}_4]\text{(s)}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$)
- $2 \text{Li}[\text{BH}_4]\text{(s)} = 2 \text{LiH(s)} + 2 \text{B(s)} + 3 \text{H}_2\text{(g)}$ (ΔT)
- **$2 \text{Na}[\text{AlH}_4]\text{(s)} = 2 \text{NaH(s)} + 2 \text{Al(s)} + 3 \text{H}_2\text{(g)}$ (ΔT)**
- $\text{Na}[\text{AlH}_4]\text{(s)} + 4 \text{H}_2\text{O(l)} = \text{Na}[\text{Al(OH)}_4]\text{(aq)} + 4 \text{H}_2\text{(g)}$
- $\text{Li}[\text{AlH}_4]\text{(s)} + 4 \text{H}_2\text{O(l)} = \text{LiOH(s)} + \text{Al(OH)}_3\text{(s)} + 4 \text{H}_2\text{(g)}$



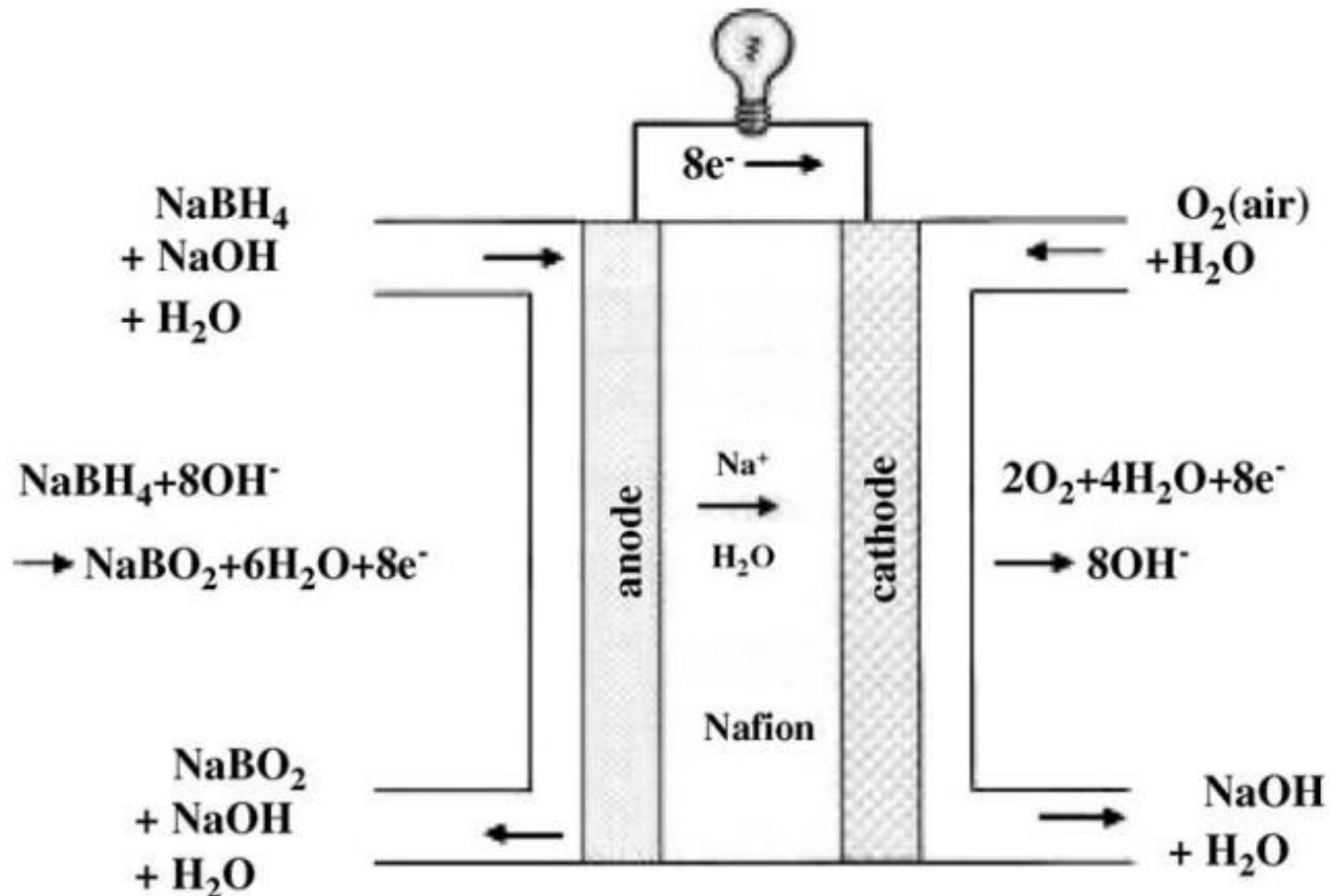
Komplexné hydridy na uschovávanie vodíka

- $3 \text{ Na[AlH}_4\text{](s)} = \text{Na}_3\text{[AlH}_6\text{](s)} + 2 \text{ Al(s)} + 3 \text{ H}_2\text{(g)}$
- $2 \text{ Na}_3\text{[AlH}_6\text{](s)} = 6 \text{ NaH(s)} + 2 \text{ Al(s)} + 3 \text{ H}_2\text{(g)}$

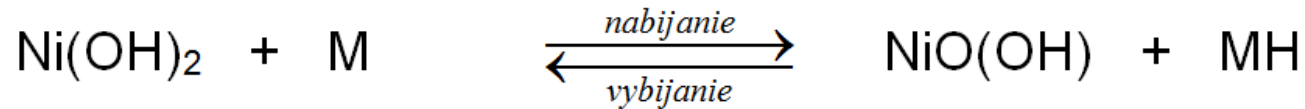
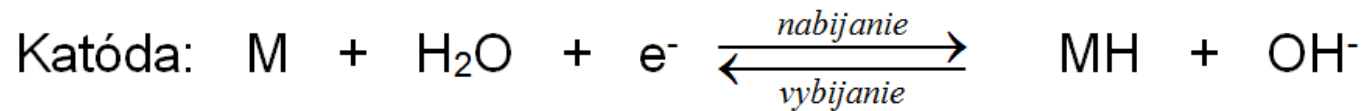
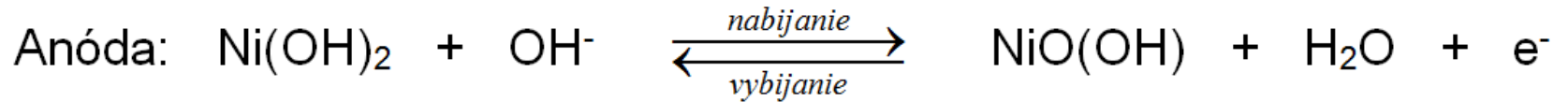


Priame borohydridové palivové články

- Anóda: $\text{Na}[\text{BH}_4] + 8 \text{OH}^- = \text{NaBO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{e}^-$ ($E^\circ = -1,24 \text{ V}$)
- Katóda: $2 \text{O}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{e}^- = 8 \text{OH}^-$ ($E^\circ = +0,40 \text{ V}$)



Nikel-metal hydridové batérie (NiMH)



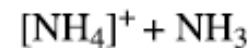
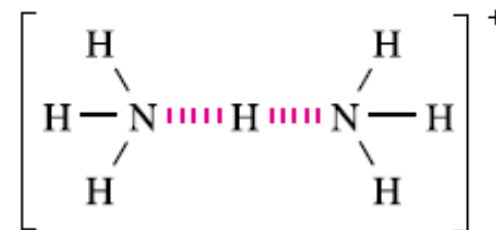
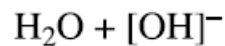
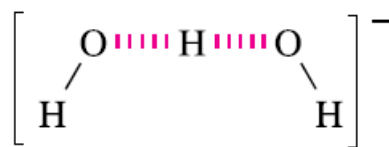
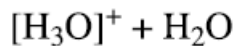
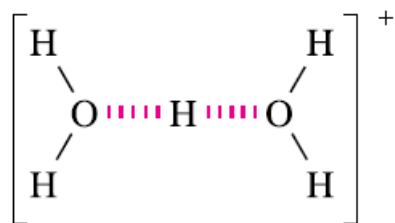
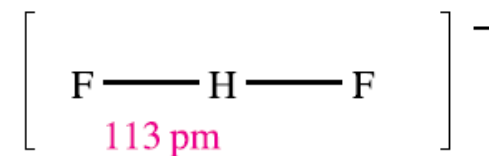
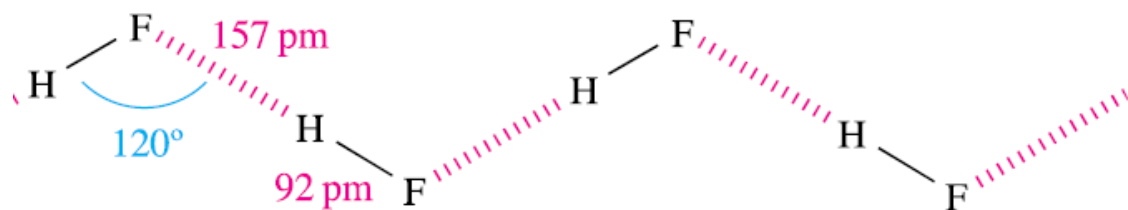
M = LaNi₅,

AB₅ A = Ce, Nd, Pr, B = Ni, Co, Mn, Al

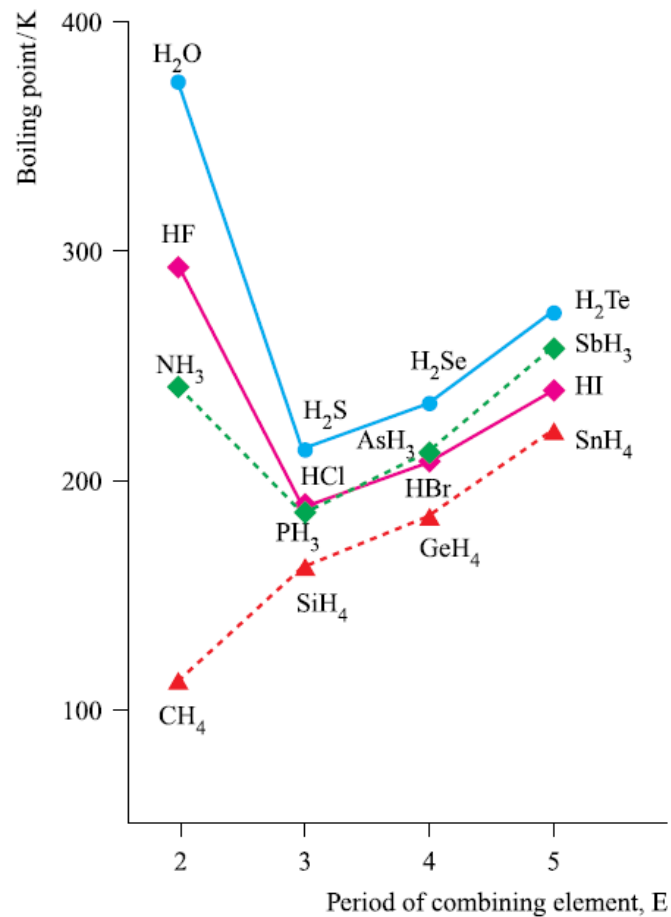
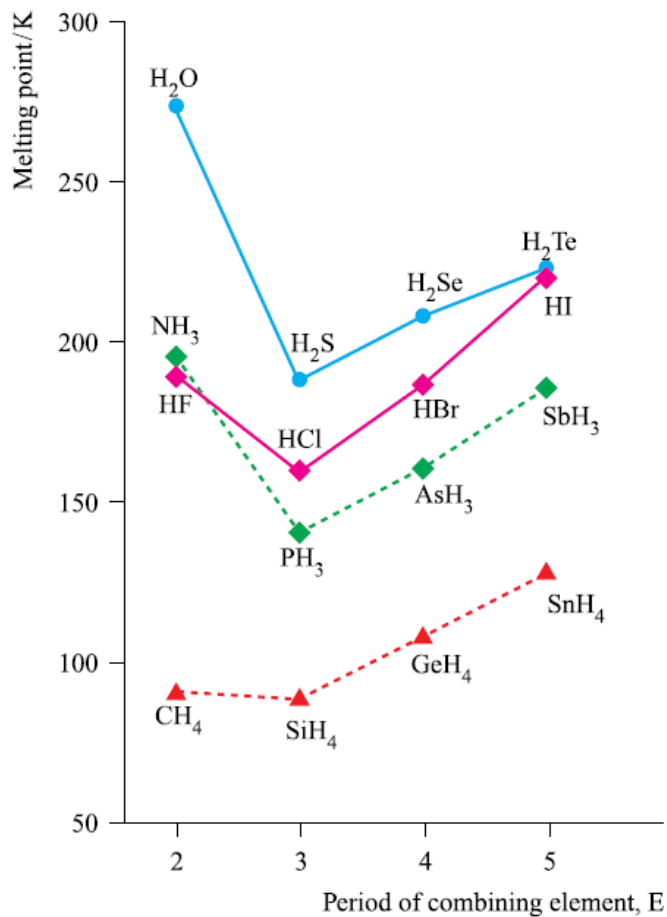
AB₂ A = Ti, V = Ni, Zr,



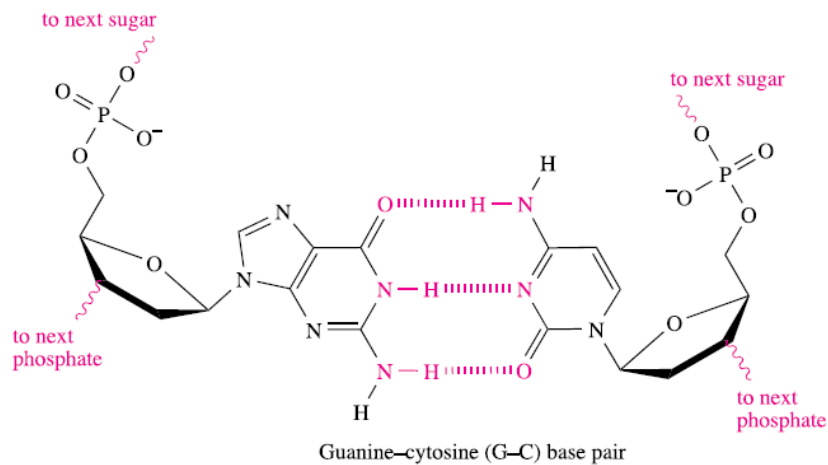
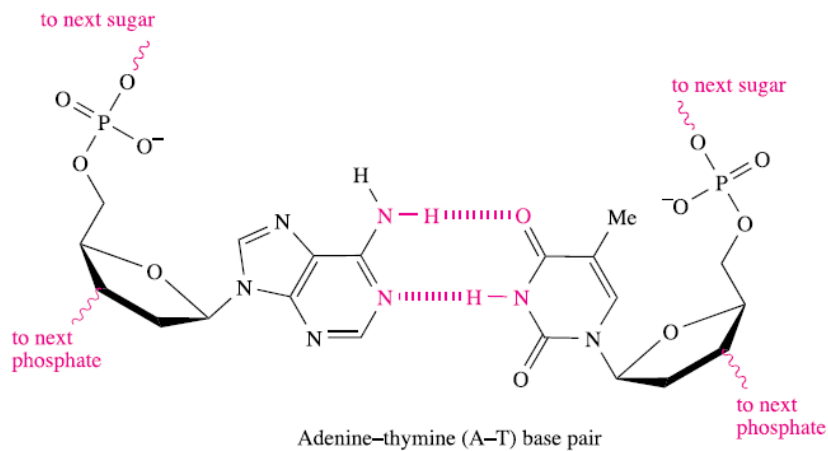
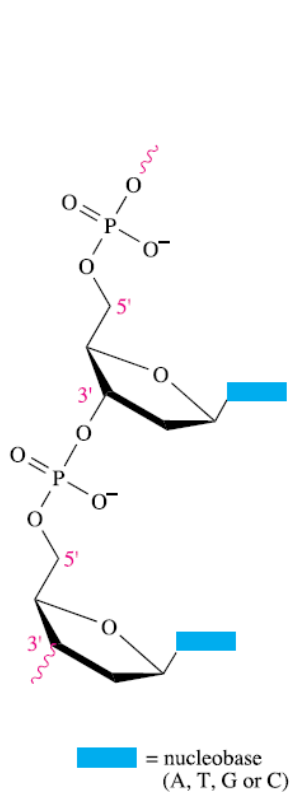
Vodíkové vazby X-H...Y



Vodíkové vazby X-H...Y



Vodíkové vazby X-H...Y



Voda

je nielen najvýznamnejšou, ale aj najrozšírenejšou zlúčeninou vodíka a kyslíka. Atómy vodíka sú s atómom kyslíka viazané jednoduchou väzbou s dĺžkou $l(\text{O-H}) = 96 \text{ pm}$. Väzby O-H sú v dôsledku rozdielnej elektronegativity oboch prvkov polárne. Molekula má zalomenú štruktúru (väzbový uhol $\alpha(\text{HOH}) = 104,5^\circ$).

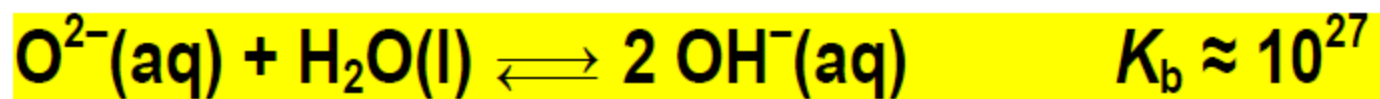
Dôsledkom zalomenej štruktúry a polarizácie väzieb je skutočnosť, že aj molekula vody ako celok je polárna (dipólový moment $\mu = 1,84 \text{ D}$). Dôsledkom polarizácie vody ako látky ($\epsilon_r = 70$) je, že voda je veľmi polárnym rozpúšťadlom, vhodným na rozpúšťanie polárnych a iónových zlúčenín.

Voľné elektrónové páry na atóme kyslíka a elektronegativita kyslíka podmieňujú existenciu **väzieb vodíkovým mostíkom** medzi jednotlivými molekulami, čo má za následok nezvyčajne vysokú teplotu topenia aj teplotu varu vody v porovnaní s ďalšími látkami rovnakej štruktúry.

Teploty varu a topenia binárnych zlúčenín prvkov 16. skupiny s vodíkom

	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Teplota topenia $t_f/^\circ\text{C}$	0	-85,6	-65,7	-51
Teplota varu $t_v/^\circ\text{C}$	100	-60,35	-41,4	-2

Z hľadiska **protolytických vlastností** treba pripomenúť, že voda vykazuje amfiprotné vlastnosti. **Je veľmi slabou kyselinou** a to znamená, že od nej odvodený anión OH^- je silnou zásadou a oveľa slabšou kyselinou než voda. Z toho logicky vyplýva, že O^{2-} bude oveľa silnejšou zásadou a preto veľmi prudko reaguje s vodou – hydrolyzuje.

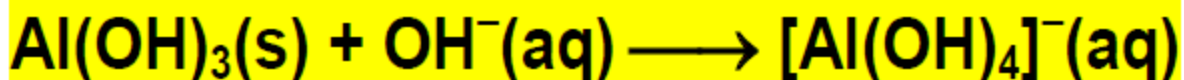
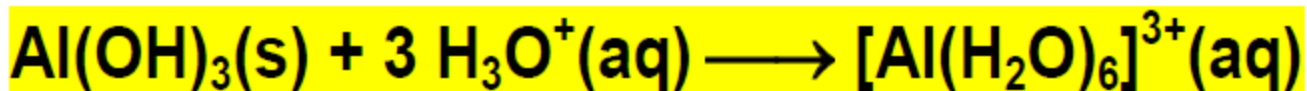


Voda **je aj slabou zásadou** a prijatím protónu od silnejšej kyseliny vzniká kation H_3O^+ . Uvedené skutočnosti sa spoločne označujú pojmom nivelizujúci účinok vody ako rozpúšťadla.

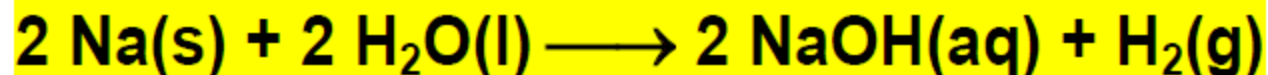
Vlastnosti vody ako formálne dvojsýtnej kyseliny dovoľujú odvodiť od nej dva rady solí *hydroxidy* a *oxidy*. Takmer všetky hydroxidy sú schopné reagovať s vodnými roztokmi kyselín za vzniku príslušných solí (neutralizácia).



Niektoré hydroxidy tejto skupiny vykazujú *amfotérne vlastnosti* – reagujú aj s vodnými roztokmi kyselín aj s roztokmi hydroxidov za vzniku rozpustných produktov,



Z hľadiska **redoxných vlastností** vody možno konštatovať, že atómy vodíka sú vo vode v maximálnom možnom pozitívnom oxidačnom stave a preto sa môžu atómy vodíka len redukovať. Atóm kyslíka vo vode vykazuje oxidačné číslo $-II$, čo je najnižšie možné oxidačné číslo dosiahnuteľné pre atóm kyslíka a preto sa môže len oxidovať. V **skutočnosti voda má len veľmi slabé oxidačné vlastnosti**, ktoré sa prejavujú vyredukovaním vodíka H_2 len v prítomnosti veľmi silných redukcií, akými sú napr. alkalické kovy.



Redukčné vlastnosti vody a vznik molekulového kyslíka O_2 sa prejavujú len v prítomnosti takého silného oxidovadla, akým je fluór F_2 .



Keďže **voda slúži skôr ako dobré polárne rozpúšťadlo**, v ktorom sa dobre rozpúšťajú veľmi rôznorodé látky, nemá zmysel uvažovať o vylučovacích reakciách, na ktorých by sa voda podieľala ináč ako rozpúšťadlo.