

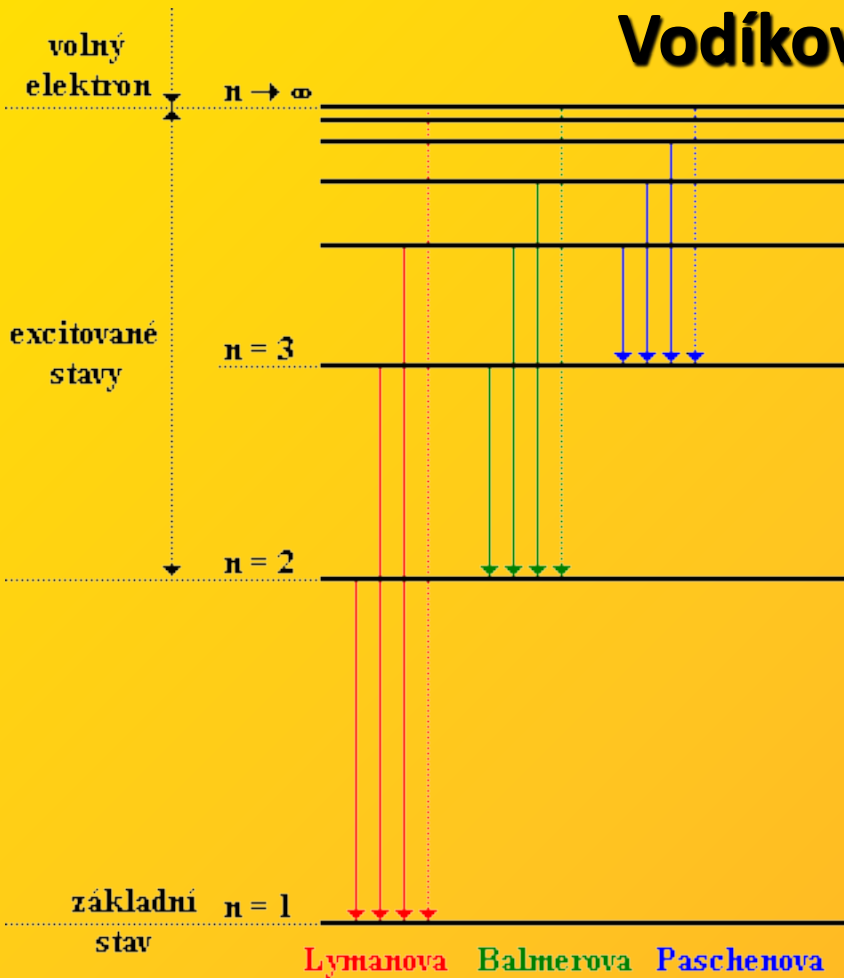
2. Chemie vodíku, rozdíly a podobnosti sloučenin vodíku, reaktivita a možnosti využití

1 IA	2 IIA
Vodík 1 H 1,00794(7)	
Lithium 3 Li 6,941(2)	Beryllium 4 Be 9,012182(3)
Sodík 11 Na 22,989770(2)	Hořčík 12 Mg 24,3050(6)
Draslík 19 K 39,0983(1)	Vápník 20 Ca 40,078(4)
Rubidium 37 Rb 85,4678(3)	Stroncium 38 Sr 87,62(1)
Cesium 55 Cs 132,90545(2)	Baryum 56 Ba 137,327(7)
Franclium 87 Fr (223,0197)	Radium 88 Ra (226,0254)

3 IIIB	4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB
Skandium 21 Sc 44,955910(8)	Titan 22 Ti 47,867(1)	Vanad 23 V 50,9415(1)	Chrom 24 Cr 51,9961(6)	Mangan 25 Mn 54,938049(9)	Železo 26 Fe 55,845(2)	Kobalt 27 Co 58,933200(9)	Nikl 28 Ni 58,6934(2)	Měď 29 Cu 63,546(3)	Zinek 30 Zn 65,39(2)
Yttrium 39 Y 88,90585(2)	Zirkonium 40 Zr 91,224(2)	Niob 41 Nb 92,90638(2)	Molybden 42 Mo 95,94(1)	Technecium 43 Tc (98,9063)	Ruthenium 44 Ru 101,07(2)	Rhodium 45 Rh 102,90550(2)	Palladium 46 Pd 106,42(1)	Stříbro 47 Ag 107,8682(2)	Kadmium 48 Cd 112,411(8)
57-70 Lantha- noidy	Hafnium 72 Hf 178,49(2)	Tantal 73 Ta 180,9479(1)	Wolfram 74 W 183,84(1)	Rhenium 75 Re 186,207(1)	Osmium 76 Os 190,23(3)	Iridium 77 Ir 192,217(3)	Platina 78 Pt 195,078(2)	Zlato 79 Au 196,96655(2)	Rtuť 80 Hg 200,59(2)
89-102 Akti- noidy	Rutherfordium 104 Rf (261,110)	Dubnium 105 Db (262,1144)	Seaborgium 106 Sg (263,1166)	Bohrium 107 Bh (264,12)	Hassium 108 Hs (265,1306)	Mitnerium 109 Mt (266)	Ununnilium 110 Uun (269)	Unununium 111 Uuu (272)	Ununbium 112 Uub (277)

13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	18 0
					Helium 2 He 4,002602(2)
Bor 5 B 10,811(7)	Uhlík 6 C 12,0107(8)	Dusík 7 N 14,00674(7)	Kyslík 8 O 15,9994(3)	Fluor 9 F 18,9984032(5)	Neon 10 Ne 20,1797(6)
Hliník 13 Al 26,981538(2)	Křemík 14 Si 28,0855(3)	Fosfor 15 P 30,973761(2)	Síra 16 S 32,066(6)	Chlor 17 Cl 35,4527(9)	Argon 18 Ar 39,948(1)
Gallium 31 Ga 69,723(1)	Germanium 32 Ge 72,61(2)	Arsen 33 As 74,92160(2)	Selen 34 Se 78,96(3)	Brom 35 Br 79,904(1)	Krypton 36 Kr 83,80(1)
Indium 49 In 114,818(3)	Cín 50 Sn 118,710(7)	Antimon 51 Sb 121,760(1)	Tellur 52 Te 127,60(3)	Jod 53 I 126,90447(3)	Xenon 54 Xe 131,29(2)
Thallium 81 Tl 204,3833(2)	Olovo 82 Pb 207,2(1)	Bismut 83 Bi 208,98038(2)	Polonium 84 Po (208,9824)	Astat 85 At (209,9871)	Radon 86 Rn (222,0176)

Vodíkové spektrum



$$f = R(1/m^2 - 1/n^2)$$

kde $n > m$

m=1 série Lymanova (UV)

m=2 série Balmerova (VIZ)

m=3 série Paschenova (IR)

m=4 série Brackettova (IR)

m=5 série Pfundova (IR)



Hydrogen emission spectrum lines in the visible range. These are the four visible lines of the Balmer series.

^1H , ^2H (**D**) 0,0156 % v H, ^3H (**T**) - izotopy

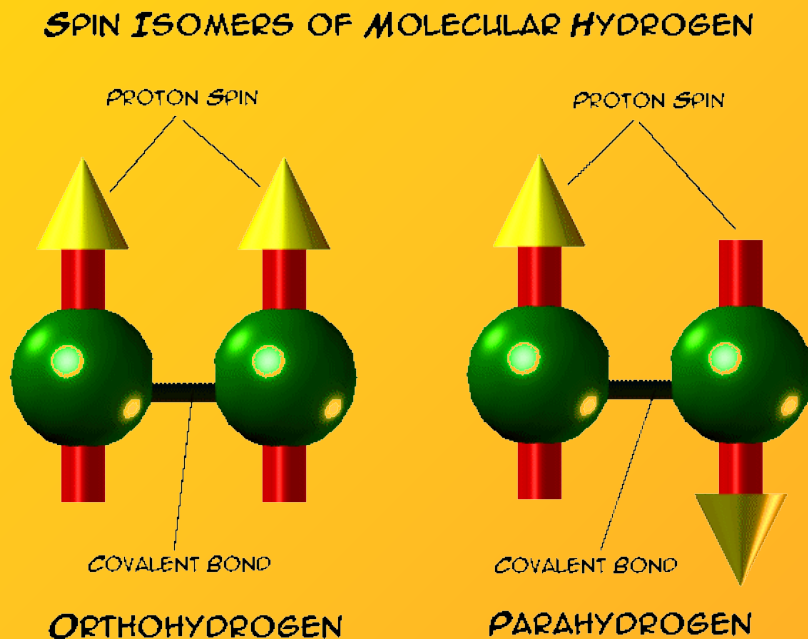
D_2O b.t. $3,8\text{ }^\circ\text{C}$, b.v. $101,4\text{ }^\circ\text{C}$ – záměna H/D ovlivňuje fyzikální (skupenské přechody, vibrace) i chemické chování (disociační energie) sloučenin – **izotopový efekt** (u vodíku velmi výrazné)

H_2 – orto-/para-vodík

- jaderné/spinové izomery

20,1 K: 99,7 % para

lab. teplota: $\frac{3}{4}$ ortho a $\frac{1}{4}$ para (rovnováha dále nezávislá na teplotě)



D_2 – orto-/para-

0 K:

100 % orto

labor. teplota:

66 % orto a

33 % para

T_2 – orto-/para-

Rozdělení jako u H_2

^3H (T): radioaktivní

- poločas 12,3 let, čistý β -zářič
- připraveno reakcí $^2\text{H}(^2\text{H}, p)^3\text{H}$
- v přírodě vzniká $^{14}\text{N}(n, ^3\text{H})^{12}\text{C}$
- vyrábí se reakcí $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$
- používá se především v biochemii, ke značení a sledování metabolitů

Vazebné možnosti

- **biatomické** molekuly H_2 (D_2 nebo T_2)
- kovalentní dvouelektronová σ vazba
- iontová vazba (hydridy elektropozitivních kovů)
- vodíková vazba (více dále)

H (silně reaktivní)

H^+ (extrémně malý, **vždy solvatovaný** jako $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$, např. H_3O^+ , H_5O_2^+ , H_9O_4^+)

H^- (objemný, **silná báze**)

H_2 , H_2^+ , H_2^- , nebo H_3^+ (atmosféra Jupiteru)

H jako základ protonových kyselin



Síla kyselin se mění:

- 1) U vícesytných kyselin se po sobě jdoucí disociační konstanty K_a snižují přibližně v poměru $1 : 10^{-5} : 10^{-10} : \dots$
- 2) Hodnota první disociační konstanty závisí u kyselin $\text{XO}_m(\text{OH})_n$ citlivě na m , při konstantním m je na n nezávislá

pK_a některých jednojaderných kyselin

X(OH)_n (velmi slabé)	XO(OH)_n (slabé)	$\text{XO}_2(\text{OH})_n$ (silné)	$\text{XO}_3(\text{OH})_n$ (velmi silné)
Cl(OH) 7,2	NO(OH) 3,3	NO ₂ (OH) -1,4	ClO ₃ (OH) (-10)
B(OH) ₃ 9,2	ClO(OH) 2,0	ClO ₂ (OH) -1,0	MnO ₃ (OH)
Si(OH) ₄ 10,0	SO(OH) ₂ 1,9	SO ₂ (OH) ₂ < 0	

Vodíková vazba - může být inter- i intramolekulární

- elektrostatický model (převládá u slabých vazeb)
- kovalentní model (převládá u silných vazeb)



A je **elektronegativní** atom, B má většinou volný elektronový pár

A: F, O, N občas C a P, S, Cl, Br, I...

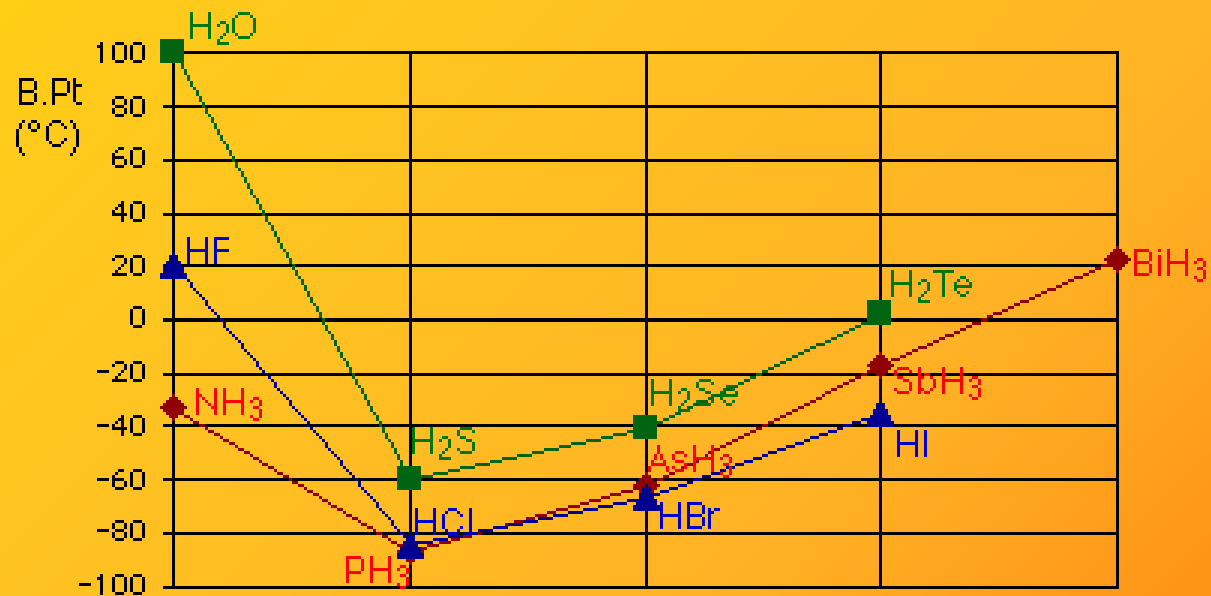
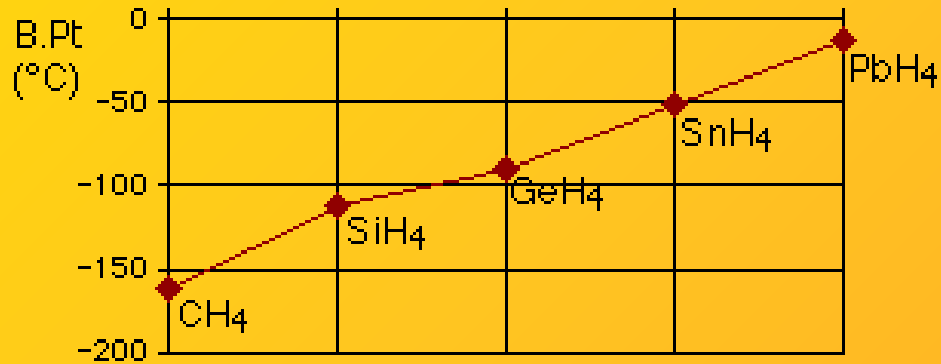
B: F, O, N, Cl...

- existují i vodíkové vazby C-H \cdots O nebo H δ^+ \cdots H δ^-

- **NH₃**, **H₂O** a **HF** mají anomálně vysoké teploty tání a varu, vypařovací tepla

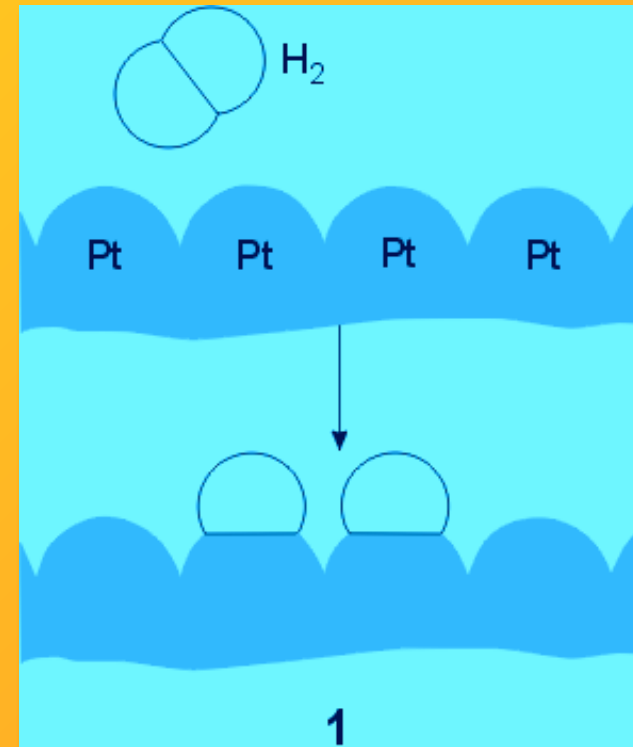
- vliv na intermolekulární strukturu (např. led, karboxylové kyseliny, bílkoviny, DNA), vibrační a jiná spektra atd.

Vliv H můstků na body varu

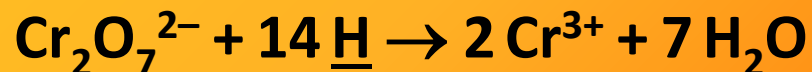
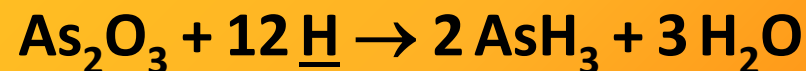


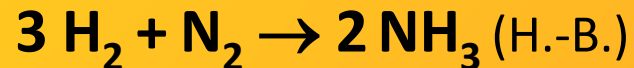
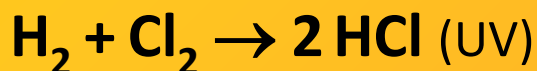
Reaktivita

H₂ málo reaktivní (pevná vazba H-H), reakce je vhodné katalyzovat (Ni, Pd, Pt), má redukční vlastnosti

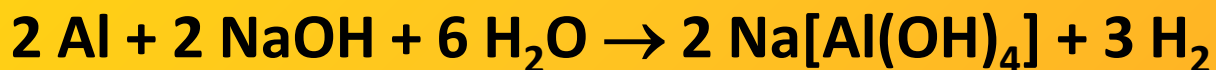


Vodík ve stavu zrodu ($\tau_{1/2} = 0,3 \text{ s}$):





Laboratorní příprava (Kippův přístroj)



Elektrolýza vody (přídavek elektrolytu)



Průmyslová výroba:

Konverze vodního plynu



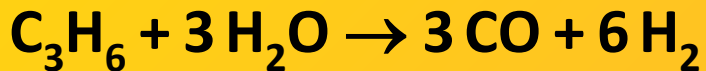
(katal. oxidy Fe, 700K)



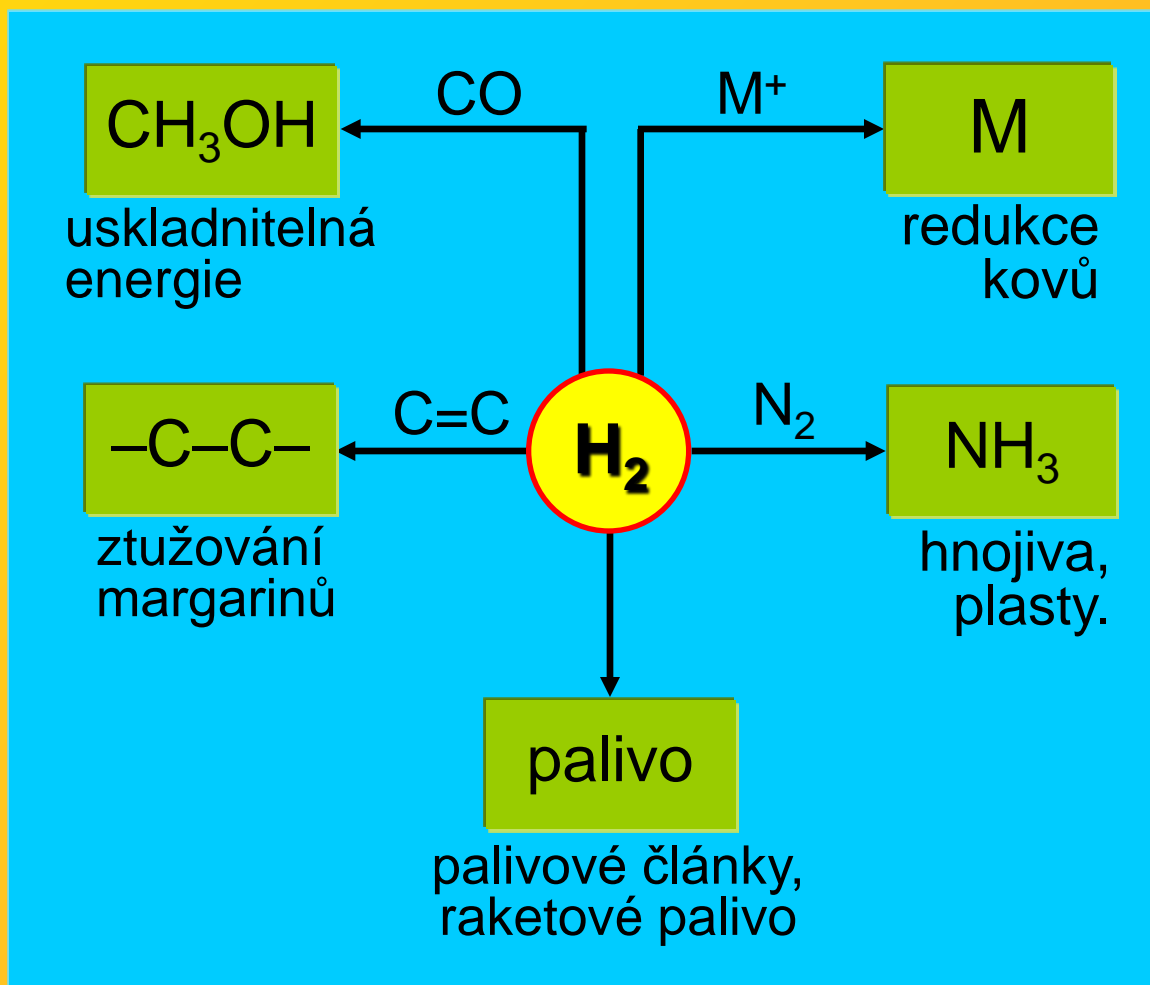
(katal. Ni, 1200 K)



(1200 °C)



Použití:



Sloučeniny vodíku - hydridy

Hydridy nerady tvoří prvky ze střední části přechodných prvků

1) Iontové – obsahují H^-



včetně Sc, Y, La-noidů, Ac-noidů

tavenina: $\text{LiH} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{H}^-$

vodík se vylučuje na anodě – důkaz formy H^-

struktura LiH až CsH je NaCl

příprava (výroba) $2 \text{M} + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{MH}$

(tlak, tepl. 300 – 700 °C)

reaktivní, často samozápalné, s vodou reagují (H^- jako silná báze, použití pro sušení rozpouštědel), výborné zdroje H_2

2) Kovové - triáda Fe, skupina Cr a Pd

- křehké látky kovového vzhledu, často polovodivé, struktura nejasná
- zahřátím často vodík uvolňují

PdH_{0,6} - Pd umí reverzibilně absorbovat enormní množství H₂/D₂ (jiné plyny neabsorbují)

3) Přechodné (mezi iontovými a kovovými)

- skupina Ti, V, Ln(An)H₃, obvykle bertholidy, **TiH_{1,75}**, **VH_{0,71}**

4) Kovalentní

- molekulové - prvky 14. – 17. skupiny, daltonidy, těkavé, termická stabilita klesá s rostoucím atomovým číslem prvku



- polymerní - Be, Mg a 13. skupina: **B₂H₆** - složité vazebné poměry

5) Komplexní

- homogenní koordinační sféra: $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ a $\text{Na}[\text{BH}_4]$ (redukční činidla)



- heterogenní koordinační sféra: $[\text{FeH}_2(\text{CO})_4]$

- často vysoká koordinace díky malému rozměru atomu H: $[\text{ReH}_9]^{2-}$