

# ВОДОРОД

Лекция № 13

# Водород в ПС

<b>1</b>	<b>2</b>			<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
<b>H</b>								<b>(H)</b>	He
Li	Be			B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg			Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	<i>d</i> -block		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	<i>d</i> -block		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	<i>d</i> -block		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	<i>d</i> -block							

# Водород – общие сведения

Простейший атом: 1 протон, 1 электрон



Двойственное положение в ПС

1 группа

Имеет 1 валентный электрон – аналогия с щелочными металлами

17 группа

Требуется 1 валентный электрон до достижения оболочки инертного газа – аналогия с галогенами

Самый распространенный элемент во Вселенной – 90% атомов, 75% массы

# Изотопы водорода

	$^1\text{H}$	$^2\text{H}$ (D)	$^3\text{H}$ (T)
название	протий	дейтерий	тритий
распростр. в природе	99.984 %	0.016 %	$10^{-15}$ %
масса изотопа	1.0078	2.0141	3.0160
период полураспада	стабилен	стабилен	12.3 года
спин ядра	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$

$^3_1\text{T} = ^3_2\text{He} + \beta^-$   
распад трития



*В.И. Горшков  
(1930-2008)*

$$E_{\text{св}}(\text{H-H}) - E_{\text{св}}(\text{D-D}) = 7.76 \text{ кДж/моль}$$

	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{D}_2\text{O}$
т. пл., °C	0	3.83
т. кип., °C	100	101.42
$d_{\text{max}}$ , г/см <sup>3</sup>	1	1.1053
$K_w$ (298)	$1 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-15}$

$\text{D}_2\text{O}$

“тяжелая”  
вода

# Свойства атомарного водорода



Радиус      21 pm                      37 pm                      133 pm

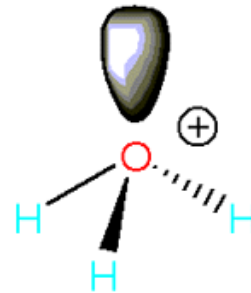
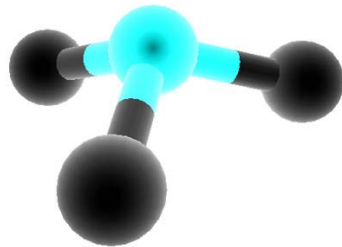
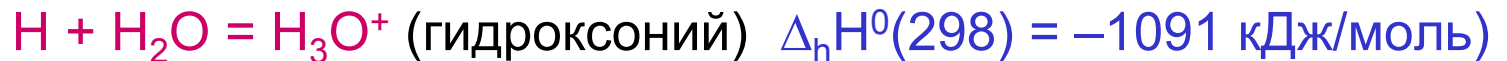
Эл. конф.     $1s^0$                        $1s^1$                        $1s^2$



$I_1 = 13.6 \text{ эВ} (1312 \text{ кДж/моль})$



$A_e = 0.75 \text{ эВ} (72.35 \text{ кДж/моль})$



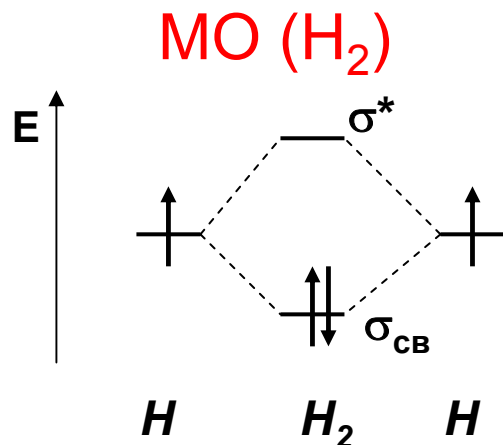
# Молекулярный водород

$H_2$  газ без цвета, запаха и вкуса

Плохо растворим во всех растворителях

Т.пл. =  $-259.3$  °C (13.7 K); Т.кип. =  $-252.7$  °C (20.3 K)

$\Delta_{ат} H_{298}^0 = 435$  кДж/моль

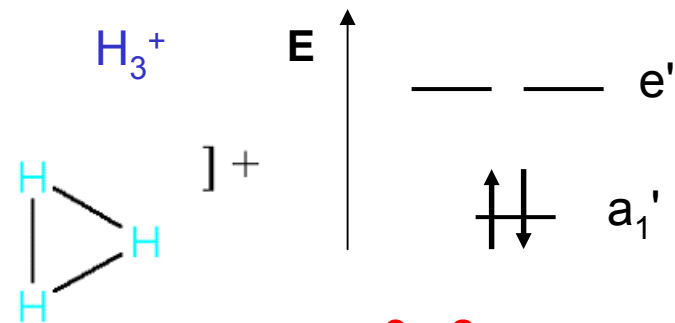


$d(H-H) = 74$  pm

Молекулярные ионы:

$H_2^+$ :  $(\sigma_{CB})^1$  к.с. = 1/2

$H_2^-$ :  $(\sigma_{CB})^2(\sigma^*)^1$  к.с. = 1/2



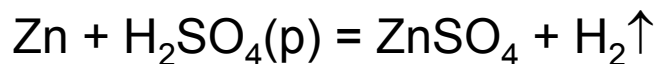
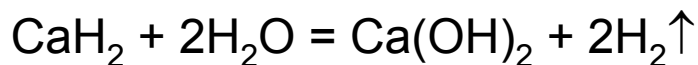
3с-2e<sup>-</sup> связь

# Двухатомные молекулы и ионы

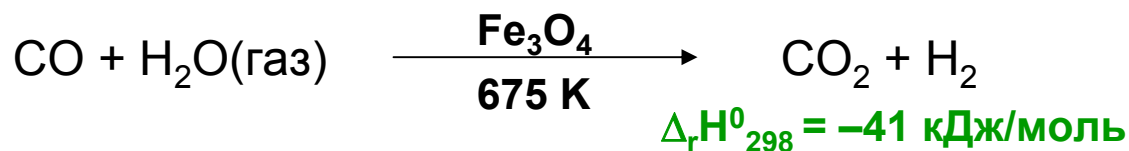
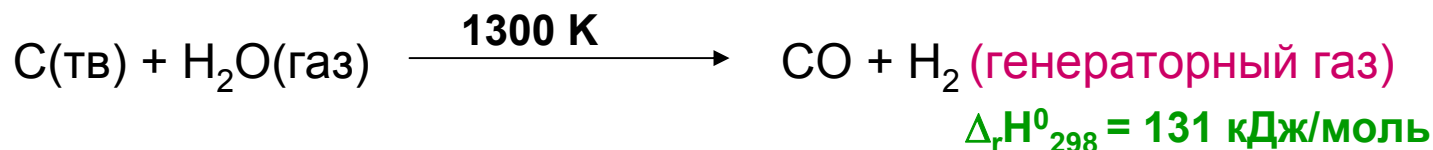
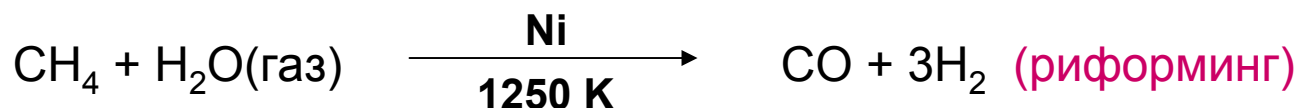
	$H_2^+$	$H_2$	$H_2^-$
$E$			
$2\sigma (\sigma^*)$	—	—	↑
$1\sigma (\sigma_{CB})$	↑	↑↓	↑↓
К.С.	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$
$d, \text{Å}$	1.06	0.74	1.12
$E,$ кДж/моль	255	435	142

# Получение и свойства водорода

## 1. Получение в лаборатории



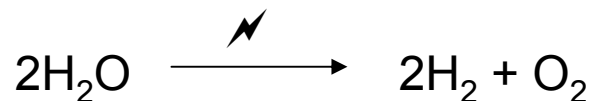
## 2. Получение в промышленности





# Получение и свойства водорода

## 3. Электролиз воды

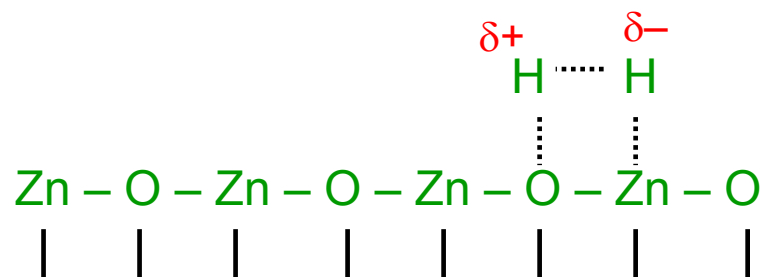
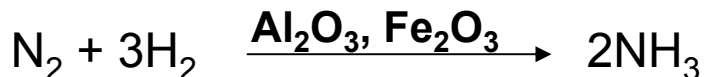
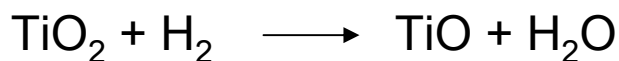
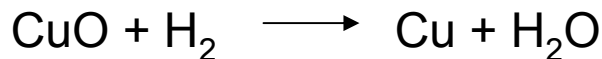
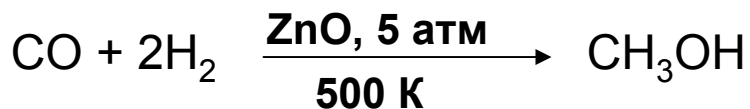


## 4. Низкая реакционная способность

$T_{\text{ат}} = 2000 \text{ K}$ . На холоду в темноте реагирует только с  $\text{F}_2$

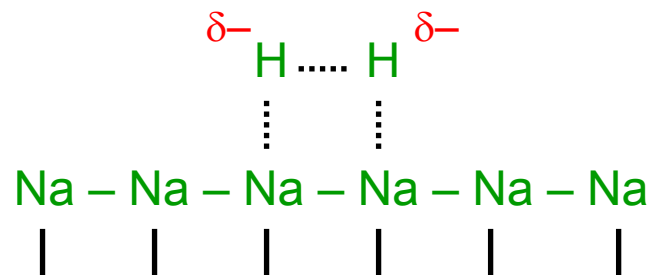
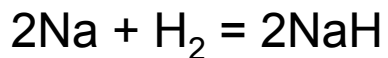


## 5. Активация гетеролитической диссоциации

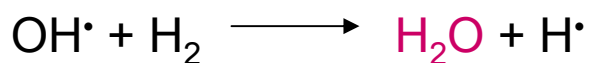
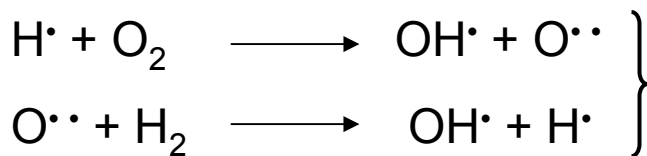
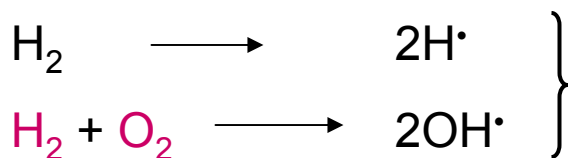


# Получение и свойства водорода

## 6. Активация гомолитической диссоциации



## 7. Инициация радикалов



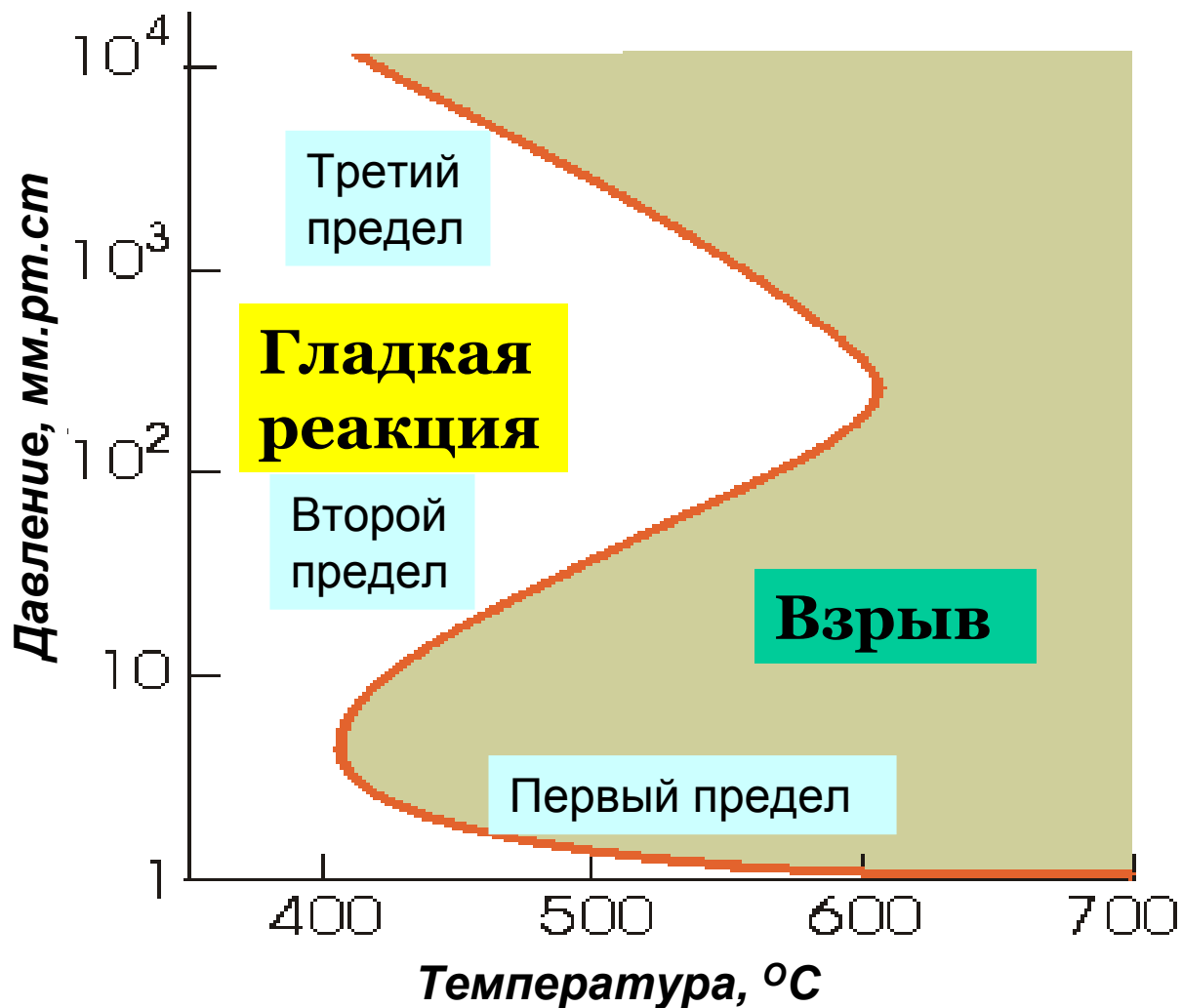
иницирование  $\left\{ \begin{array}{l} 1) \ t^\circ \\ 2) \ h\nu \\ 3) \ \text{⚡} \end{array} \right.$

разветвление

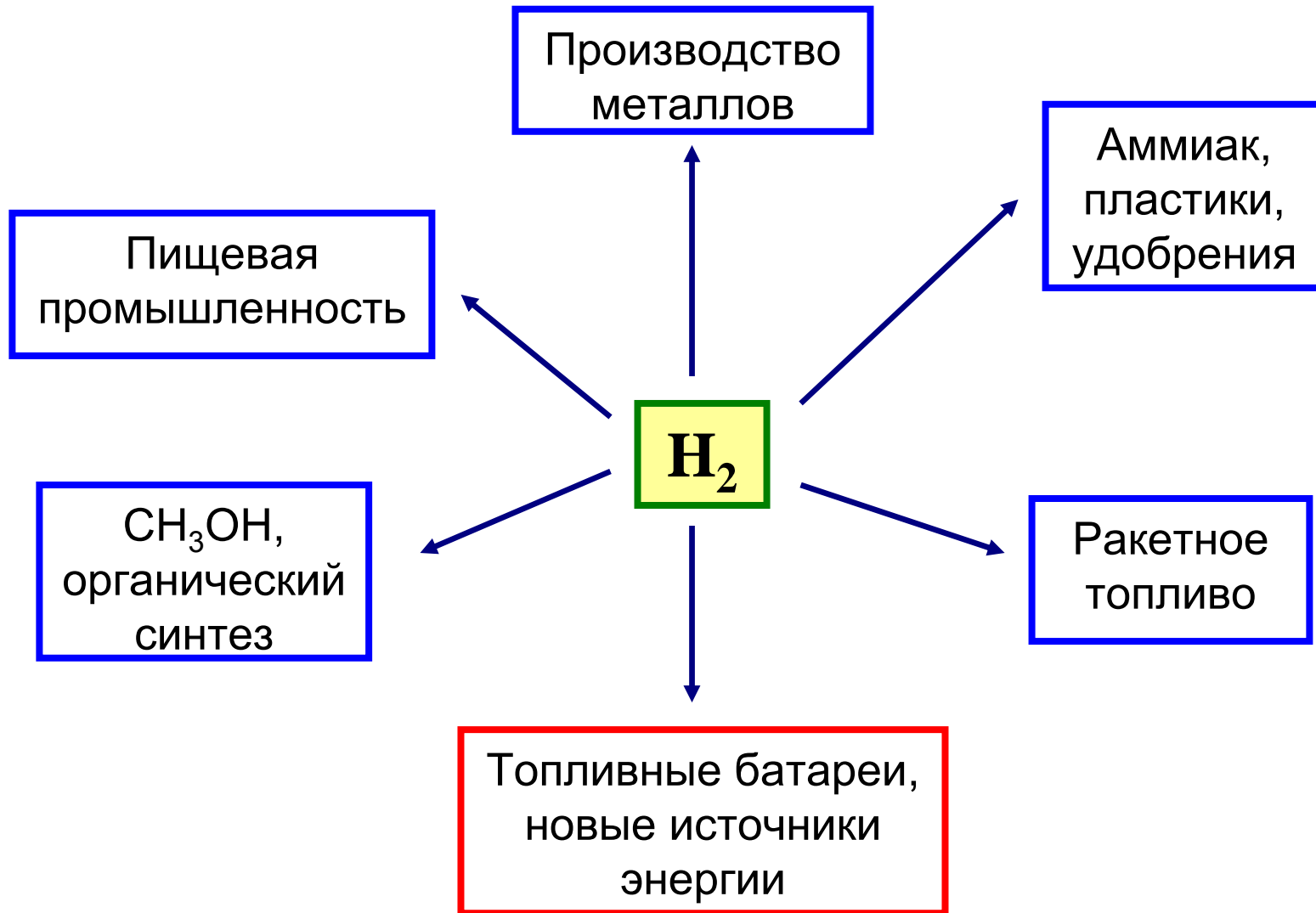
развитие

# Взрывоопасность водорода

Для реакции  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$



# Применение водорода



# Образование химической связи

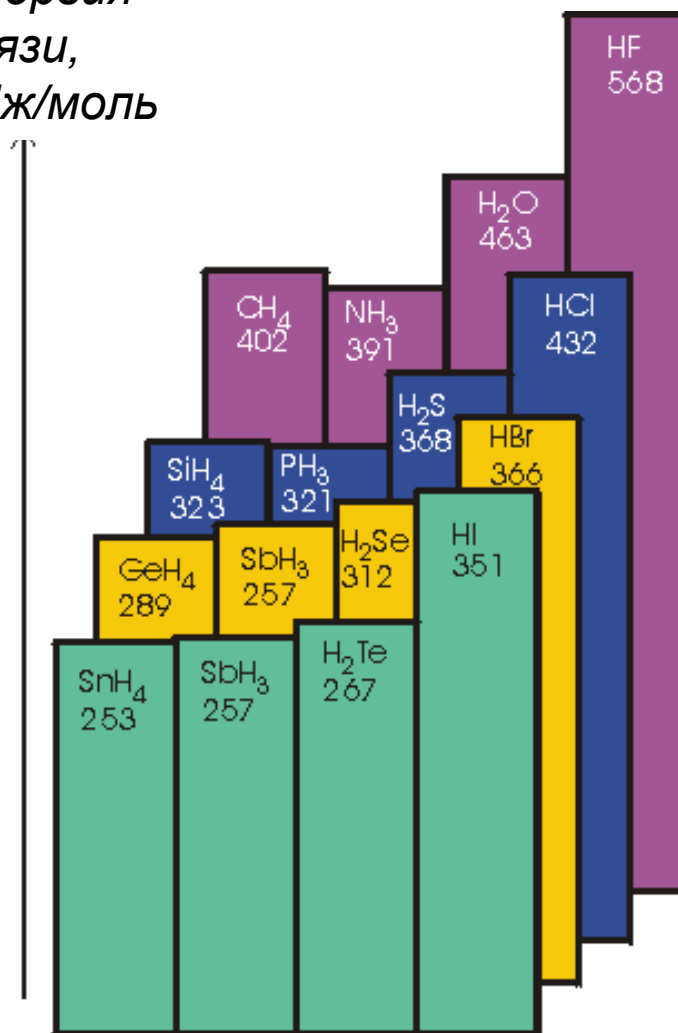
$$\chi^p(\text{H}) = 2.1$$

Si	Ge	B	H	As	P	C
1.9	2.0	2.0	2.1	2.2	2.2	2.6

$$E(\text{H-H}) = 435 \text{ кДж/моль}$$



Энергия  
связи,  
кДж/моль



# Водородная связь

Водородная связь образуется между связанным водородом и наиболее электроотрицательными элементами, имеющими неподеленную электронную пару

$E$ , кДж/моль

$\text{H} \cdots \text{F} \cdots \text{H}$  >200

$\text{H} \cdots \text{FH}$  29

$\text{H} \cdots \text{OH}_2$  25

$\text{H} \cdots \text{NH}_3$  17

$\text{H} \cdots \text{SH}_2$  7

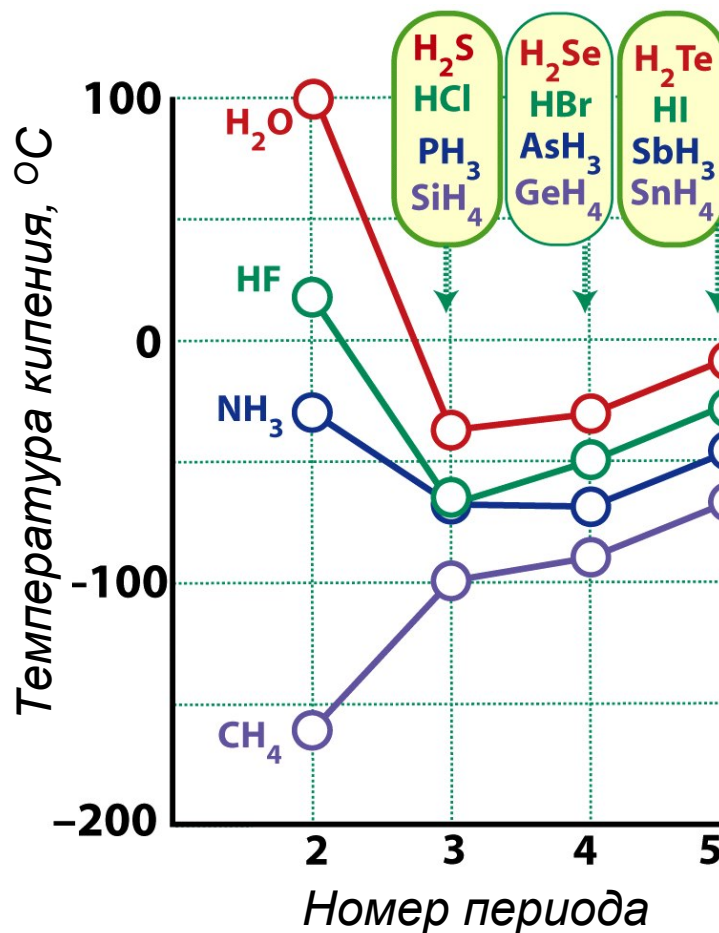


Figure 9-4  
 Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
 © 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

# Водородная связь

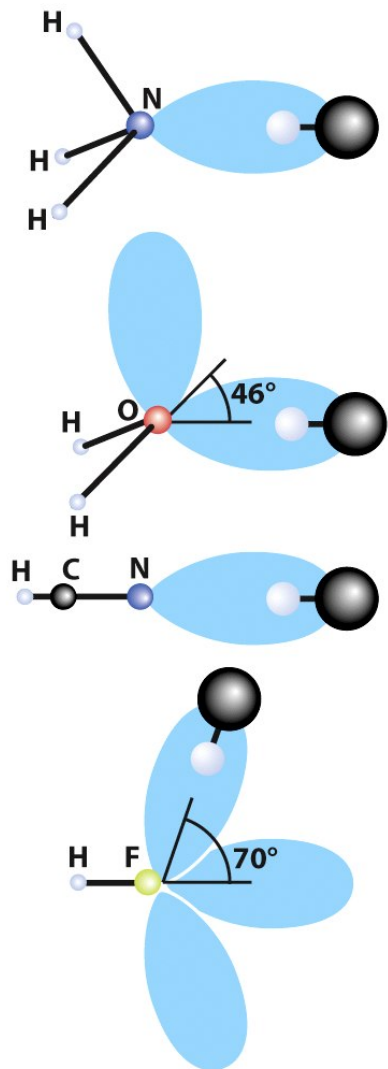


Figure 9-8

*Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition*

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

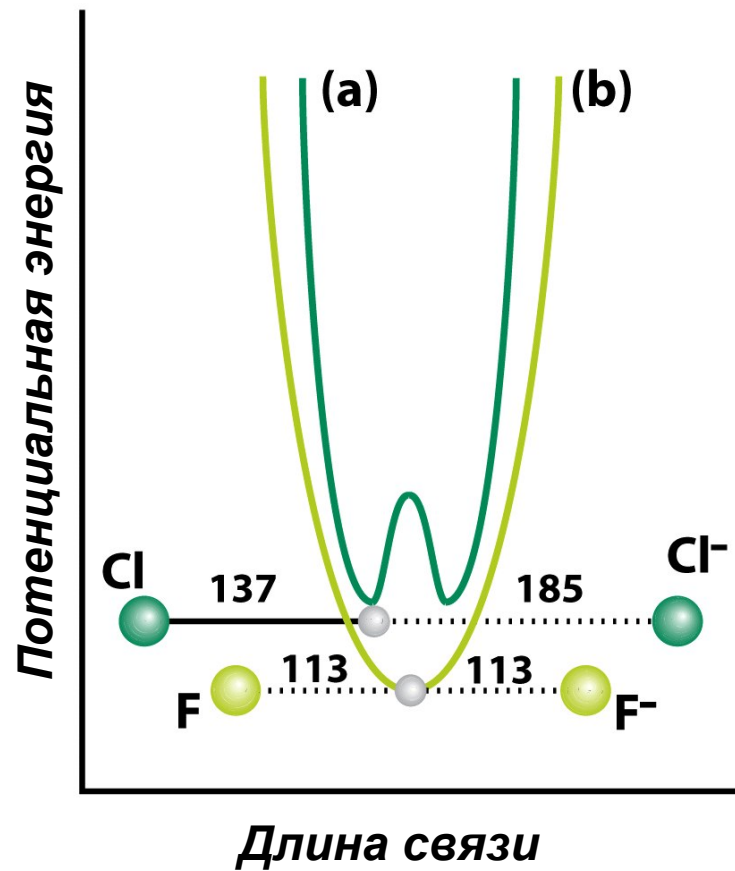


Figure 9-7

*Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition*

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

# Гидриды

	1	2																18/VIII	
	Li	Be																	He
2	Na	Mg																	Ne
3	K	Ca	Sr	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Ar
4	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
5	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
6																			



*солеобразные*

*металлические*

*полимерные*

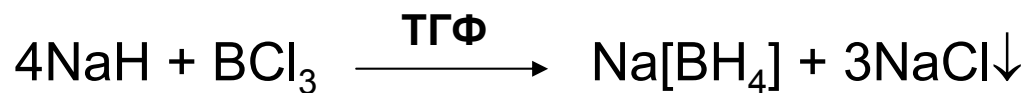
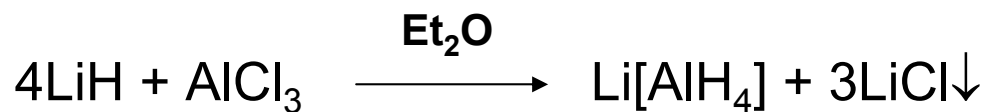
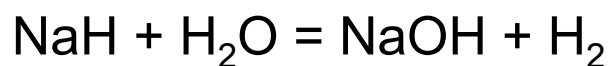
*молекулярные*

*неизвестны*



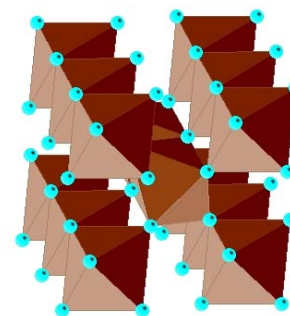
# Гидриды

## 1. Солеобразные гидриды

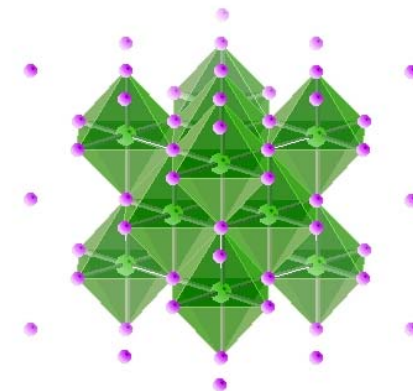


Солеобразные гидриды обладают структурами галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов:

**Ионные соединения!**



MgH<sub>2</sub>

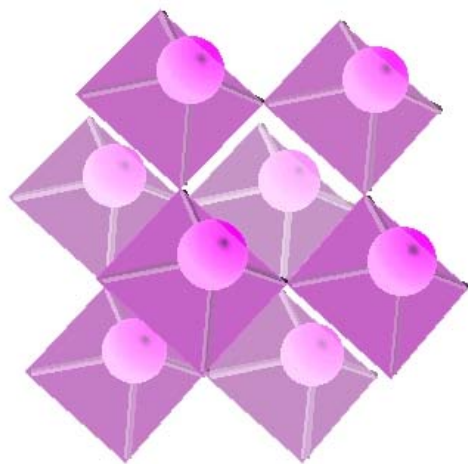
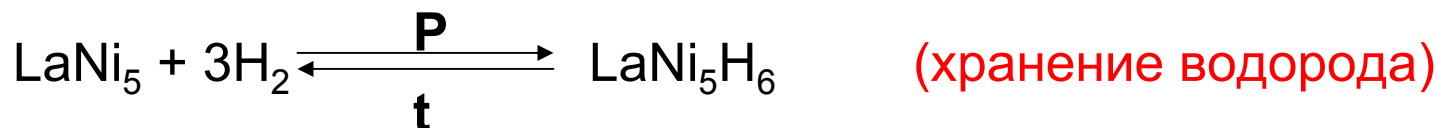
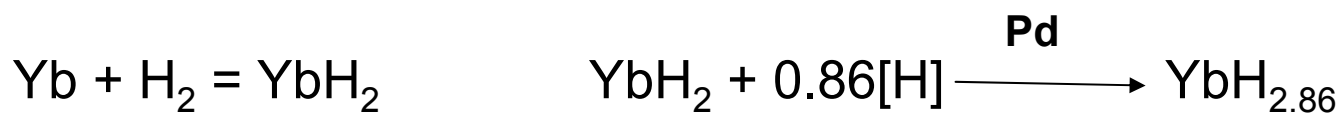


NaH

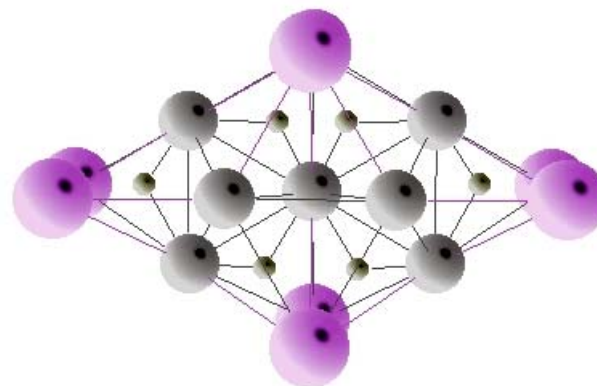
# Гидриды

## 2. Металлические гидриды

Металлическая проводимость, нестехиометрия



ZrH<sub>x</sub>

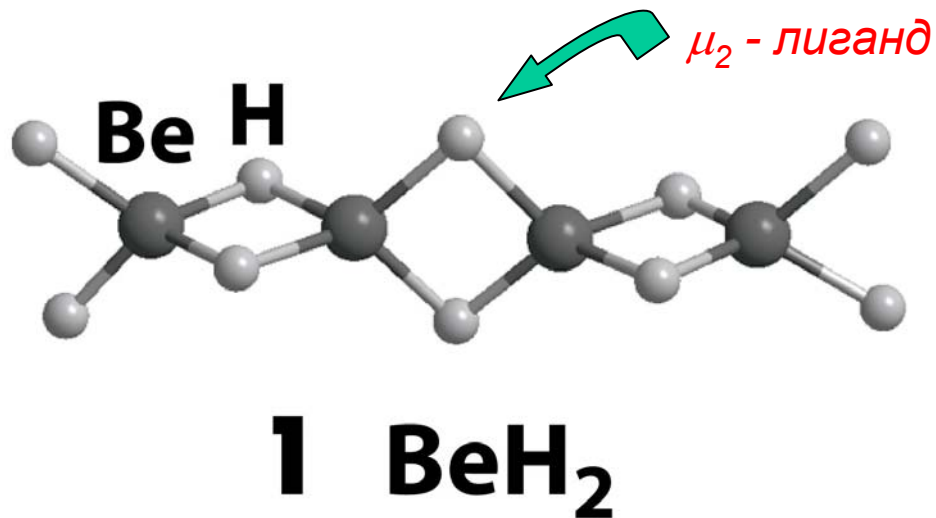
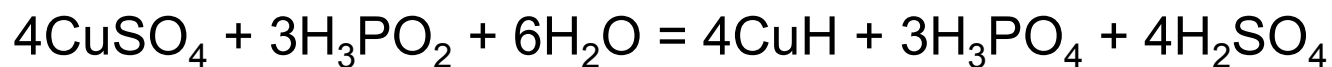
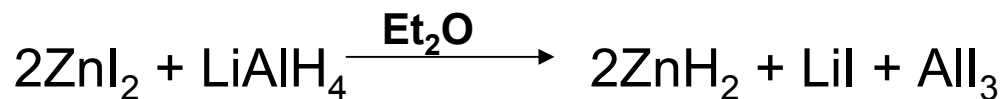


LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>

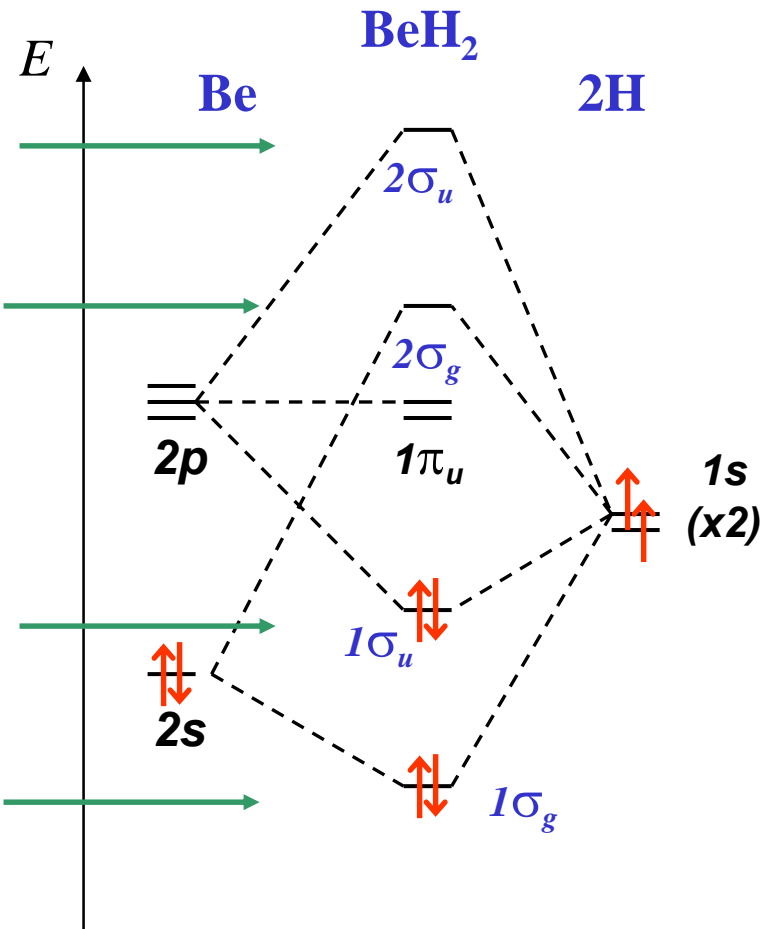
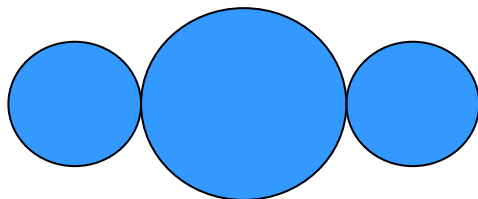
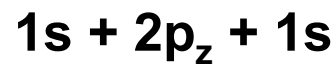
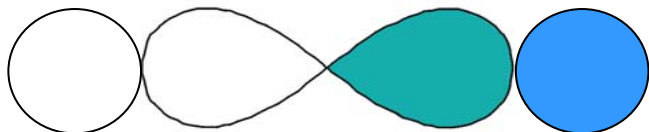
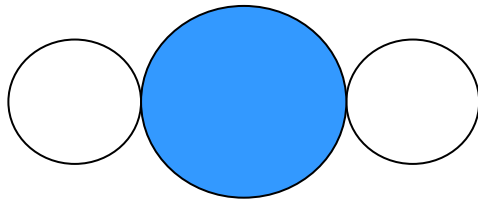
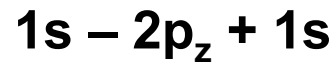
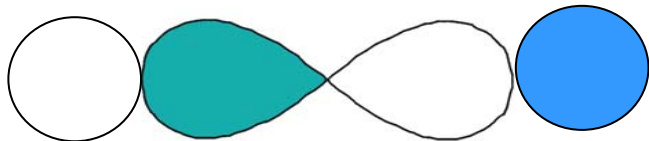
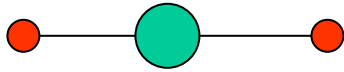
# Гидриды

## 3. Полимерные гидриды

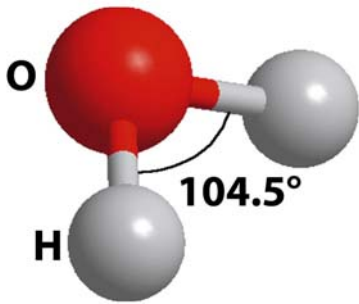
Устойчивы к действию воды и разбавленных кислот



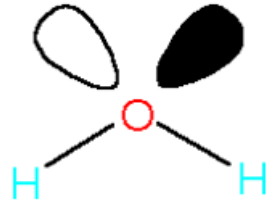
# МО трехатомной молекулы



# Вода

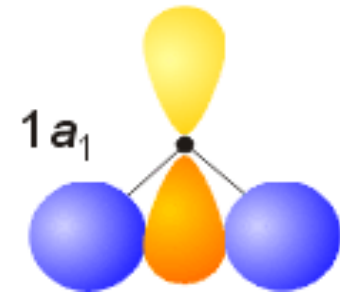
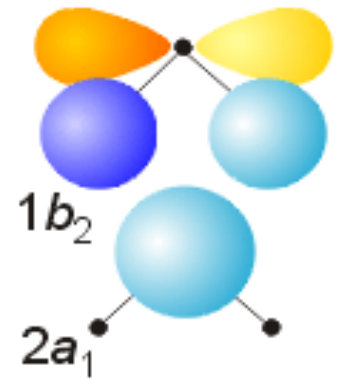
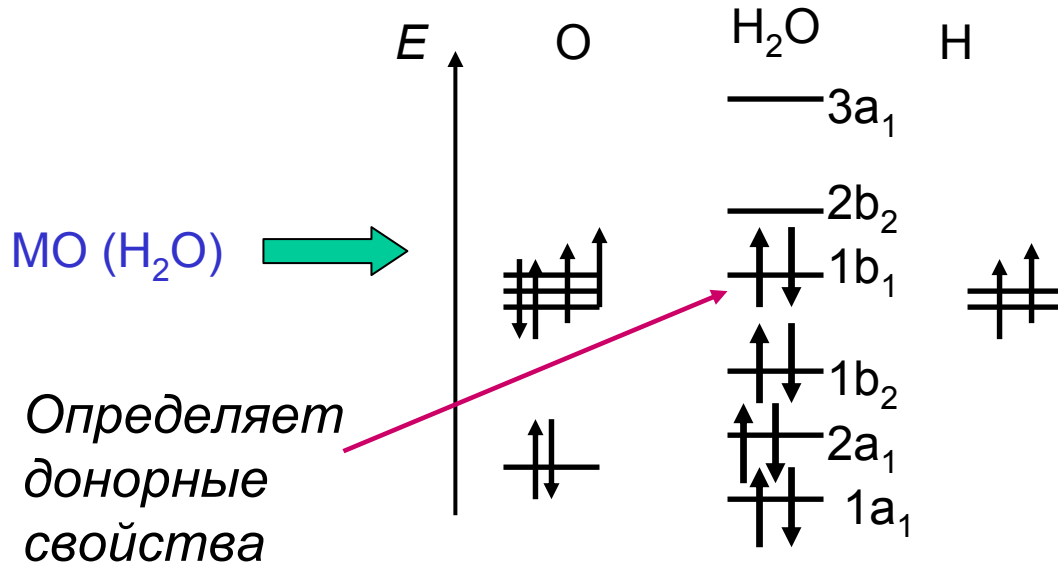


$d(\text{H-O}) = 96 \text{ pm}$



$sp^3$  – гибридизация

$AB_2E_2$  по Гиллеспи



# Структура воды

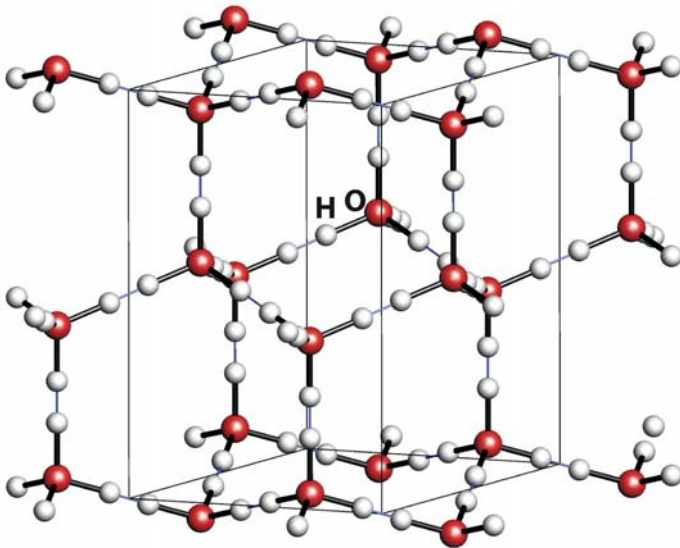


Figure 9-5  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Лед-1

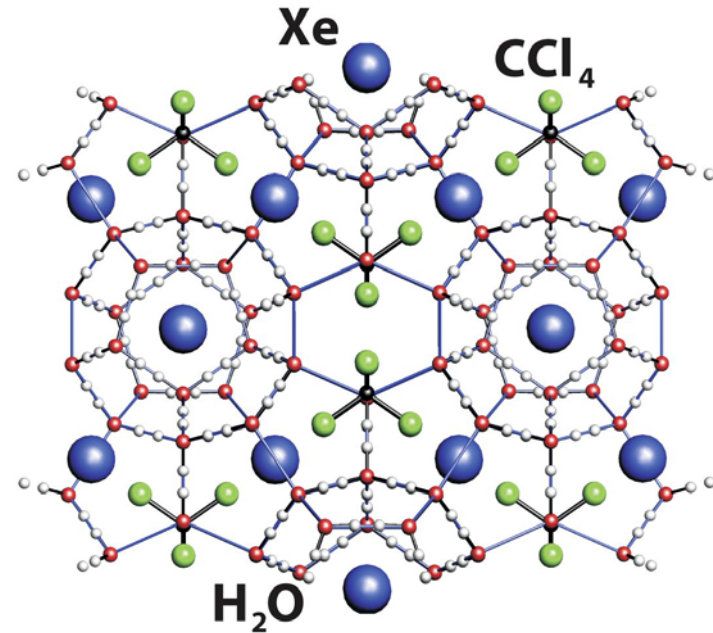


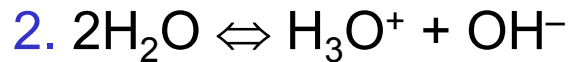
Figure 9-9  
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition  
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Клатрат  $(\text{Xe})_2(\text{CCl}_4)_6 \cdot 46(\text{H}_2\text{O})$

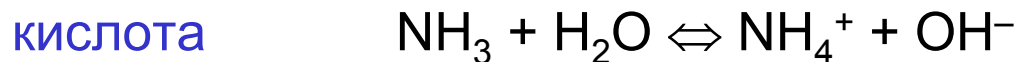
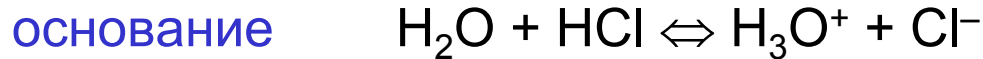
# Свойства воды

1.  $\Delta_f G^0_{298} = -237.1$  кДж/моль     $\varepsilon_{298} = 78.39$      $\mu = 1.84$  D

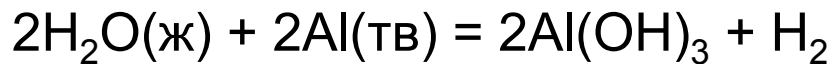
$d_{\text{ж}} = 1$  г/см<sup>3</sup>     $d_{\text{ТВ}} = 0.92$  г/см<sup>3</sup>



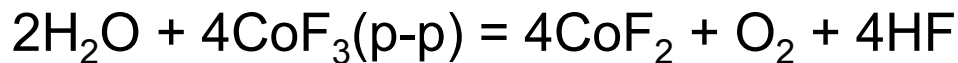
$k_W = 1 \cdot 10^{-14}$



## 3. Окислитель

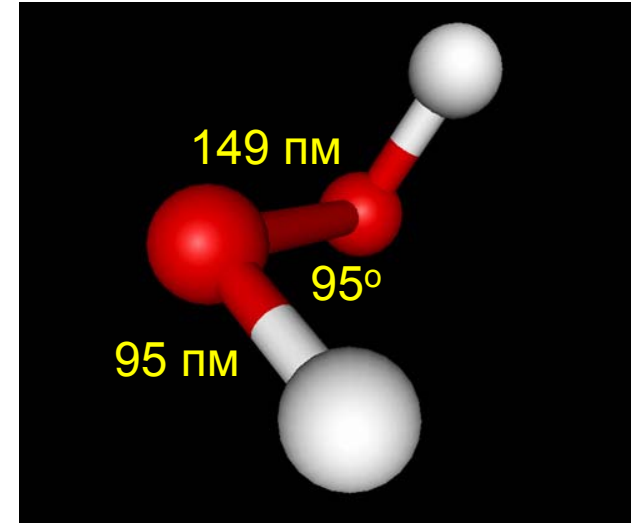


## 4. Восстановитель

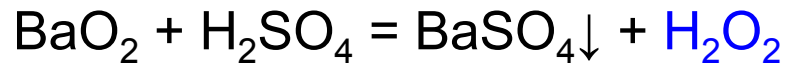


# Пероксид водорода

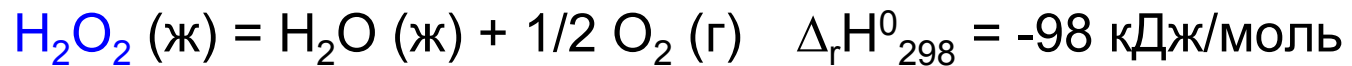
$\text{H}_2\text{O}_2$  бледно-голубая жидкость  
 $T_{\text{пл.}} = -0.4 \text{ }^\circ\text{C}$   
 $T_{\text{кип}} = 152 \text{ }^\circ\text{C}$  (с разложением)  
 $\Delta_f G^0_{298} = -120.5 \text{ кДж/моль}$   
 $\mu = 1.57 \text{ D}$



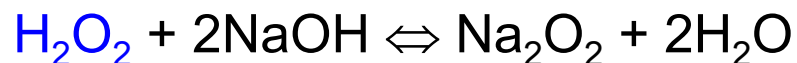
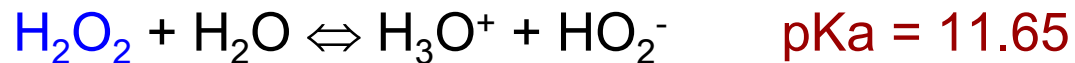
Получение:



Разложение:



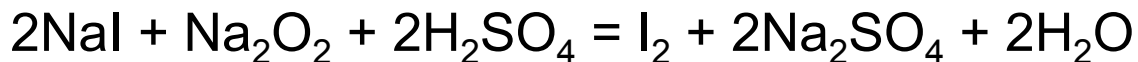
Кислота:





## Red/OX свойства $\text{H}_2\text{O}_2$

### 1. Сильный окислитель в кислой среде



$$E^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1.78 \text{ В}$$

### 2. Восстановитель в кислой среде



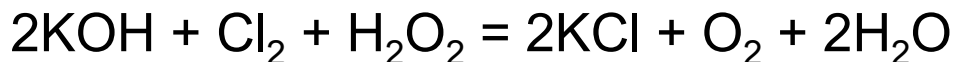
$$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.68 \text{ В}$$

### 3. Окислитель в щелочной среде



$$E^0 (\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-) = +1.14 \text{ В}$$

### 4. Восстановитель в щелочной среде



$$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.15 \text{ В}$$

### 5. Гетерогенный окислитель

