

ВОДОРОД

Лекция № 12

Водород в ПС

1	2		13	14	15	16	17	18
H							(H)	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		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra							

Водород – общие сведения

Простейший атом: 1 протон, 1 электрон



Двойственное положение в ПС

1 группа

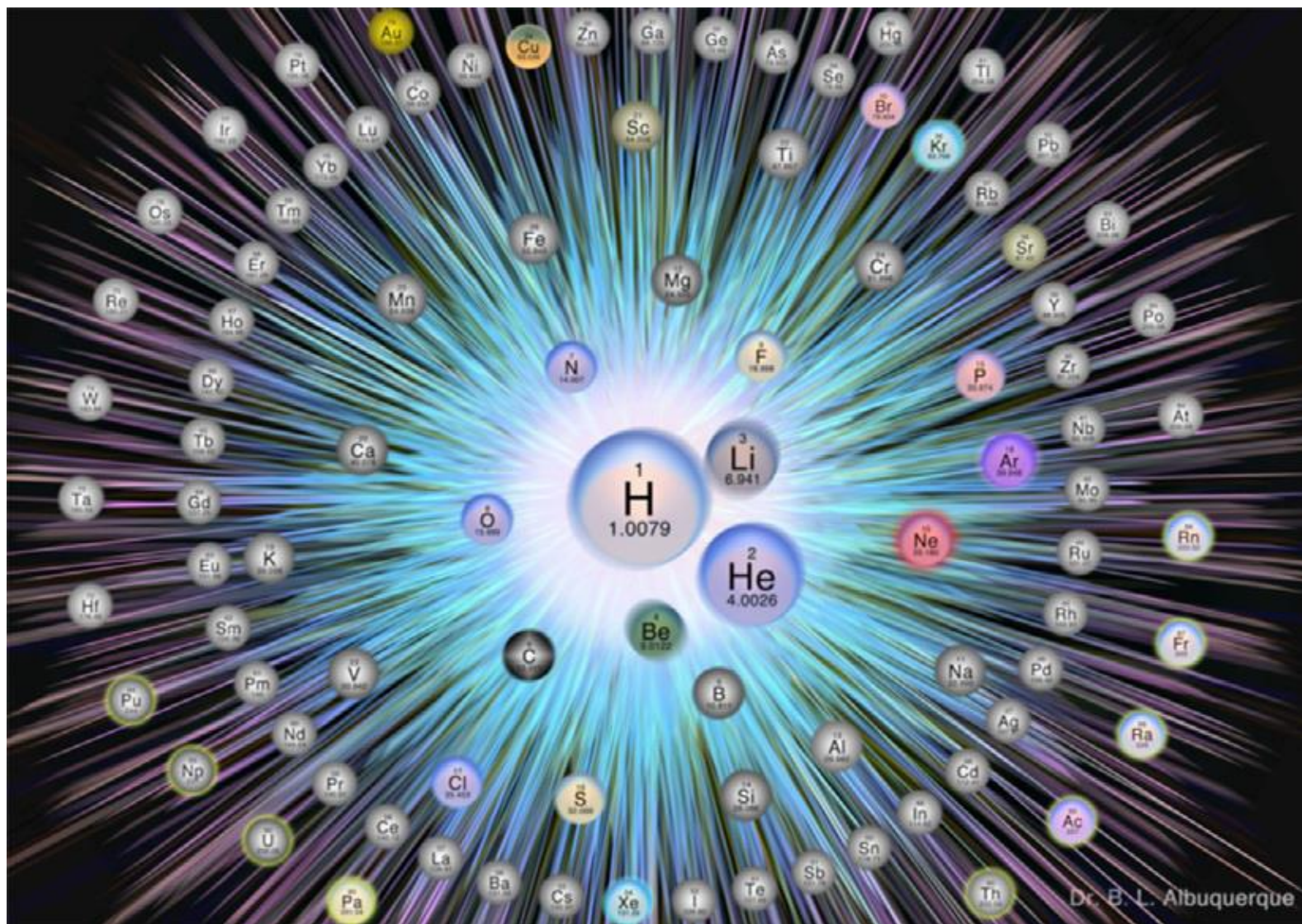
Имеет 1 валентный электрон – аналогия с щелочными металлами

17 группа

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

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

Водород в центре Вселенной



Изотопы водорода

	^1H	$^2\text{H (D)}$	$^3\text{H (T)}$
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

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

	H_2O	D_2O
т. пл., °C	0	3.83
т. кип., °C	100	101.42
d_{max} , г/см ³	1	1.1053
K_w (298)	$1 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-15}$

D_2O
“тяжелая”
вода

Свойства атомарного водорода



Радиус	21 pm	37 pm	133 pm
Эл. конф.	$1s^0$	$1s^1$	$1s^2$

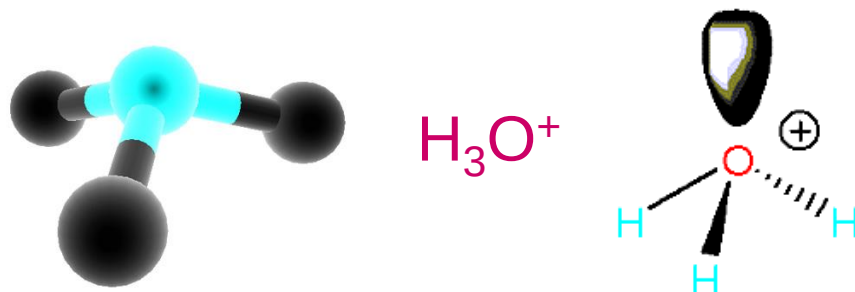
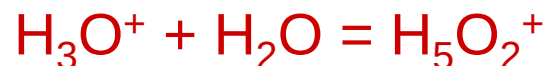


$$I_1 = 13.6 \text{ эВ (1312 кДж/моль)}$$

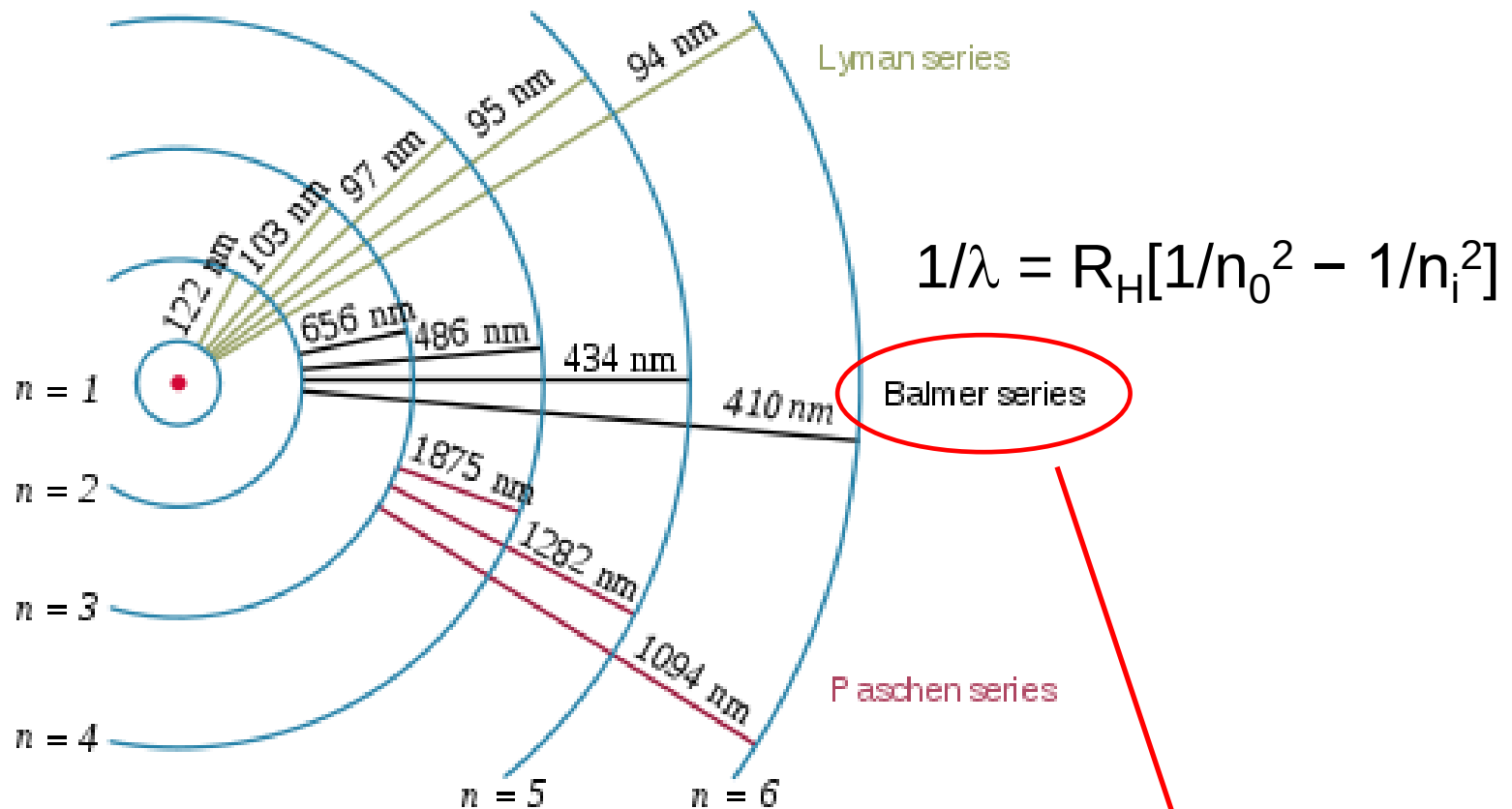
$$A_e = 0.75 \text{ эВ (72.35 кДж/моль)}$$



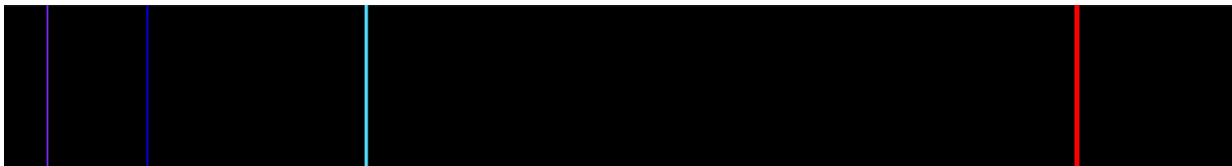
$$\Delta_h \text{H}^0(298) = -1091 \text{ кДж/моль}$$



Спектральные серии водорода



Спектр водорода в
видимой области



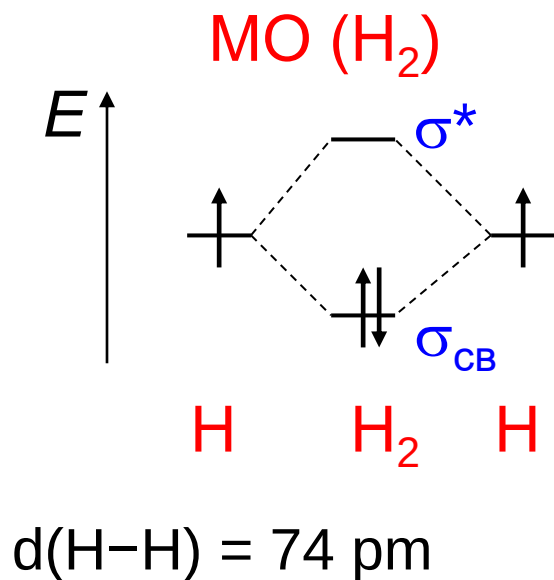
Молекулярный водород

H_2 газ без цвета, запаха и вкуса

Плохо растворим во всех растворителях

Т.пл. = $-259.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ (13.7 K); Т.кип. = $-252.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (20.3 K)

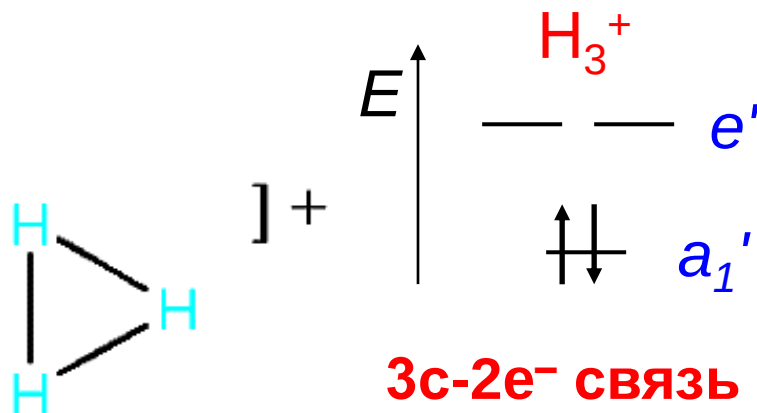
$\Delta_{\text{ат}}\text{H}_{298}^0 = 435\text{ кДж/моль}$



Молекулярные ионы:

$\text{H}_2^+ : (\sigma_{\text{CB}})^1 \text{ к.с.} = 1/2$

$\text{H}_2^- : (\sigma_{\text{CB}})^2(\sigma^*)^1 \text{ к.с.} = 1/2$

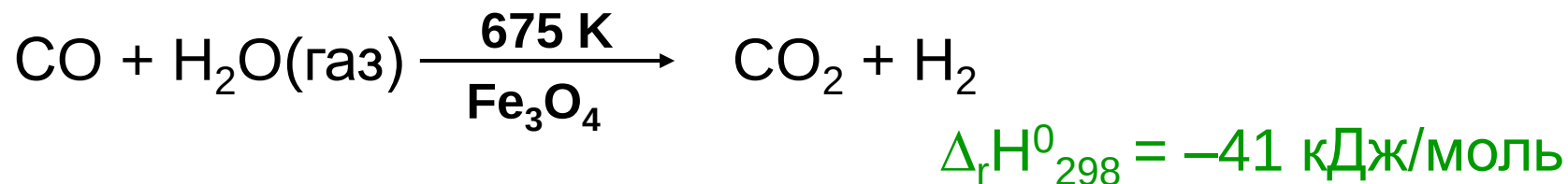
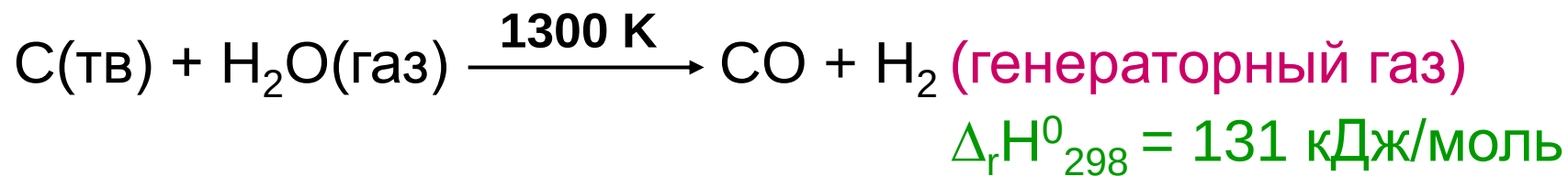
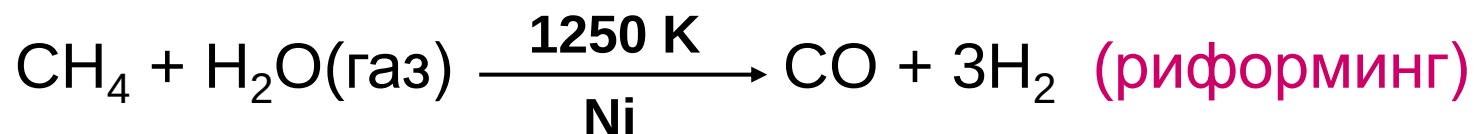


Двухатомные молекулы и ионы

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

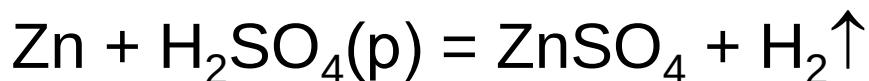
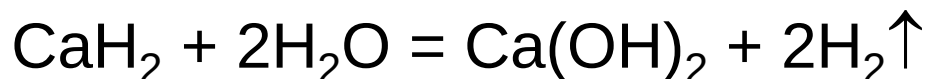
Получение и свойства водорода

1. Получение в промышленности



Получение и свойства водорода

2. Получение в лаборатории



3. Низкая реакционная способность

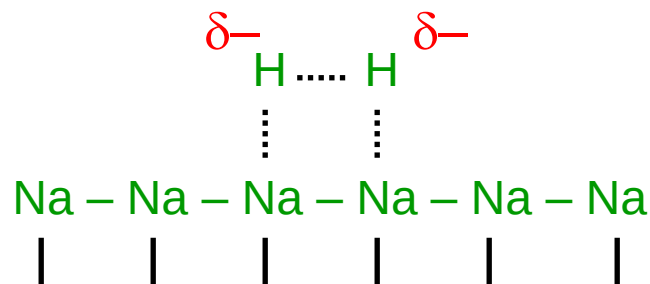
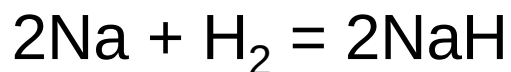
$$T_{\text{ат}} = 2000 \text{ K.}$$

На холоду в темноте реагирует только с F_2

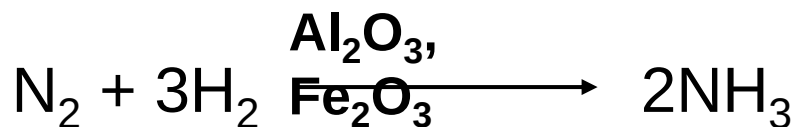
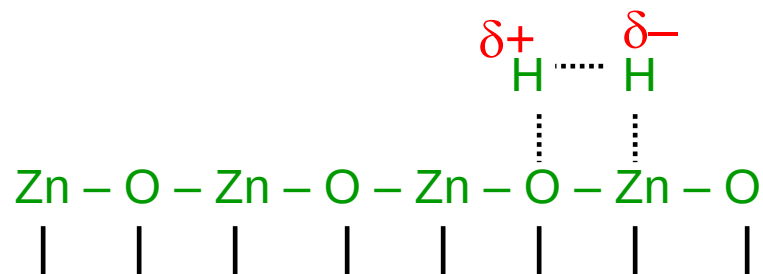
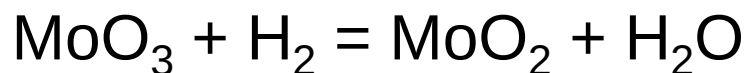
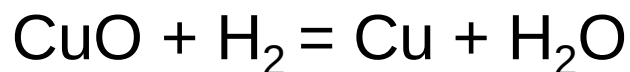
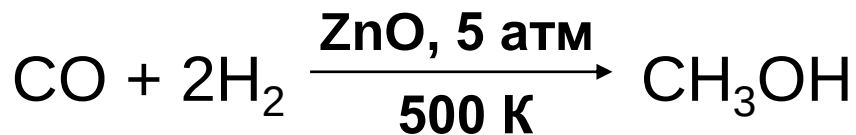


Получение и свойства водорода

4. Активация гомолитической диссоциации

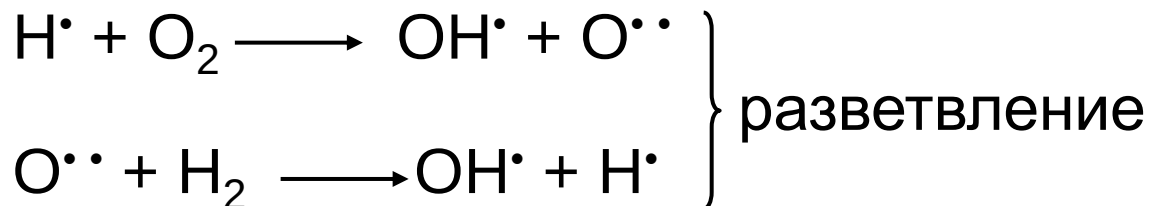


5. Активация гетеролитической диссоциации



Получение и свойства водорода

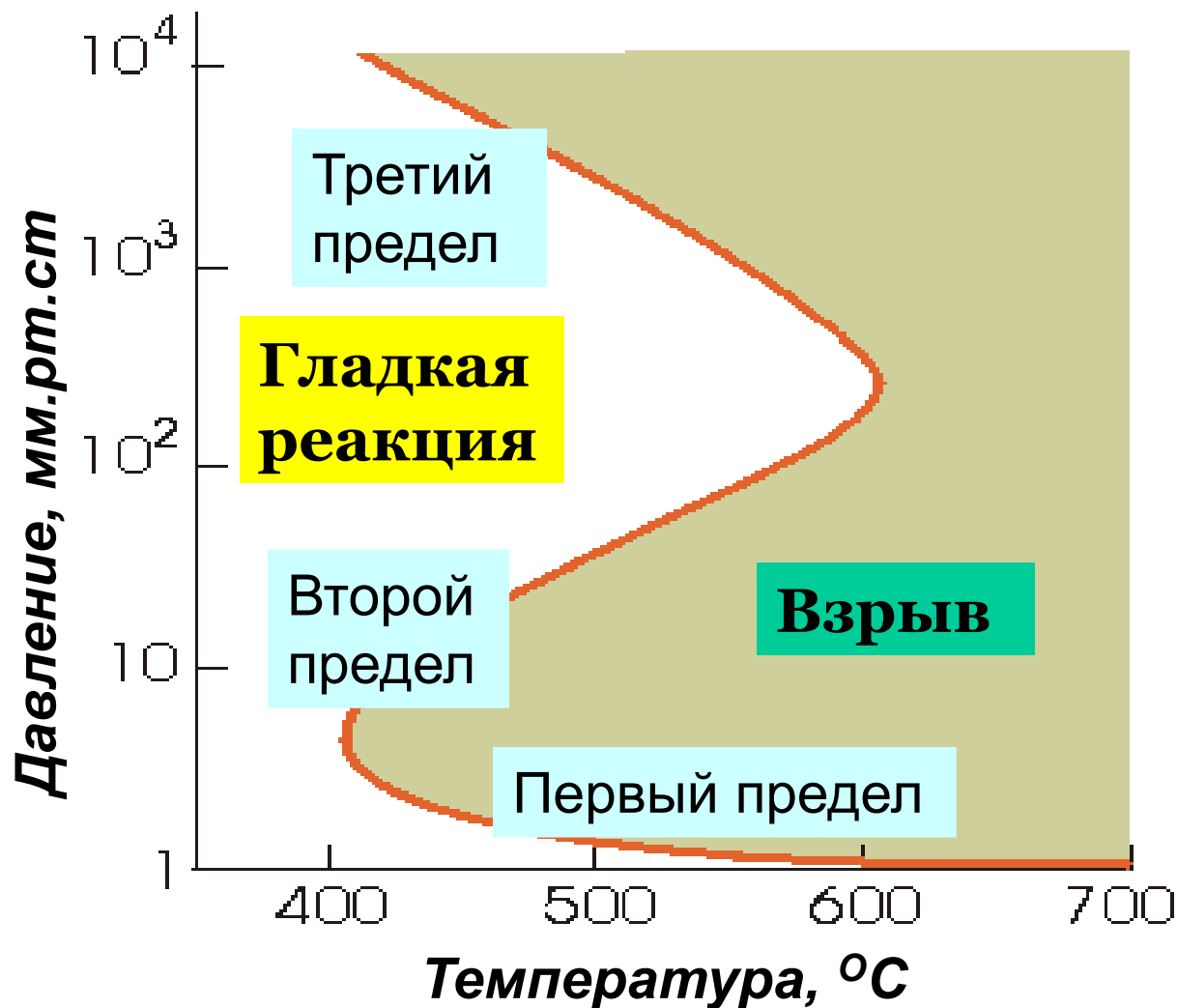
6. Инициация радикалов



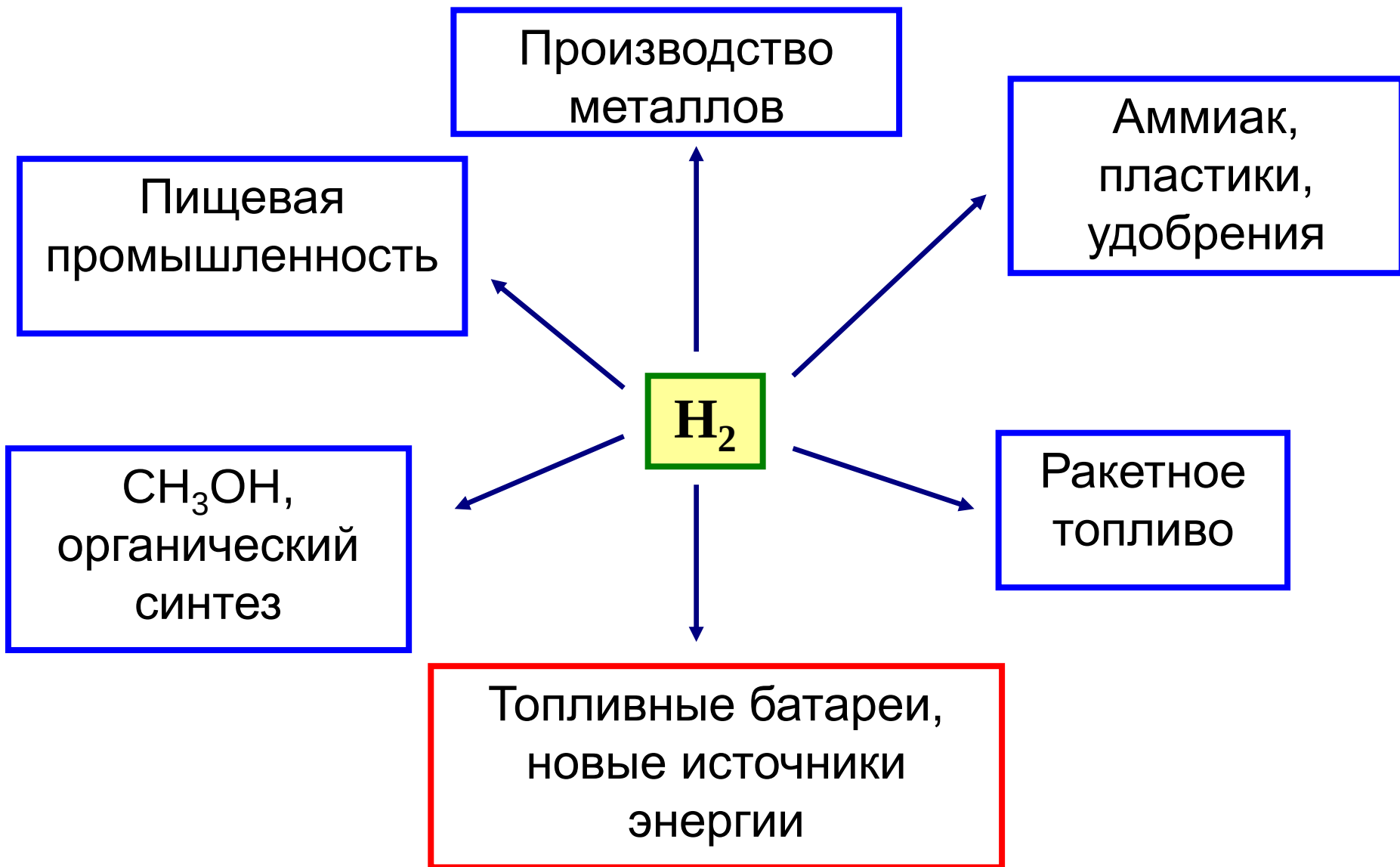
Цепные реакции

Взрывоопасность водорода

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



Применение водорода

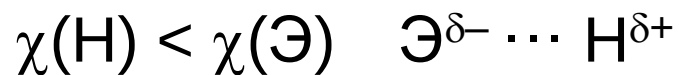
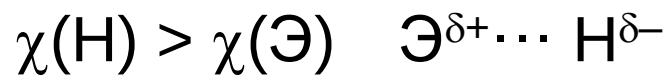


Образование химической связи

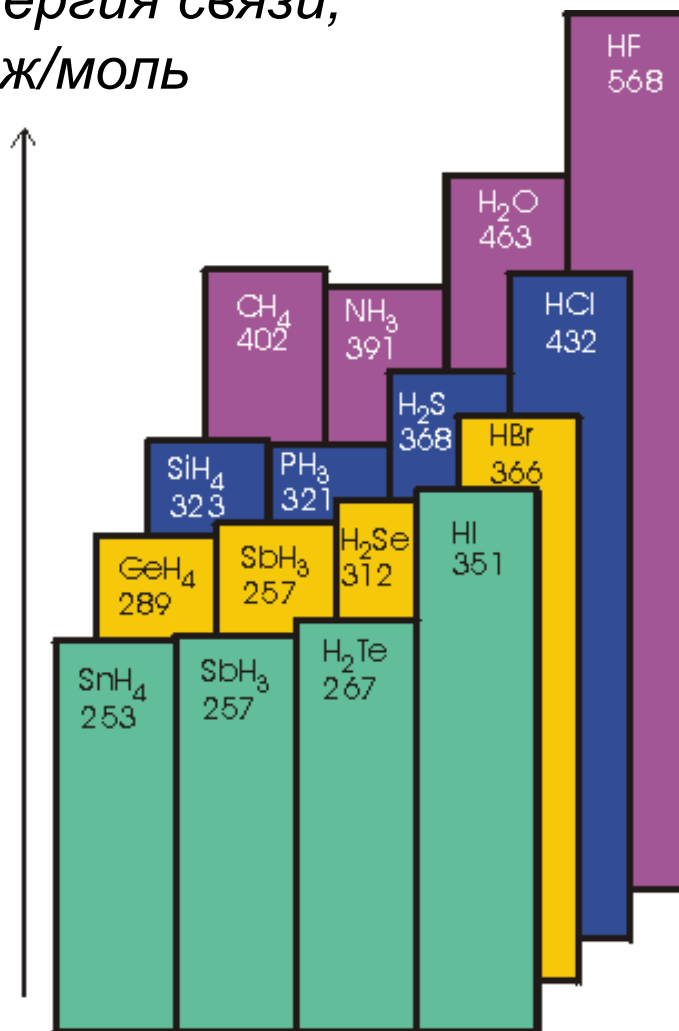
$$\chi^p(\text{H}) = 2.1$$

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

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



Энергия связи,
кДж/моль



Водородная связь

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

Е, кДж/моль

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

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

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

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

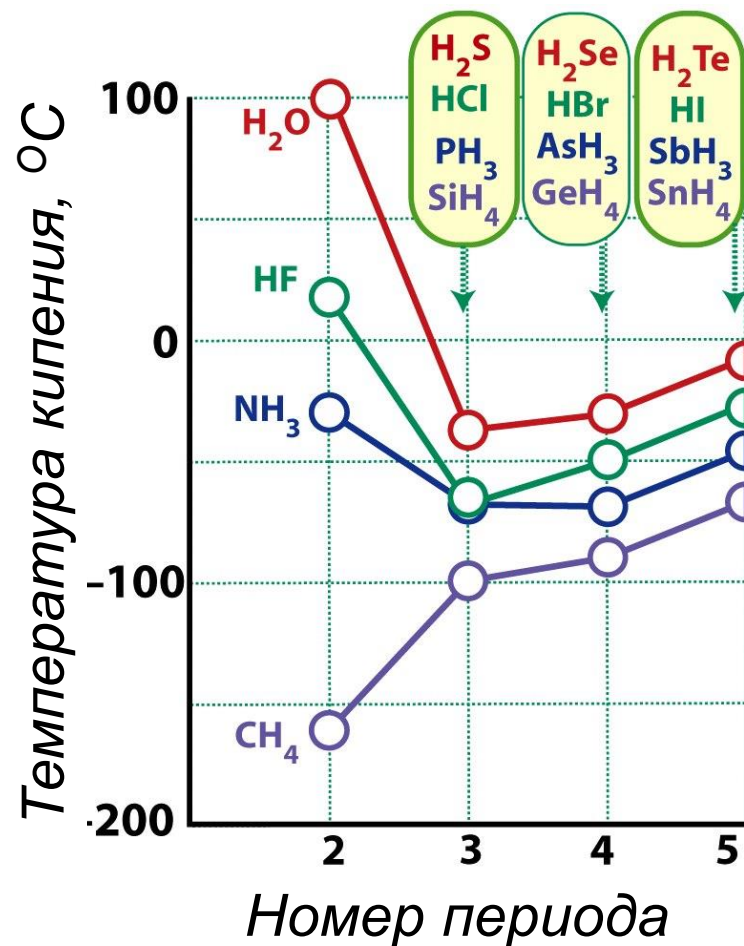
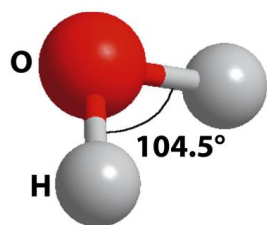


Figure 9-4

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

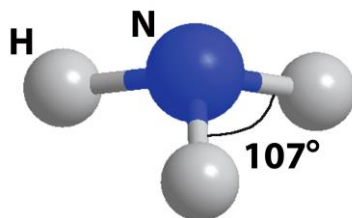
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Водородная связь



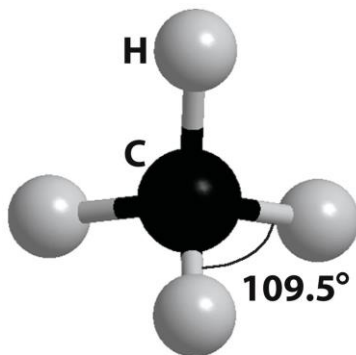
вода

Structure of H_2O
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



аммиак

Structure of NH_3
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



метан

Structure of CH_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

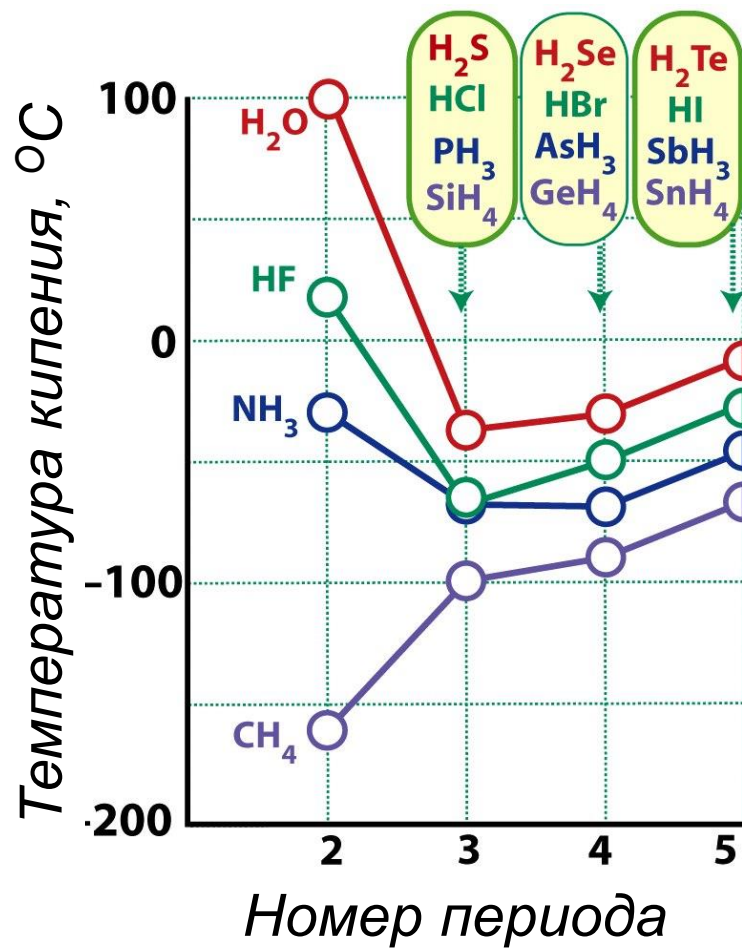


Figure 9-4

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

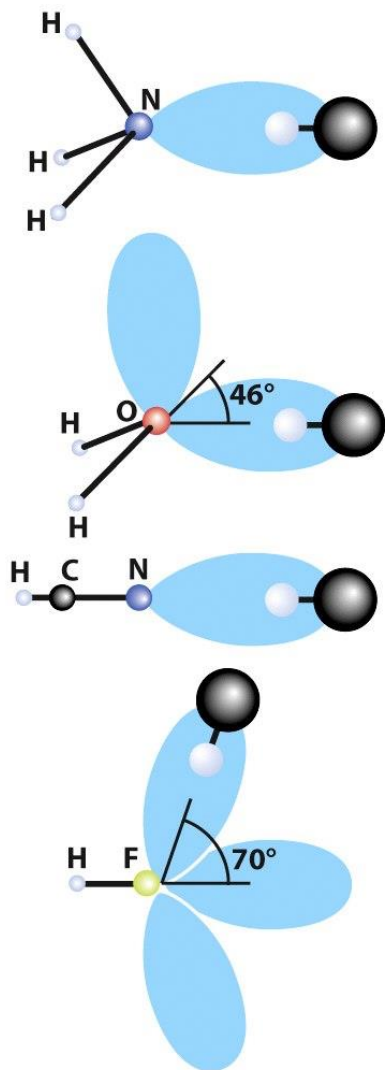


Figure 9-8

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

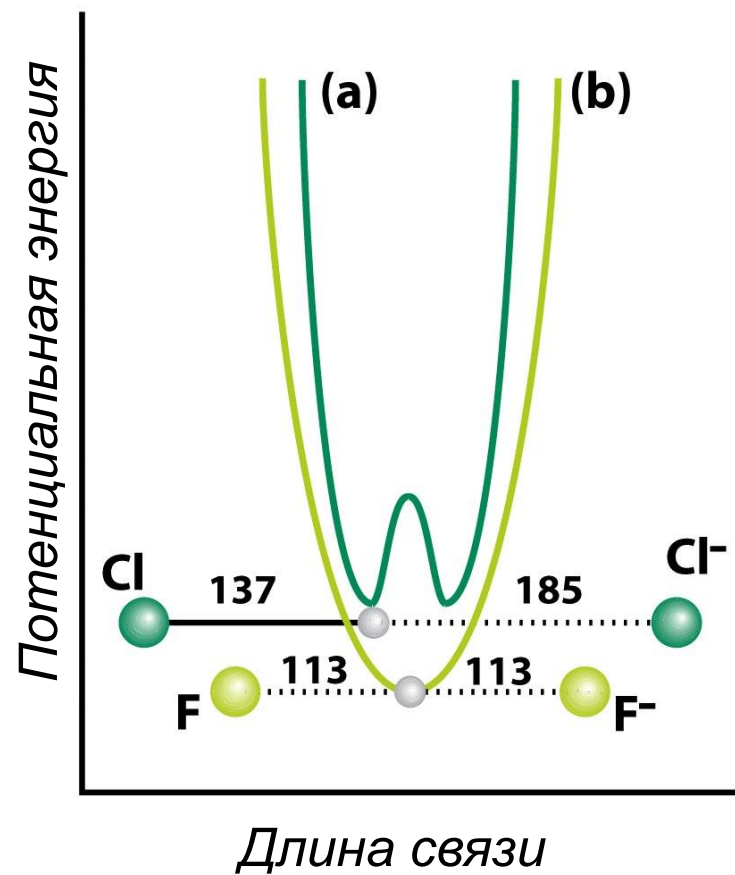


Figure 9-7

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											13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
	Li	Be											B	C	N	O	F	He
2	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ne
3	K	Ca	Sr	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
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

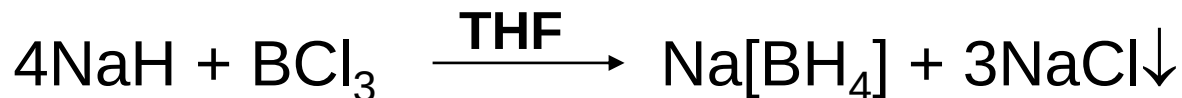
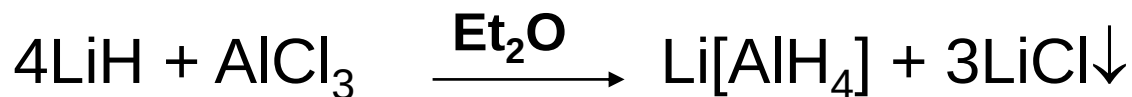
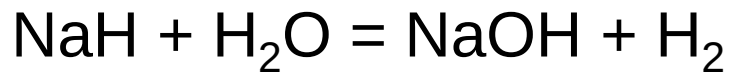
полимерные

молекулярные

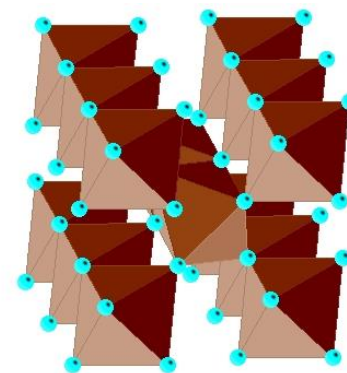
неизвестны

Гидриды

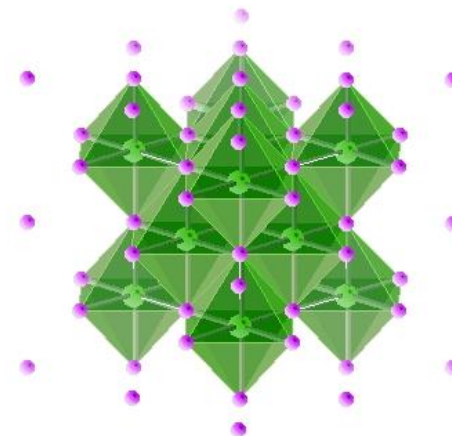
1. Солеобразные гидриды



Солеобразные гидриды обладают структурами галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов:



MgH_2



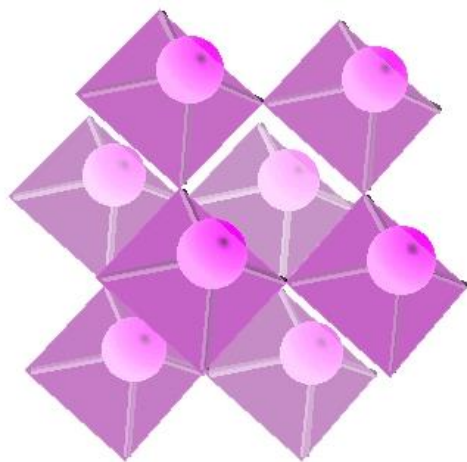
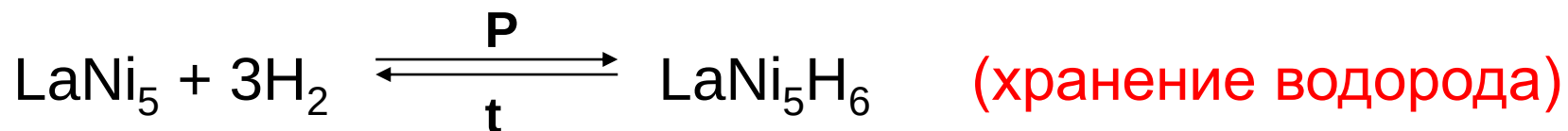
NaH

Ионные соединения!

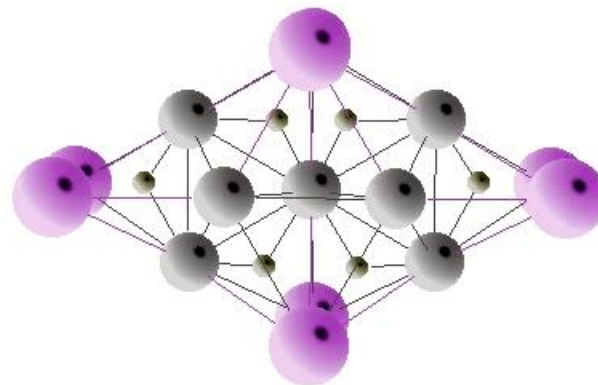
Гидриды

2. Металлические гидриды

Металлическая проводимость, нестехиометрия



ZrH_x

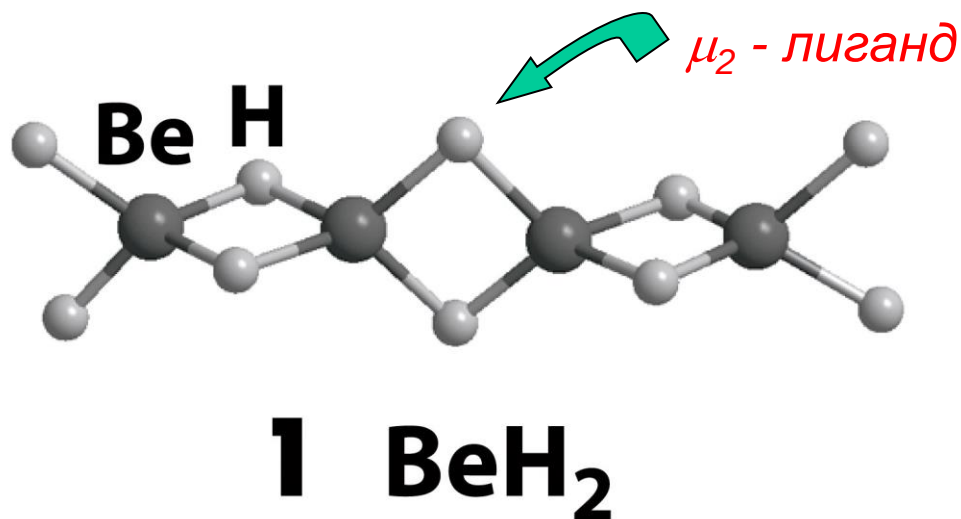
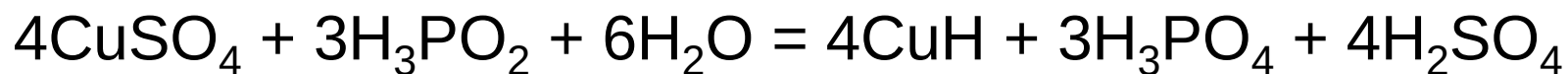
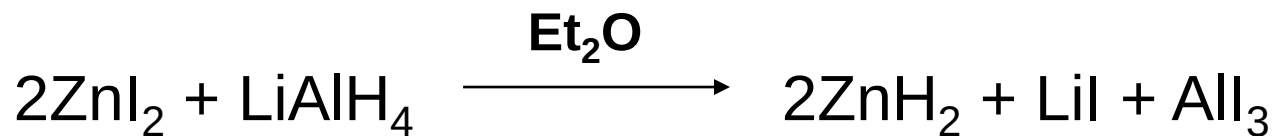


LaNi_5H_6

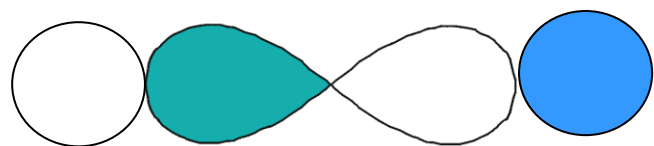
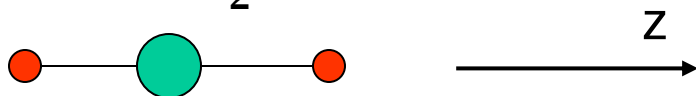
Гидриды

3. Полимерные гидриды

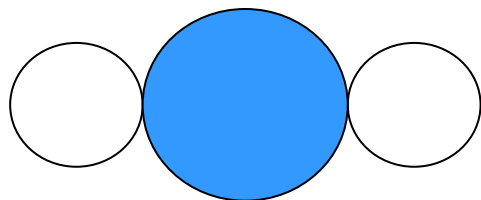
Устойчивы к действию воды и разбавленных кислот



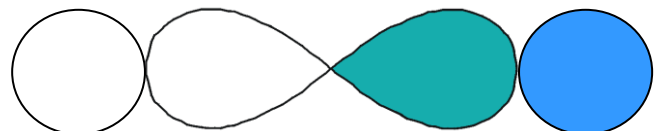
МО трехатомной молекулы



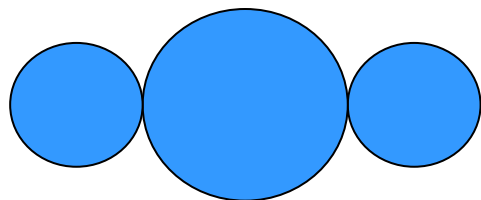
$$1s - 2p_z + 1s$$



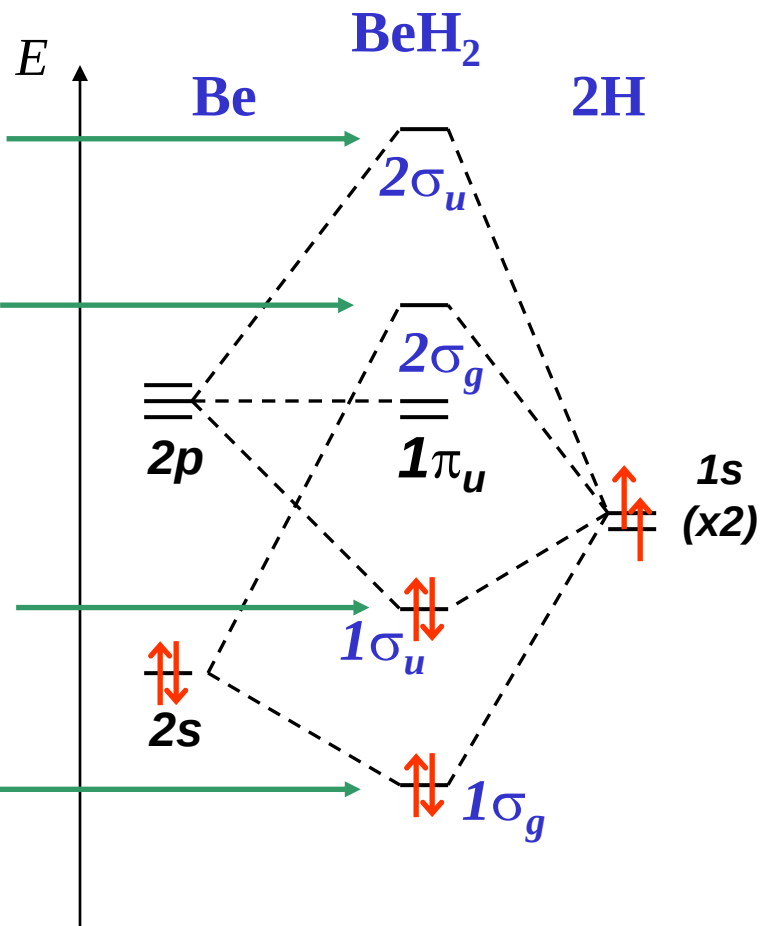
$$1s - 2s + 1s$$



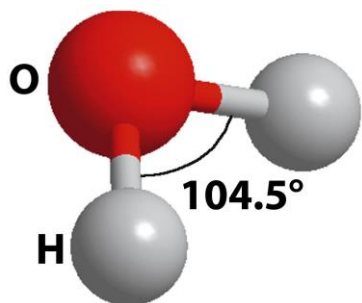
$$1s + 2p_z + 1s$$



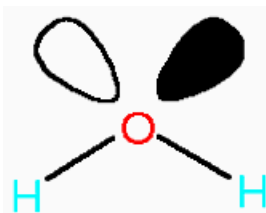
$$1s + 2s + 1s$$



Вода



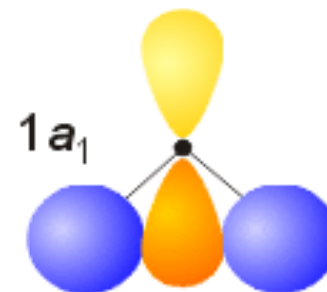
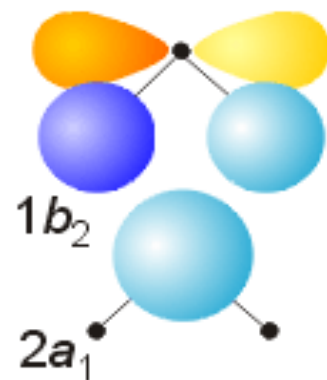
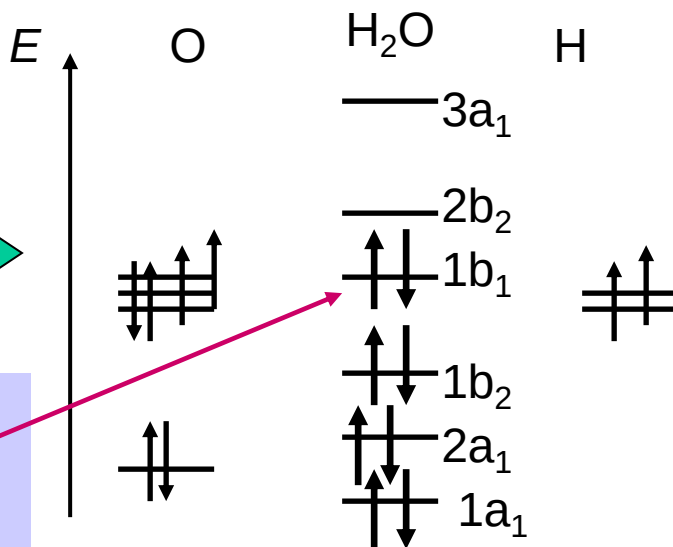
$$d(\text{H-O}) = 96 \text{ pm}$$



sp^3 – гибридизация
 AB_2E_2 по Гиллеспи

МО (H_2O) →

Определяет
 донорные
 свойства воды



Структура воды

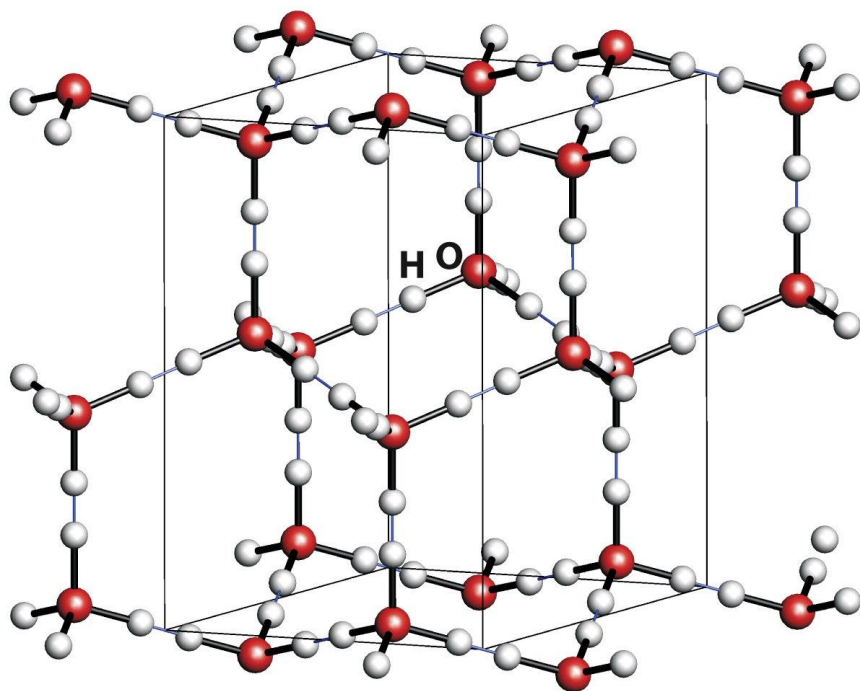


Figure 9-5
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Лед-1

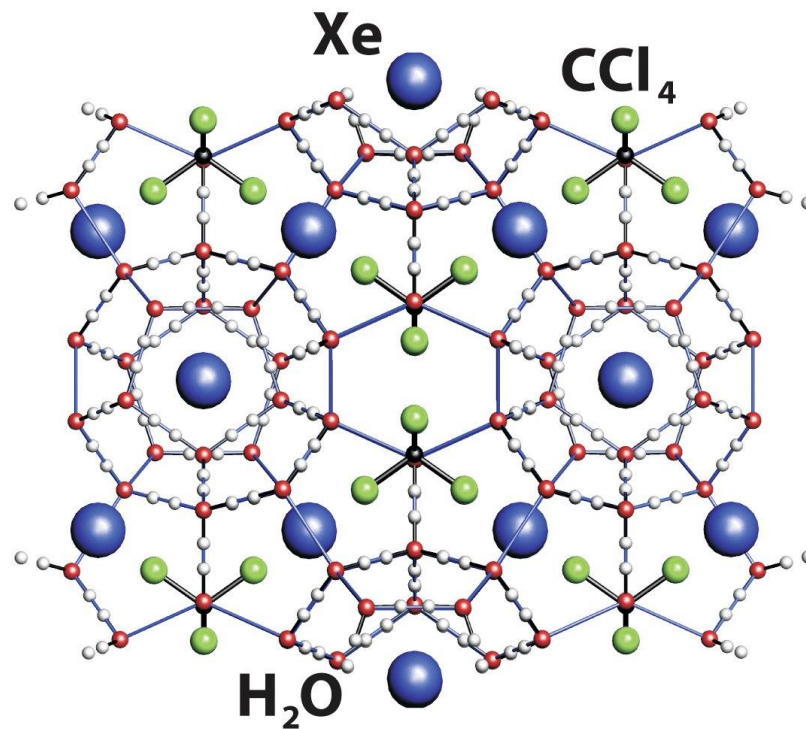


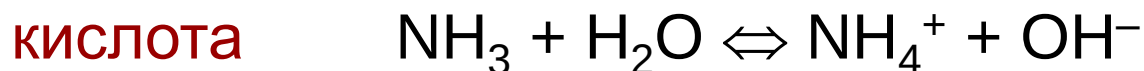
Figure 9-9
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

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

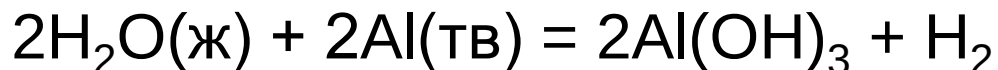
Свойства воды

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

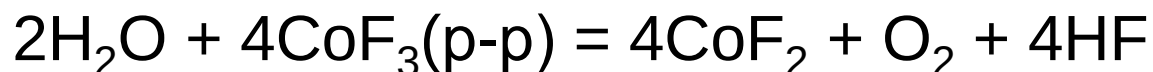
$$d_{\text{ж}} = 1 \text{ г/см}^3 \quad d_{\text{ТВ}} = 0.92 \text{ г/см}^3$$



3. Окислитель



4. Восстановитель



Пероксид водорода

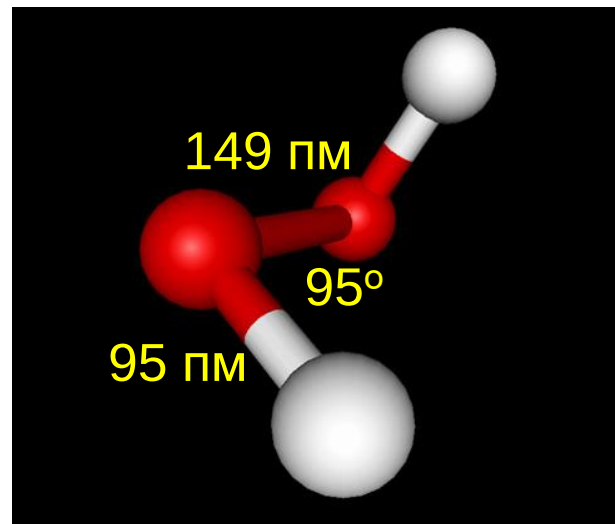
H_2O_2 бледно-голубая жидкость

$$T_{\text{пл.}} = -0.4\text{ }^{\circ}\text{C}$$

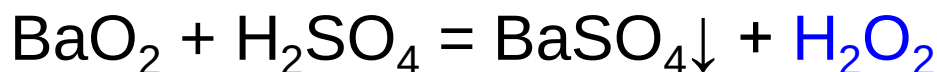
$$T_{\text{кип}} = 152\text{ }^{\circ}\text{C} \text{ (с разложением)}$$

$$\Delta_f G_{298}^0 = -120.5 \text{ кДж/моль}$$

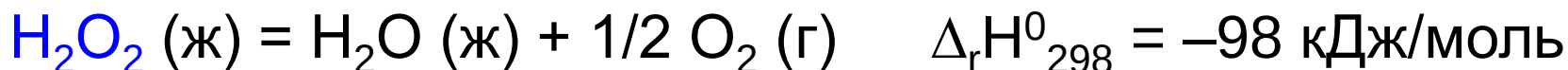
$$\mu = 1.57 \text{ D}$$



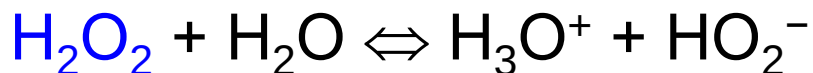
Получение:



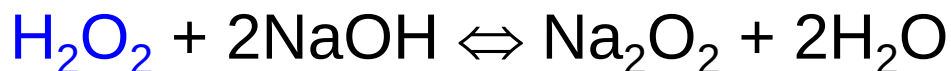
Разложение:



Кислота:

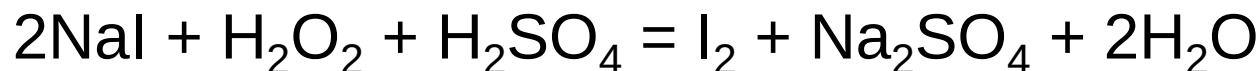


$$\text{pK}_a = 11.65$$



Red/OX свойства H_2O_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



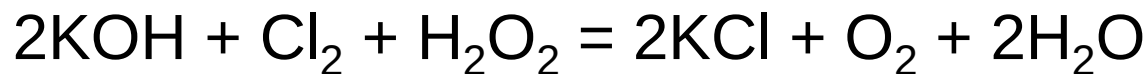
$$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.68 \text{ В}$$

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

