

ВОДОРОД

Лекция № 12

Водород в ПС

1 2

13 14 15 16 17 18

H			(H)	He
Li	Be	B	C	N
Na	Mg	Al	Si	P
K	Ca	Ga	Ge	As
Rb	Sr	In	Sn	Sb
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi
Fr	Ra			Po
				At
				Rn

d-block

Водород – общие сведения

Простейший атом: 1 протон, 1 электрон



Двойственное положение в ПС

1 группа

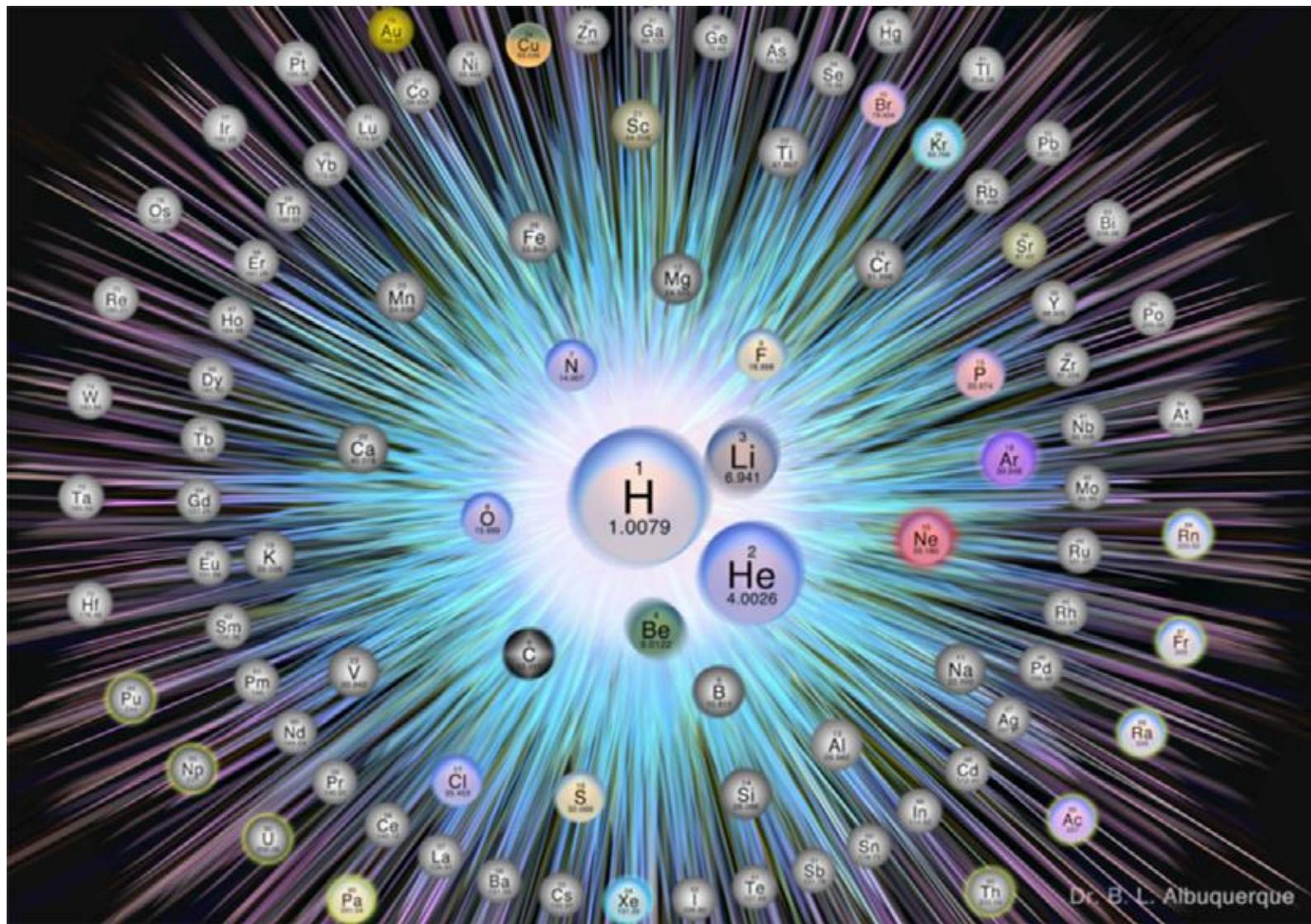
Имеет 1 валентный
электрон – аналогия
с щелочными
металлами

17 группа

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

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

Водород в центре Вселенной



Изотопы водорода

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



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

	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)	$1 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-15}$



“тяжелая”
вода

Свойства атомарного водорода



Радиус	21 pm	37 pm	133 pm
--------	-------	-------	--------

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

$\text{H} - \text{e}^- = \text{H}^+$ (“протон”)

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

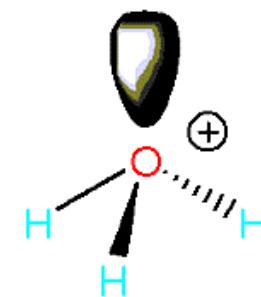
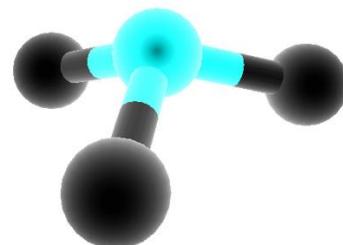
$\text{H} + \text{e}^- = \text{H}^-$ (гидрид)

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

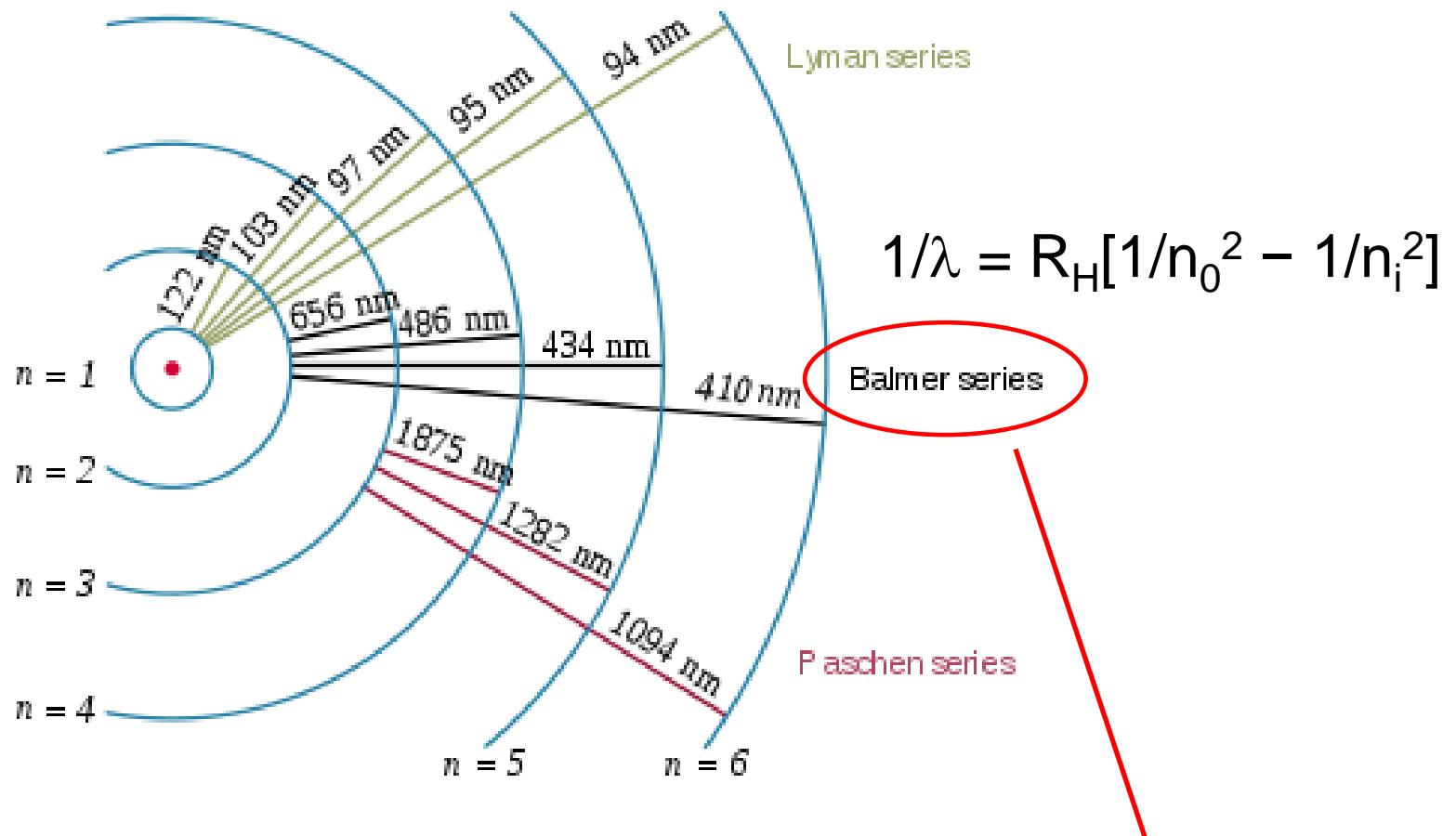
$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$ (гидроксоний)

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

$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_5\text{O}_2^+$



Спектральные серии водорода



Спектр водорода в
видимой области

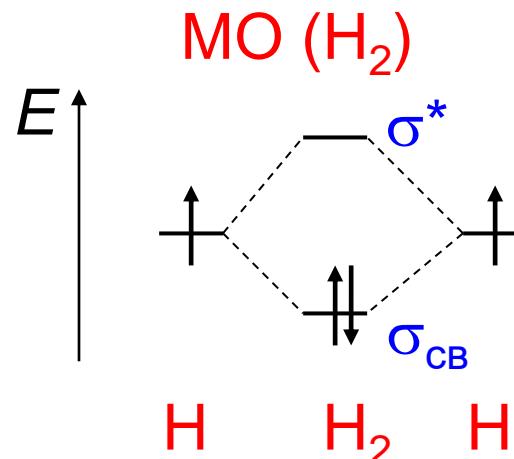
Молекулярный водород

H_2 газ без цвета, запаха и вкуса

Плохо растворим во всех растворителях

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

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

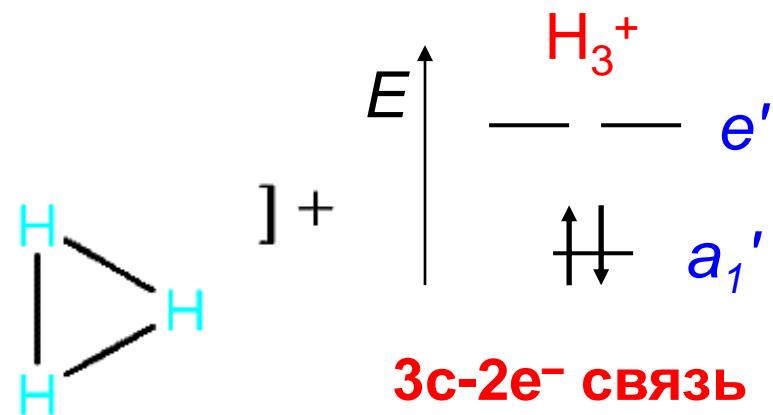


$$d(\text{H}-\text{H}) = 74 \text{ pm}$$

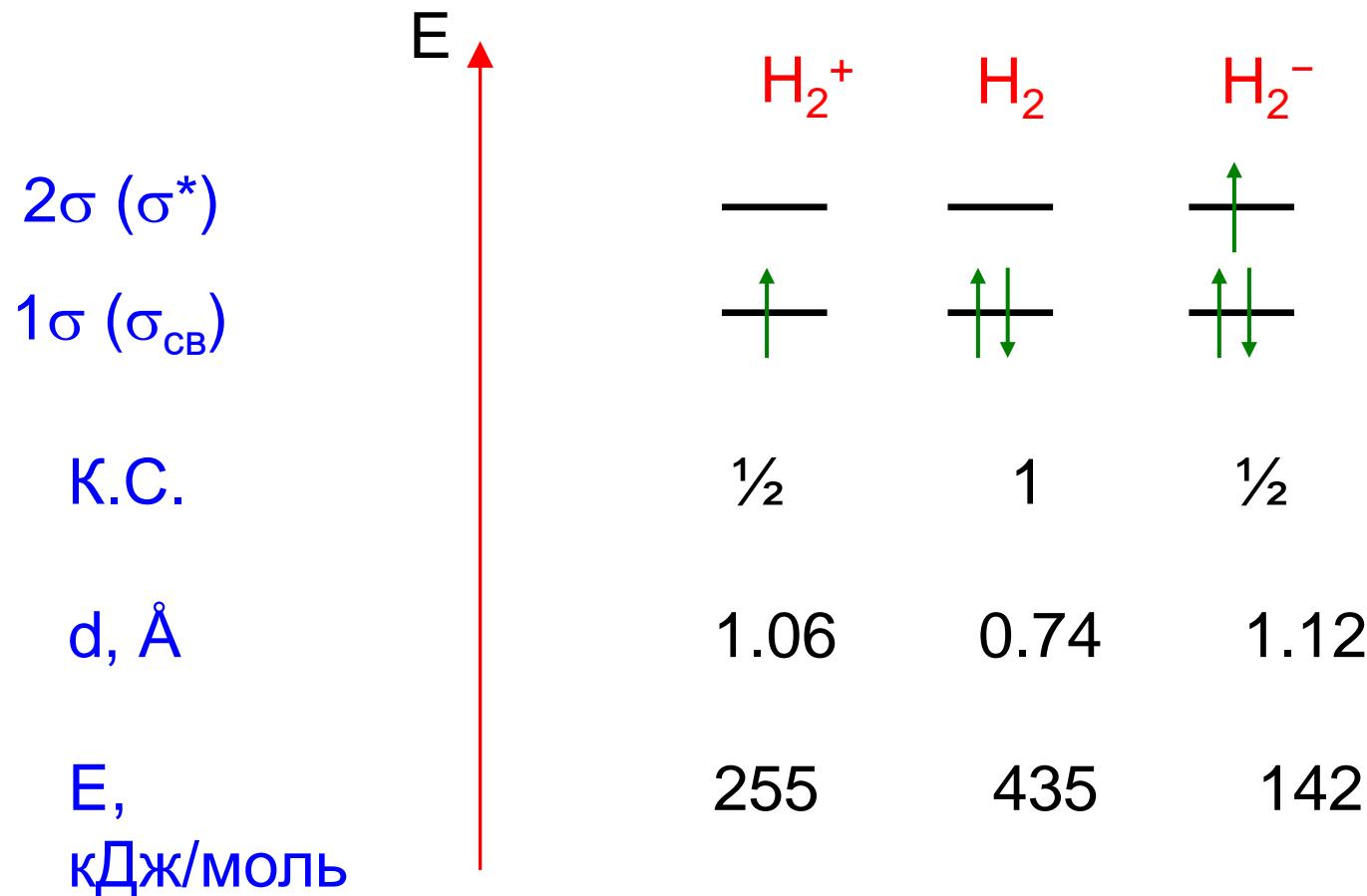
Молекулярные ионы:

H_2^+ : (σ_{cb})¹ к.с. = 1/2

H_2^- : (σ_{cb})²(σ^*)¹ к.с. = 1/2

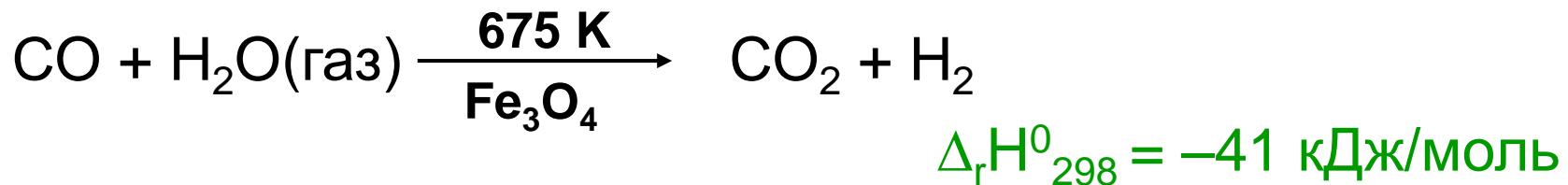
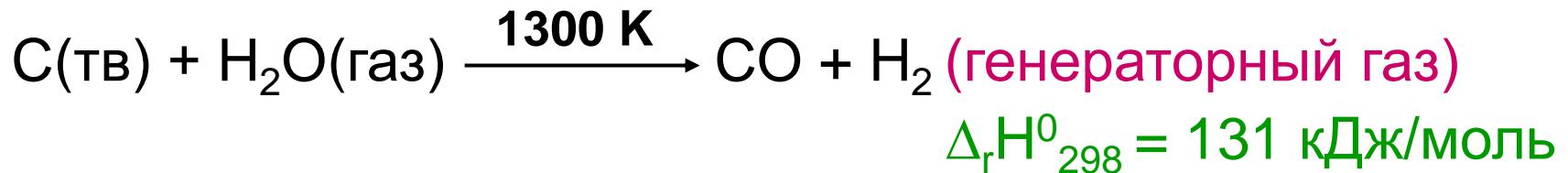
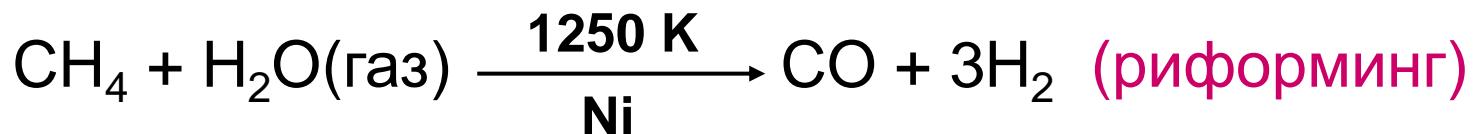


Двухатомные молекулы и ионы



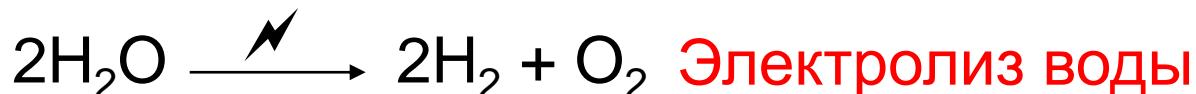
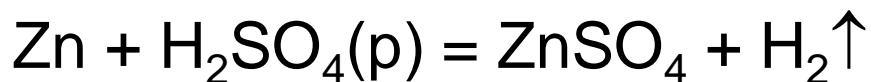
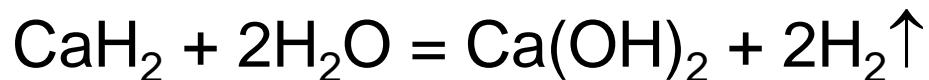
Получение и свойства водорода

1. Получение в промышленности



Получение и свойства водорода

2. Получение в лаборатории



Электролиз воды

(разрабатывается промышленная технология)

3. Низкая реакционная способность

$$T_{\text{ат}} = 2000 \text{ К.}$$

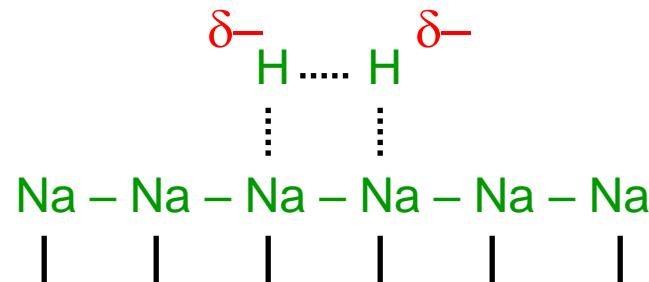
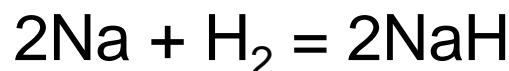
На холodu в темноте реагирует только с F_2



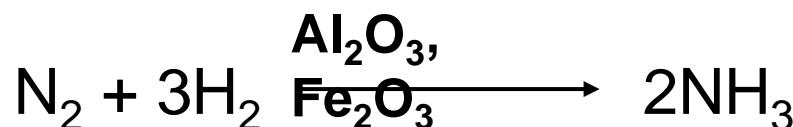
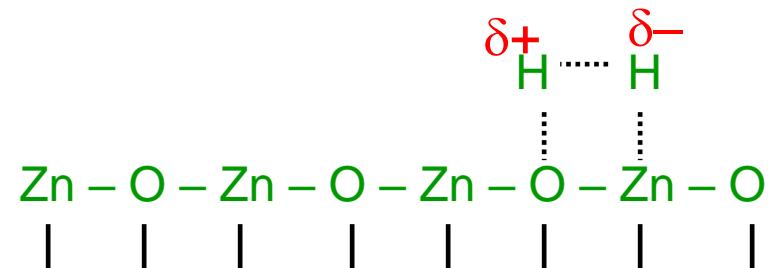
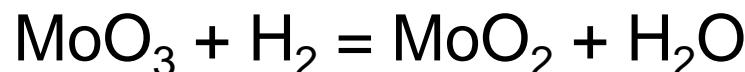
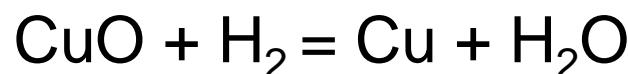
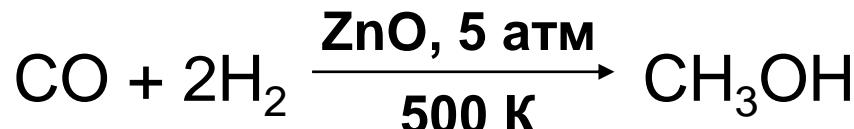
(очень бурно)

Получение и свойства водорода

4. Активация гомолитической диссоциации

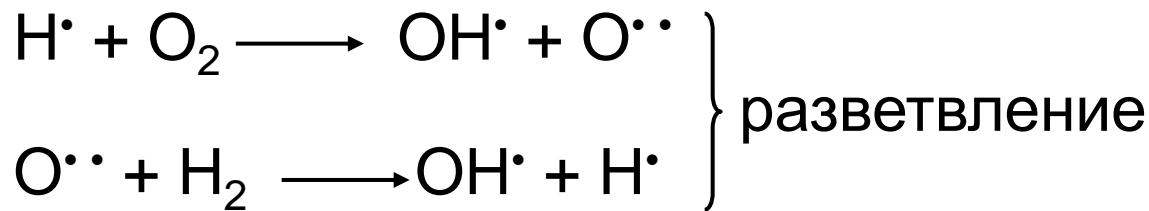


5. Активация гетеролитической диссоциации



Получение и свойства водорода

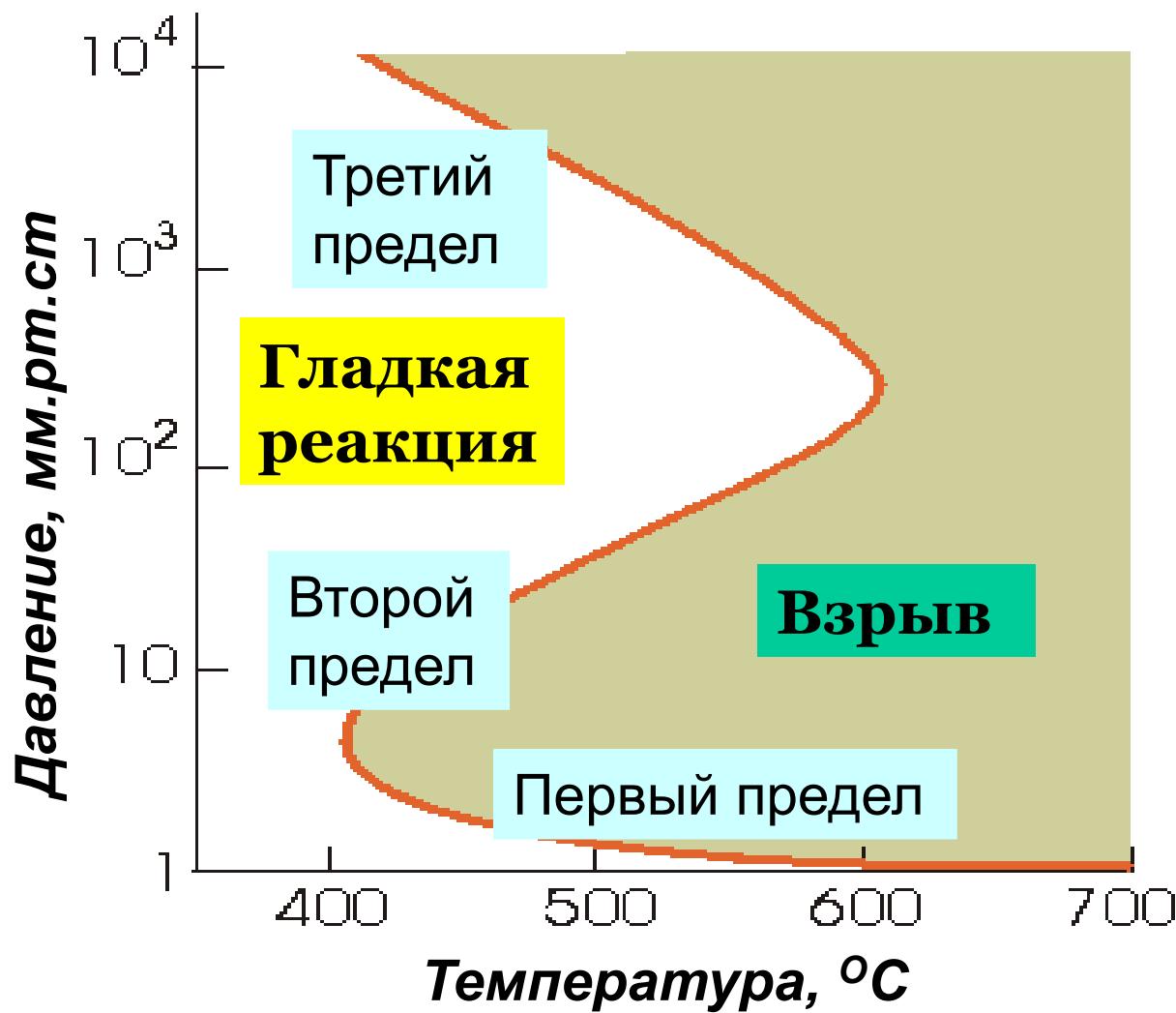
6. Инициация радикалов



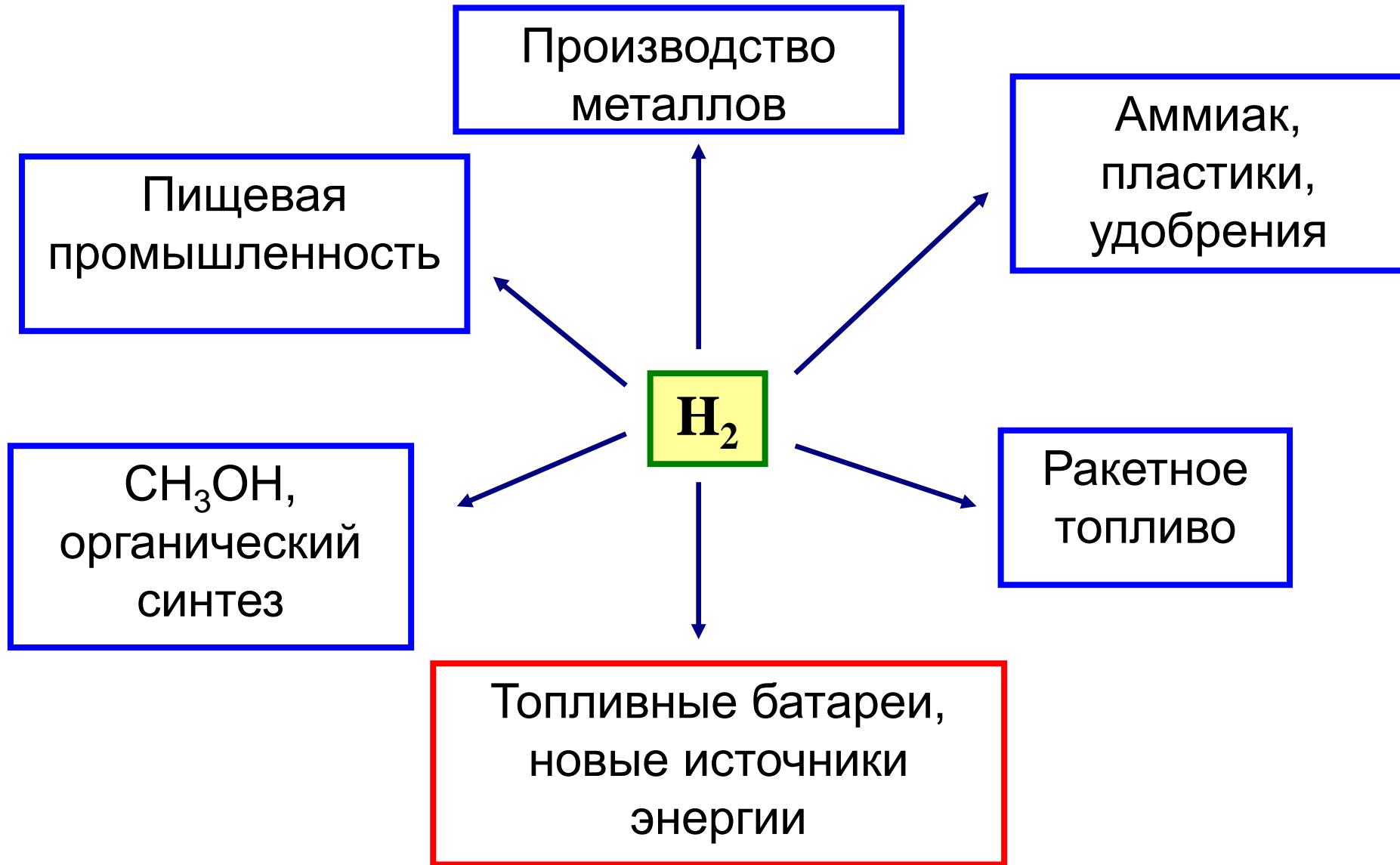
Цепные реакции

Взрывоопасность водорода

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



Применение водорода



Образование химической связи

$$\chi^p(H) = 2.1$$

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

$$E(H-H) = 435 \text{ кДж/моль}$$

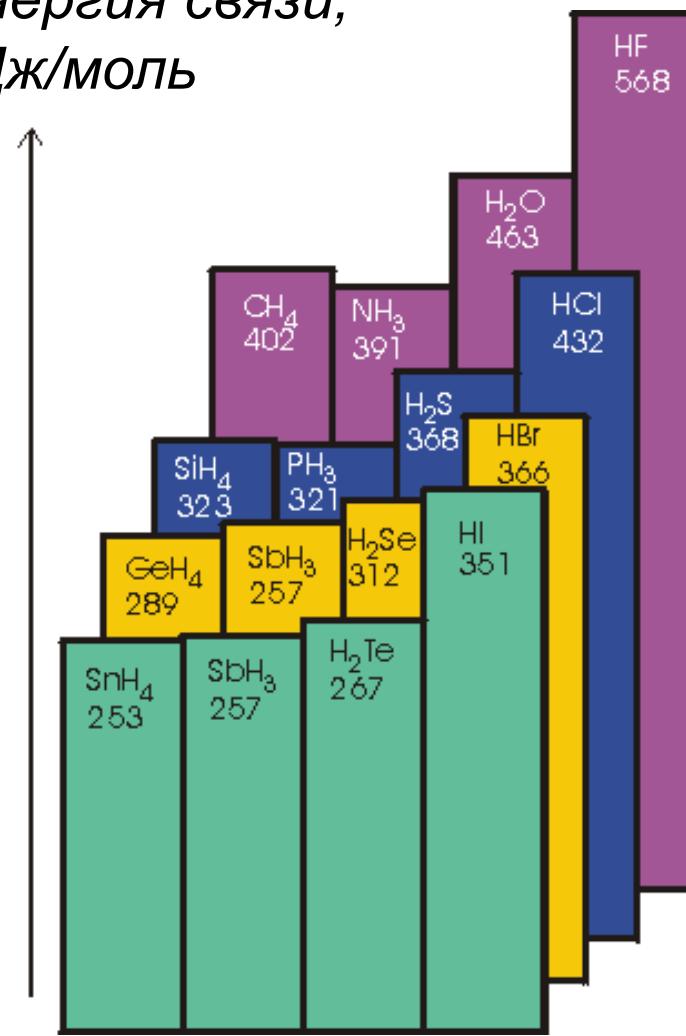
$$\chi(H) > \chi(\Theta) \quad \Theta^{\delta+} \dots H^{\delta-}$$



$$\chi(H) < \chi(\Theta) \quad \Theta^{\delta-} \dots H^{\delta+}$$



Энергия связи,
кДж/моль



Водородная связь

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

E , кДж/моль

$H \cdots FH$	29
$H \cdots OH_2$	25
$H \cdots NH_3$	17
$H \cdots SH_2$	7

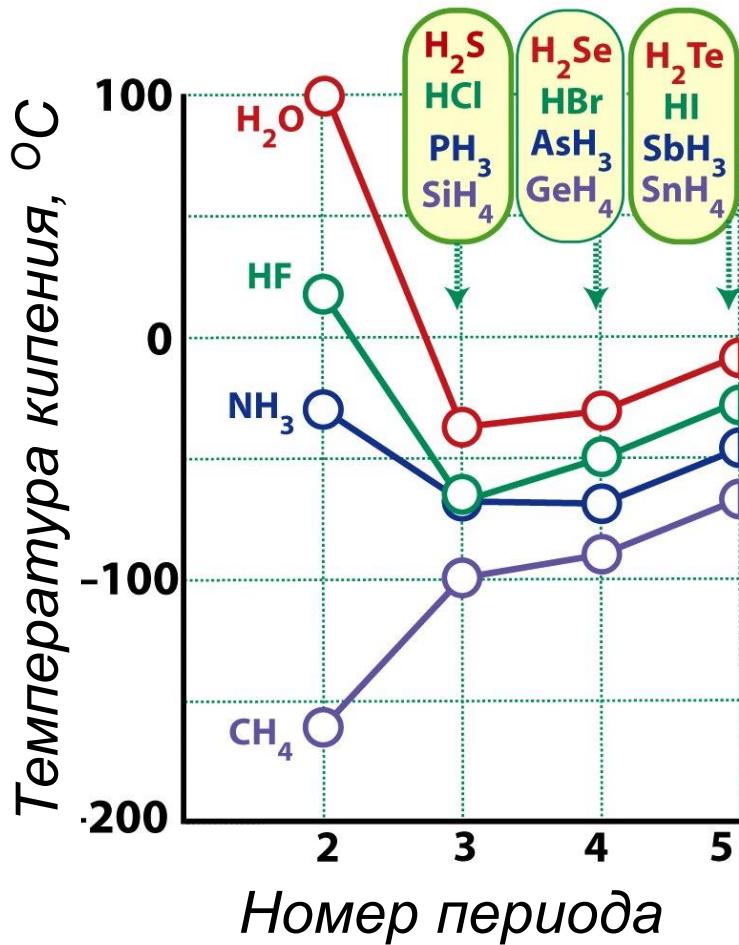
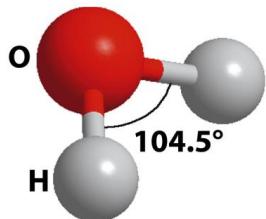


Figure 9-4

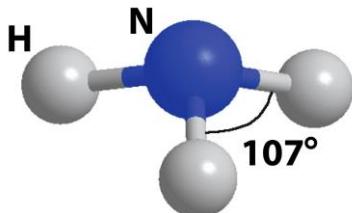
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

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

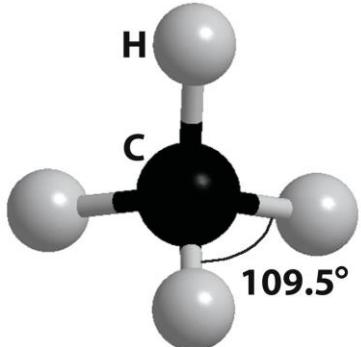
Водородная связь



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



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



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

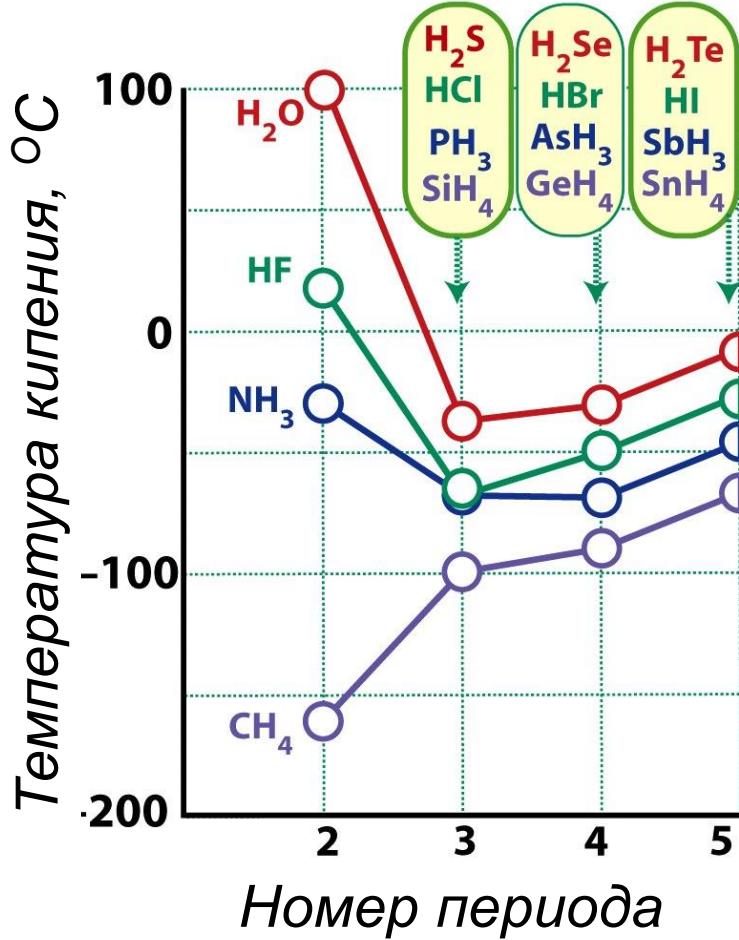


Figure 9-4

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

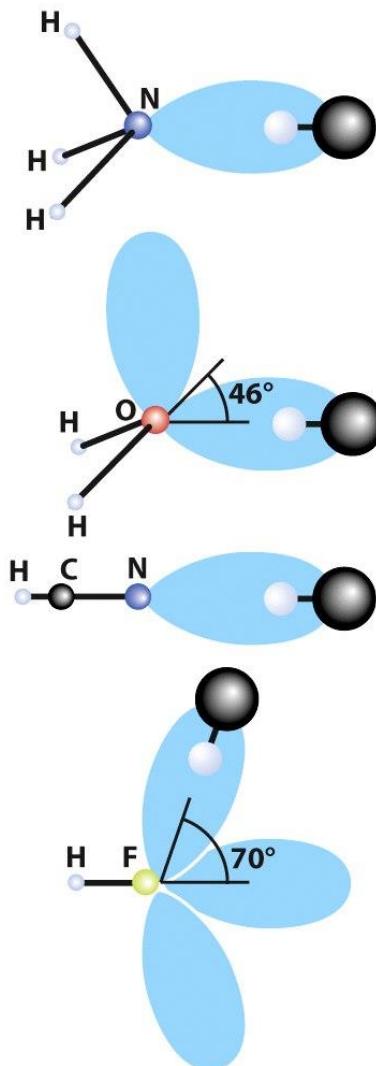


Figure 9-8

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

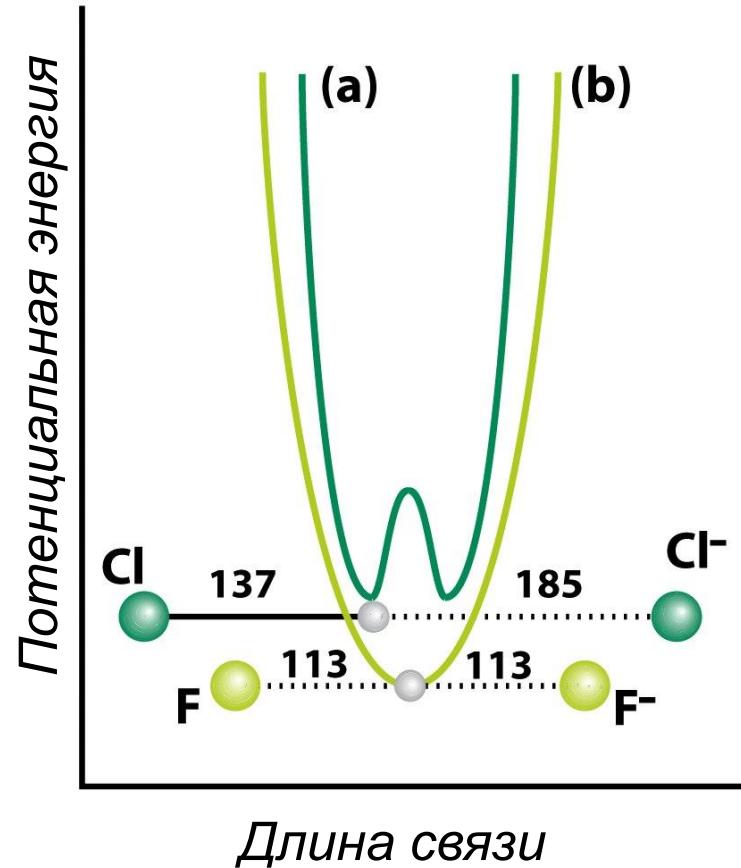


Figure 9-7

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

																18/VIII		
1	2															He		
2	Li	Be														Ne		
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sr	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	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn



солеобразные
металлические

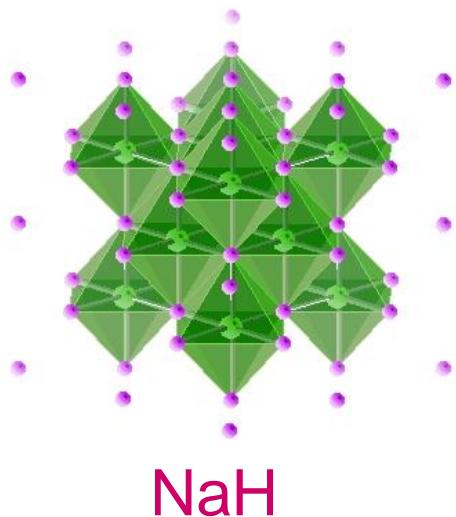
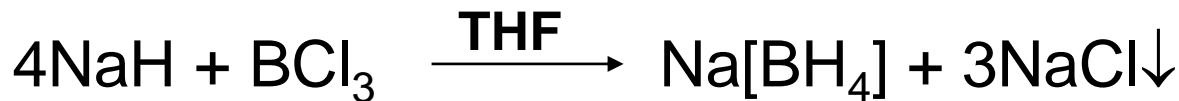
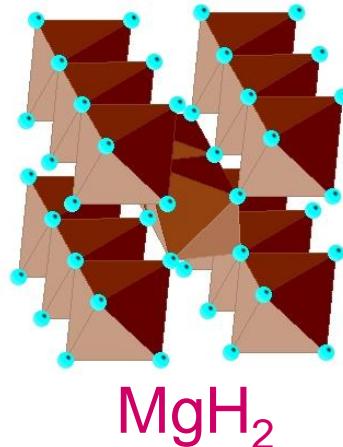
полимерные

молекулярные

неизвестны

Гидриды

1. Солеобразные гидриды



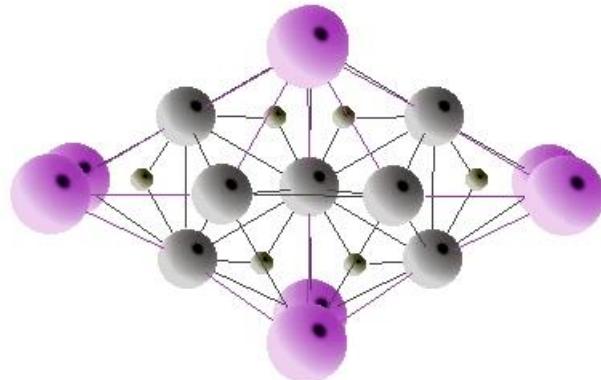
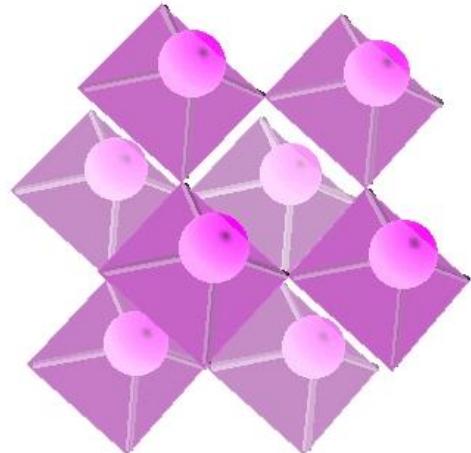
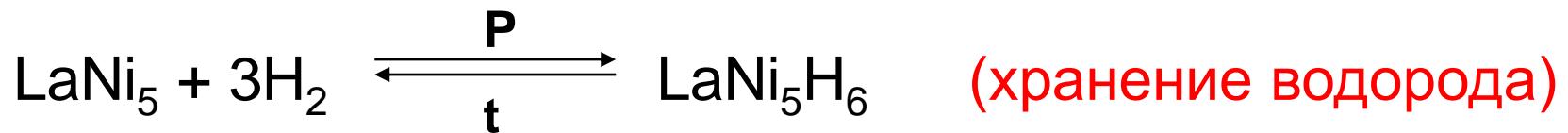
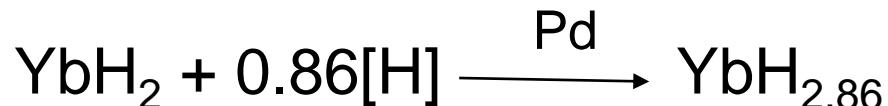
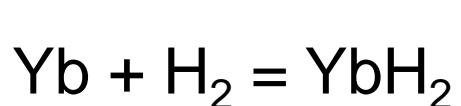
Солеобразные гидриды обладают структурами галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов:

Ионные соединения!

Гидриды

2. Металлические гидриды

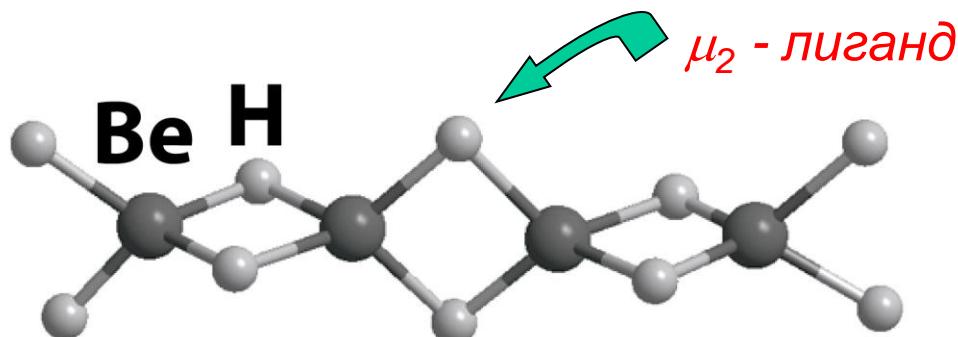
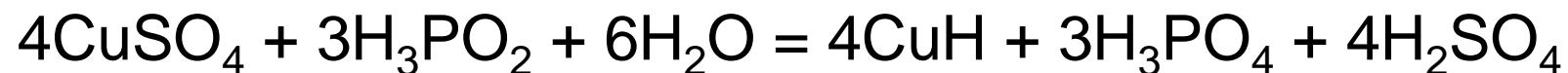
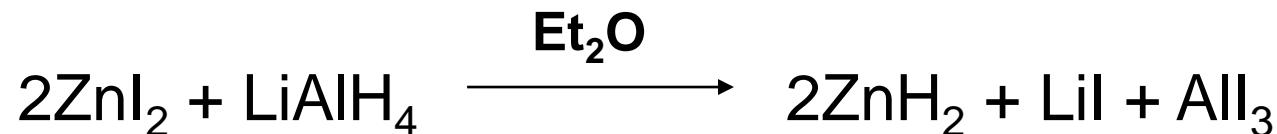
Металлическая проводимость, нестехиометрия



Гидриды

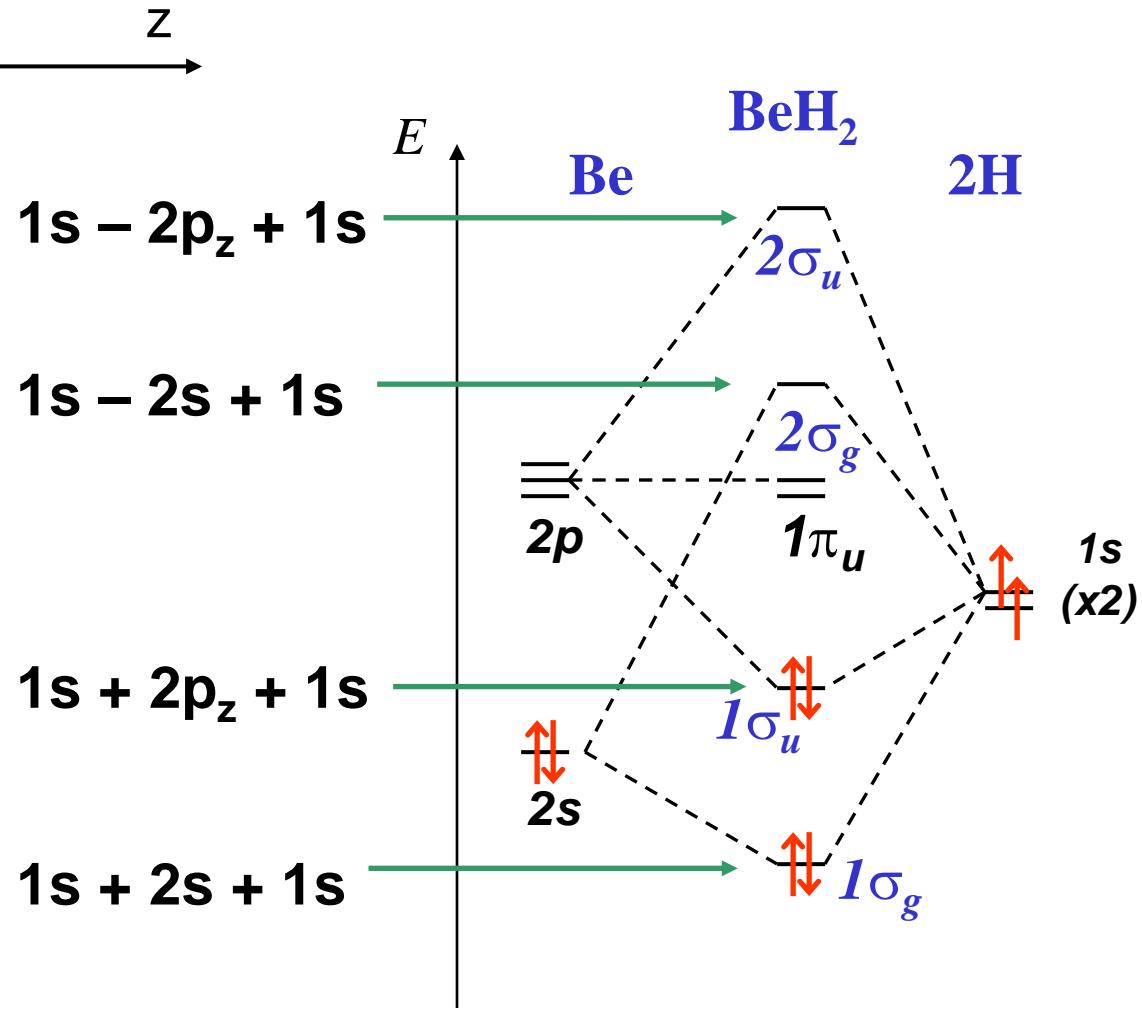
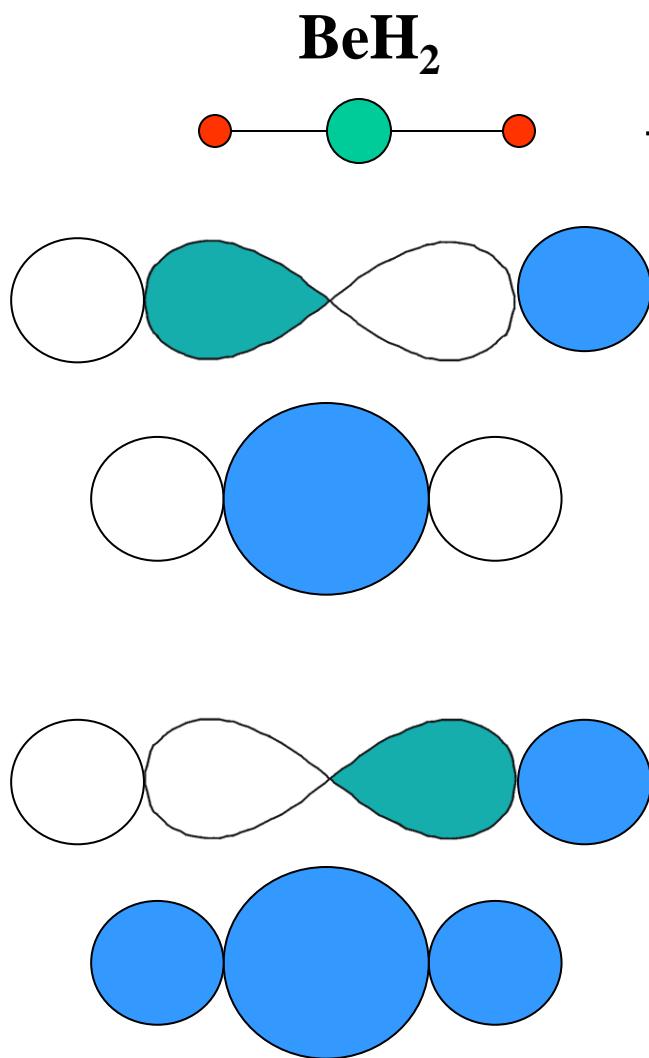
3. Полимерные гидриды

Устойчивы к действию воды и разбавленных кислот

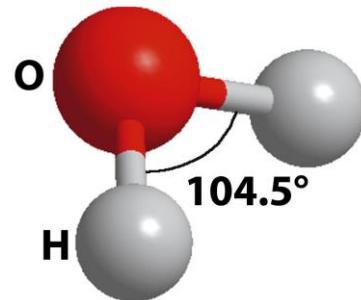


1 BeH₂

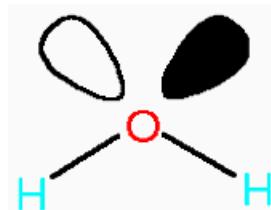
МО трехатомной молекулы



Вода

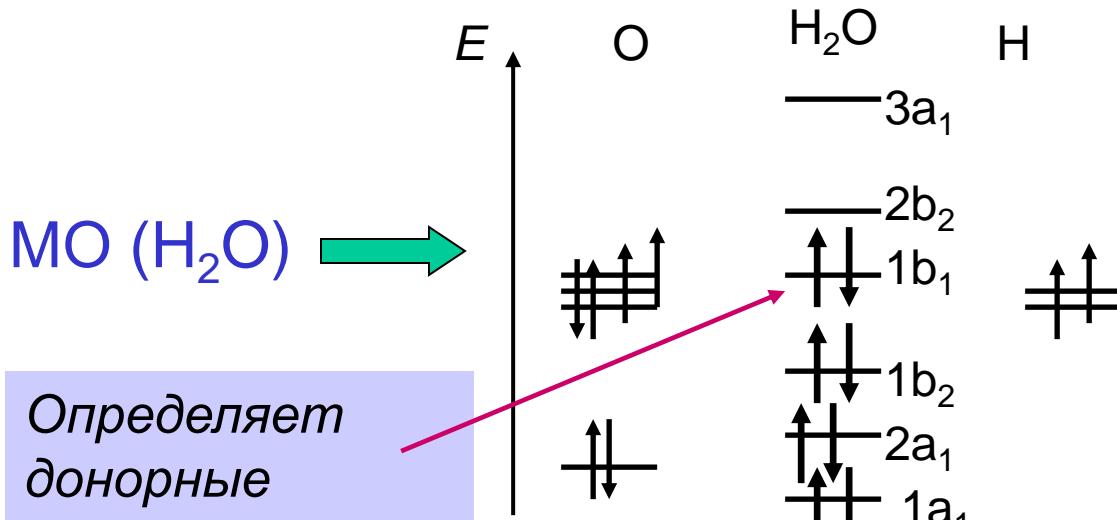
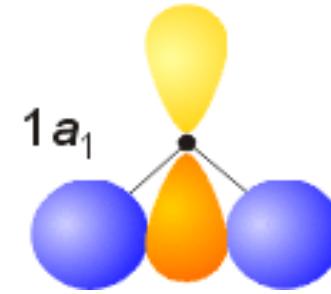
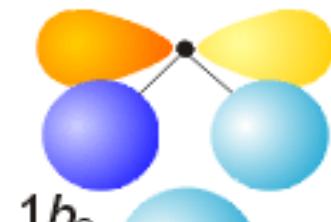
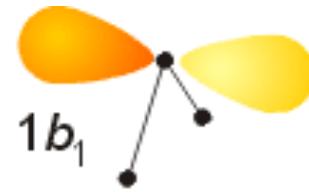


$$d(H-O) = 96 \text{ pm}$$



sp³ – гибридизация

AB₂E₂ по Гиллеспи



Структура воды

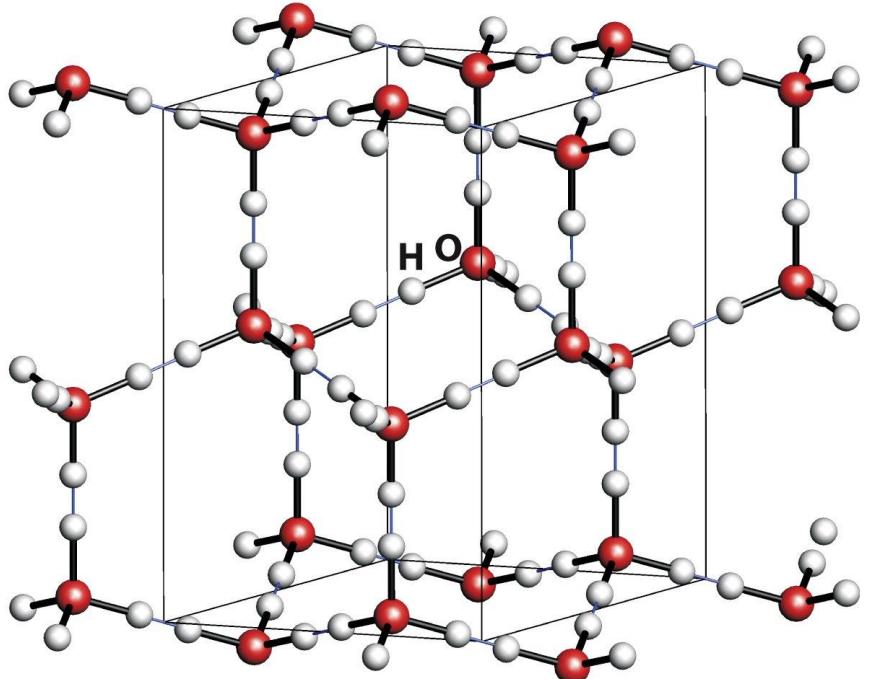


Figure 9-5
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

Лед-1

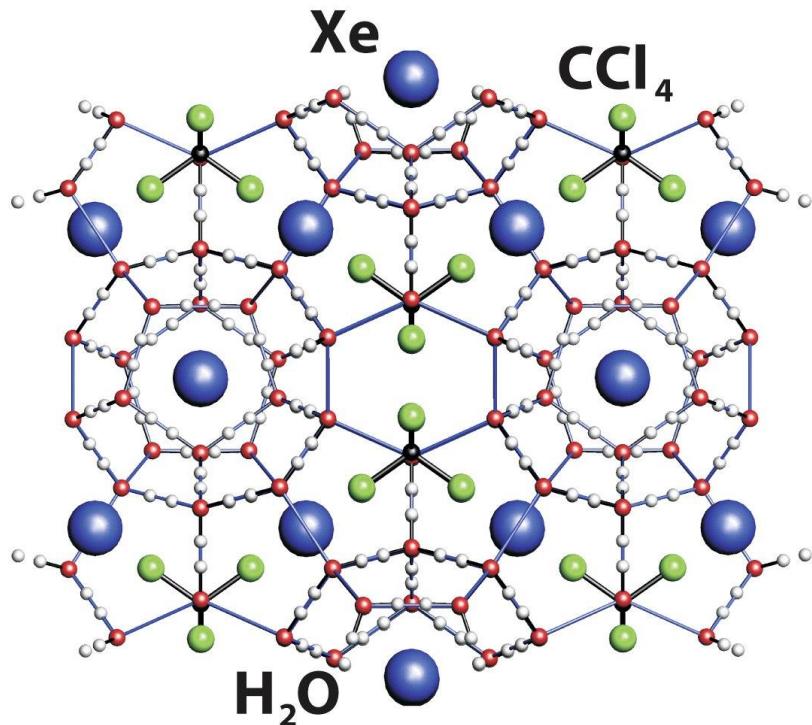


Figure 9-9
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

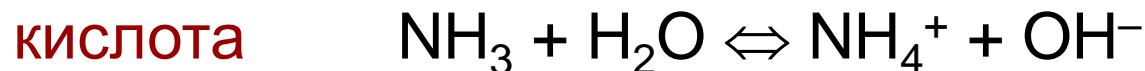
Клатрат $(\text{Xe})_2(\text{CCl}_4)_6 \cdot 46(\text{H}_2\text{O})$

Свойства воды

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

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

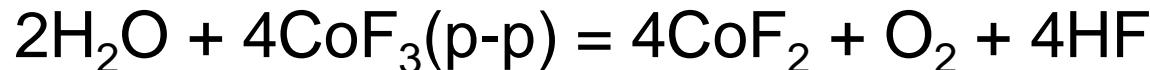
2. $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $k_w = 1 \cdot 10^{-14}$



3. Окислитель



4. Восстановитель



Пероксид водорода

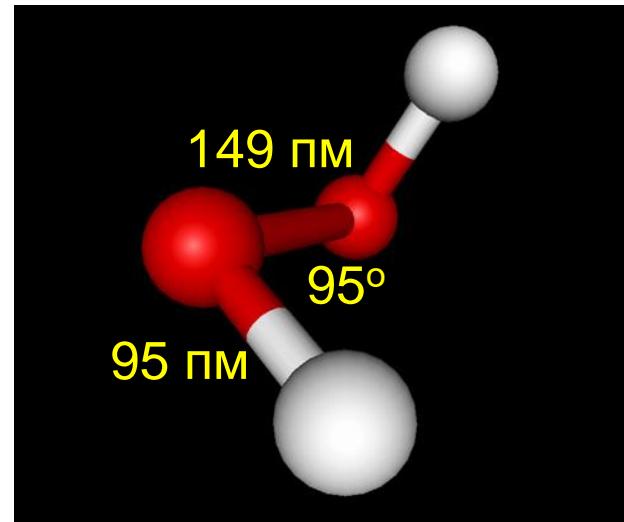
H_2O_2 бледно-голубая жидкость

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

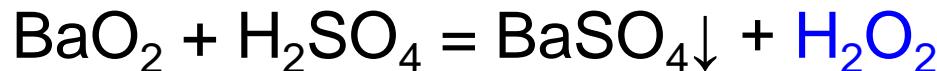
$T_{\text{кип}} = 152 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением)

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

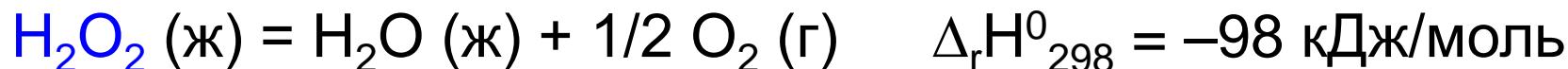
$\mu = 1.57 \text{ D}$



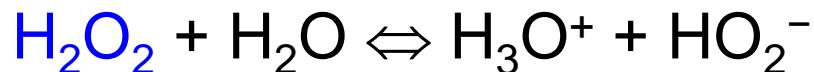
Получение:



Разложение:



Кислота:

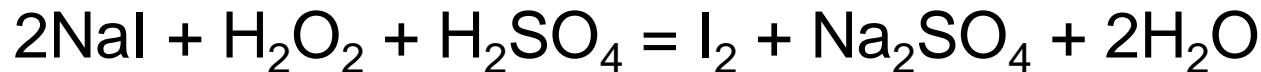


$$pK_a = 11.65$$



Red/OX свойства H₂O₂

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



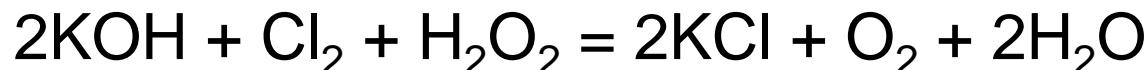
$$E^0 (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.68 \text{ В}$$

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

