

ВОДОРОД

1 H Hydrogen 1.00794																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012182											5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.0107	7 N Nitrogen 14.00674	8 O Oxygen 15.9994	9 F Fluorine 18.9984032	10 Ne Neon 20.1797
11 Na Sodium 22.989770	12 Mg Magnesium 24.3050											13 Al Aluminum 26.981538	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.4527	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955910	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938049	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933200	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.92160	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90585	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90638	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Cesium 132.90545	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.9055	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.9479	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.078	79 Au Gold 196.96655	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.3833	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98038	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
87 Fr Francium 52.147	88 Ra Radium (226)	89 Ac Actinium (227)	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (262)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (266)	110 (269)	111 (272)	112 (277)	113	114				

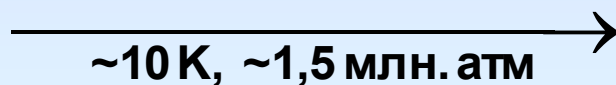
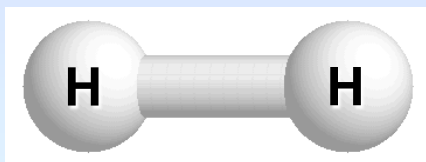
ПОЛОЖЕНИЕ ВОДОРОДА В ПС

Почему и в 1-ой, и в 17-ой группах ПС?



- 1 группа:

один валентный электрон, образует частицу H^+ ,



- 17 группа:

простое вещество H_2 – подобно галогенам (X_2),

H^- – гидрид ион (X^-)

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ И ИЗОТОПЫ ВОДОРОДА

Н – самый распространенный элемент Вселенной,

9 место на Земле:

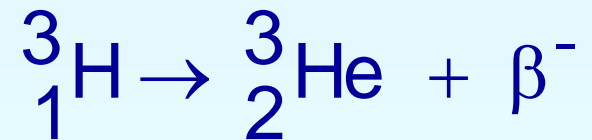
вода, минералы, нефть, газ, все живые существа

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ:

^1H – протий – 99,985 %;

^2H – дейтерий (D) – 0,015 %;

^3H – тритий (T) – $\sim 10^{-17}$ %.

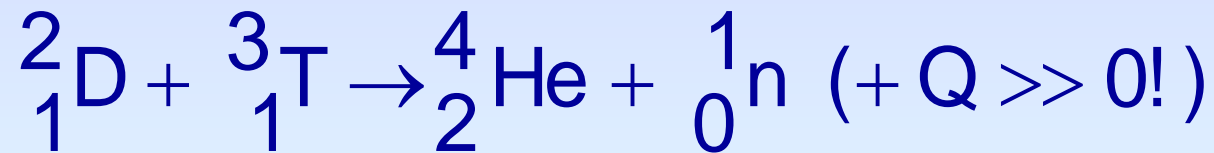


T -радиоактивный изотоп, $\tau_{1/2} = 12,3$ года

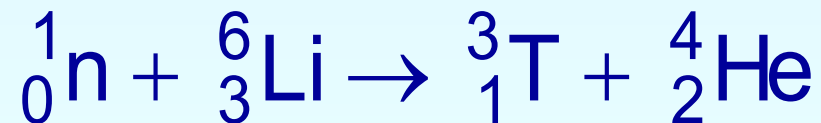
ПРИМЕНЕНИЕ И ПРОИЗВОДСТВО ТРИТИЯ

важнейшее значение трития для термоядерного синтеза

(например, термоядерный взрыв в водородной бомбе)



производство трития для термоядерного оружия:



ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ

Атомные массы H, D и T сильно отличаются

Различие физических свойств

H₂ и D₂: $T_{\text{кип.}}(\text{H}_2) = -252,8 \text{ }^\circ\text{C}$

$$T_{\text{кип.}}(\text{D}_2) = -249,7 \text{ }^\circ\text{C}$$

H₂O и D₂O: $T_{\text{кип.}}(\text{H}_2\text{O}) = 100,0 \text{ }^\circ\text{C}$

$$T_{\text{кип.}}(\text{D}_2\text{O}) = 101,4 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$K_w^{298}(\text{H}_2\text{O}) = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$K_w^{298}(\text{D}_2\text{O}) = 2 \cdot 10^{-15}$$

Различие скоростей протекания реакций



Колебательная (ИК) спектроскопия:

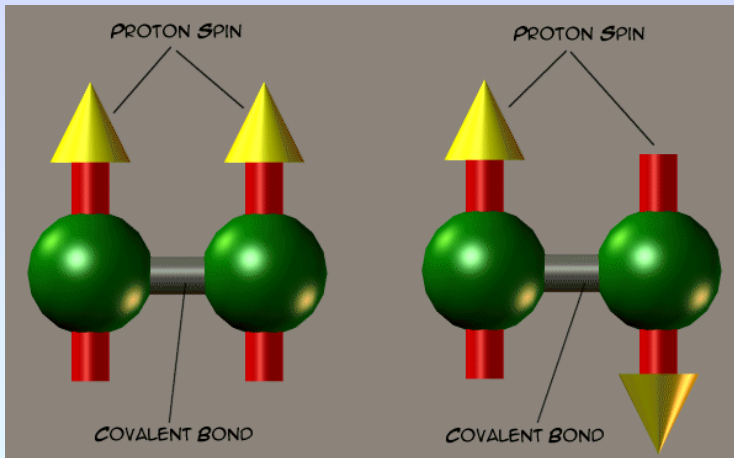
частота колебаний связи Э-D всегда меньше,
чем для связи Э-H

$$\nu = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

МОДИФИКАЦИИ ВОДОРОДА:

ОРТО- И ПАРАВОДОРОД

различие в свойствах обусловлено
разной ориентацией ядерных спинов в молекулах H_2



орто- H_2 : параллельный спин

пара- H_2 : антипараллельный спин

$T = 20^\circ C$: ~75 % орто- H_2 ~25 % пара- H_2

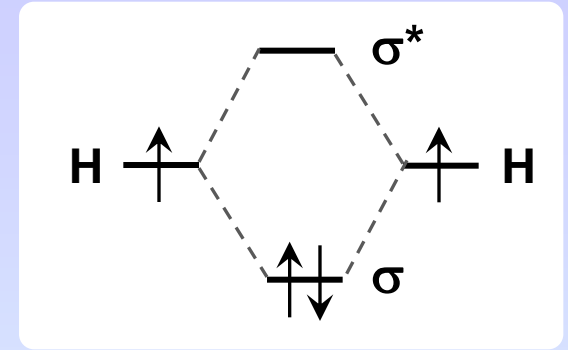
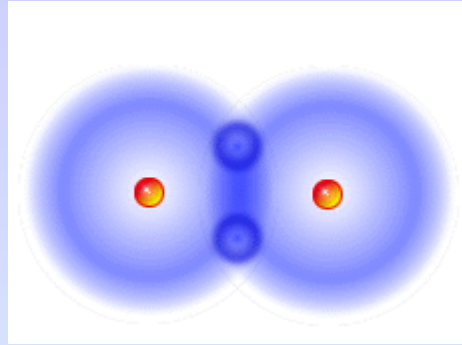
$T = -253^\circ C$: ~0,2 % орто- H_2 ~99,8% пара- H_2

теплопроводность пара- H_2 выше орто- H_2 (почти в 2 раза)

ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО – ДИВОДОРОД

Строение молекулы:

E_D , КДЖ/МОЛЬ	$\ell_{\text{H-H}}$, НМ
436	0,074



Физические свойства (при ст.у.):

бесцветный газ, без вкуса, без запаха

в 14,4 раза легче воздуха,

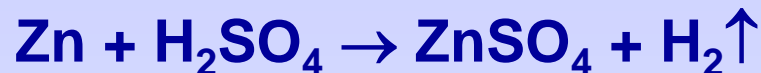
плохо растворим в воде

(в 100 V H₂O растворяется 2,15 V H₂)

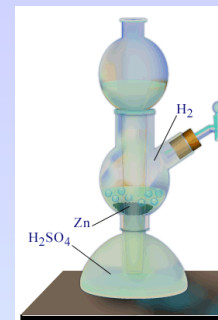
ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА

Наиболее распространенные лабораторные методы:

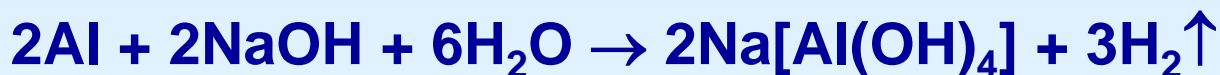
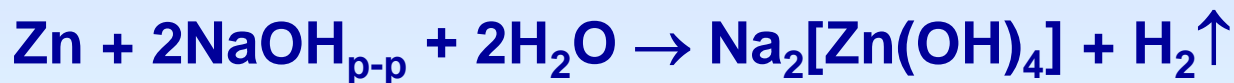
1) Взаимодействие Zn с растворами кислот-неокислителей:



(обычно проводят в аппарате Киппа)

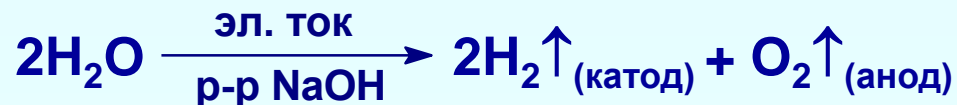


2) Взаимодействие Zn или Al с растворами щелочей:



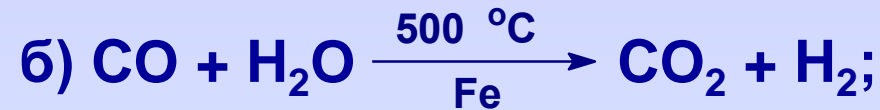
3) Электролиз воды (электролит H_2SO_4 , NaOH , Na_2SO_4):

(используется редко, только для получения очень чистого H_2)



Промышленные методы:

1) Каталитическая конверсия метана водяным паром:



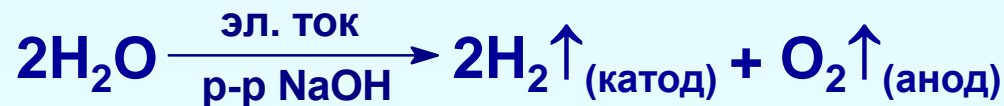
в) растворение CO_2 в H_2O под давлением

2) Газификация угля



для получения чистого H_2 далее используют процессы 1 (б) и 1(в)

3) Электролиз воды (электролит H_2SO_4 , NaOH , Na_2SO_4)



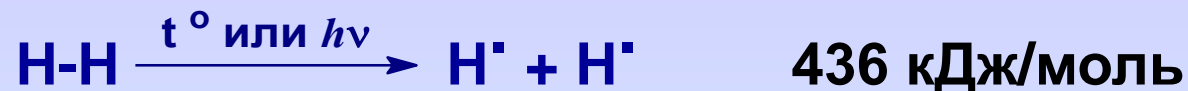
ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СОЕДИНЕНИЙ

Степень окисления	Электронная конфигурация	Примеры соединений	О-В свойства
0	$\text{H}, 1s^1$	H_2, H	Восстановитель, редко окислитель
+1	$\text{H}^+, 1s^0$	$\text{H}_2\text{O}, \text{HCl},$ KOH	Окислитель
-1	$\text{H}^-, 1s^2$	$\text{NaH}, \text{CaH}_2,$ NaBH_4	Сильный восстановитель

СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

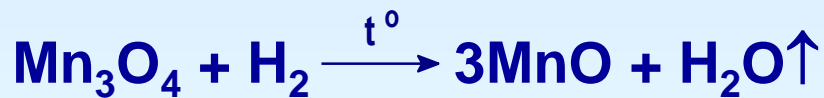
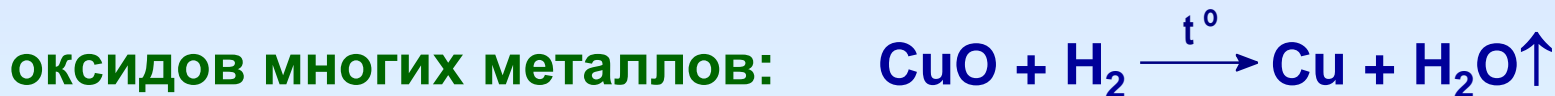
При комнатной температуре H_2 относительно инертен

Активация **гомолитического разрыва** связи H-H : $h\nu$ или t°



Для H_2 наиболее характерны восстановительные свойства

а) Восстановление сложных веществ при нагревании:



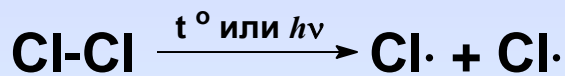
б) Взаимодействие H_2 с неметаллами (галогены, O_2 , N_2 , S , Se , C)



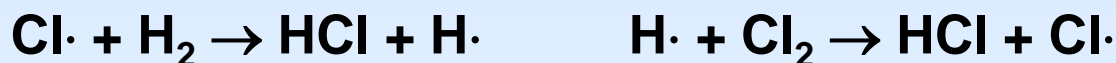
реакции с F_2 , Cl_2 и O_2 протекают быстро (часто со взрывом)

по свободнорадикальному цепному механизму

1) инициирование:



2) рост цепи:



3) обрыв цепи:

гибель радикалов на стенках сосуда

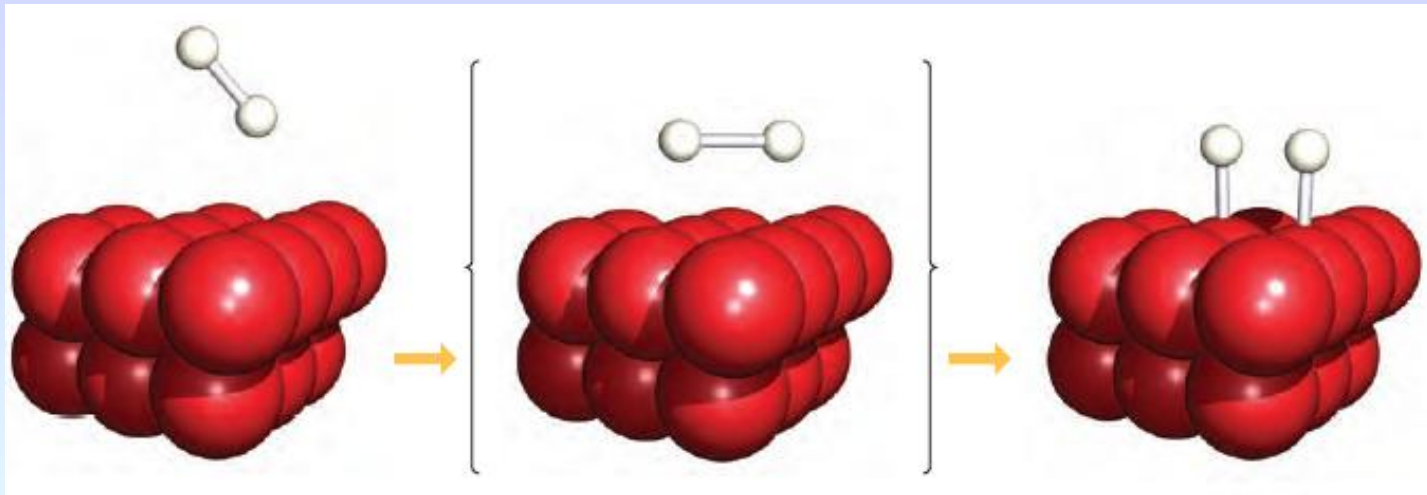


Окислительные свойства H_2 (не характерны)

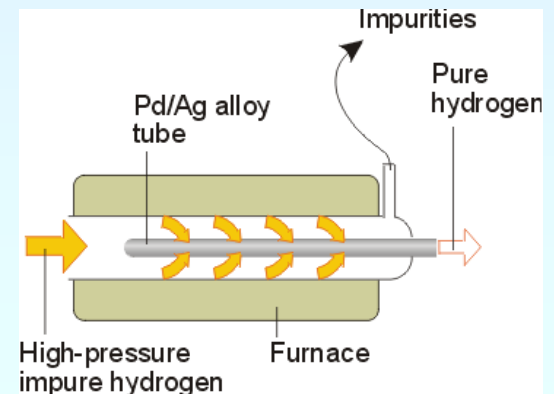


Хемосорбция на поверхности Pt

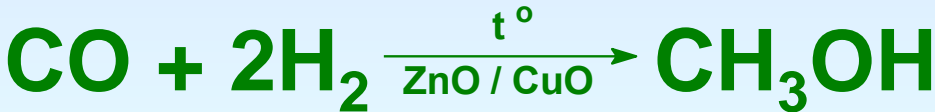
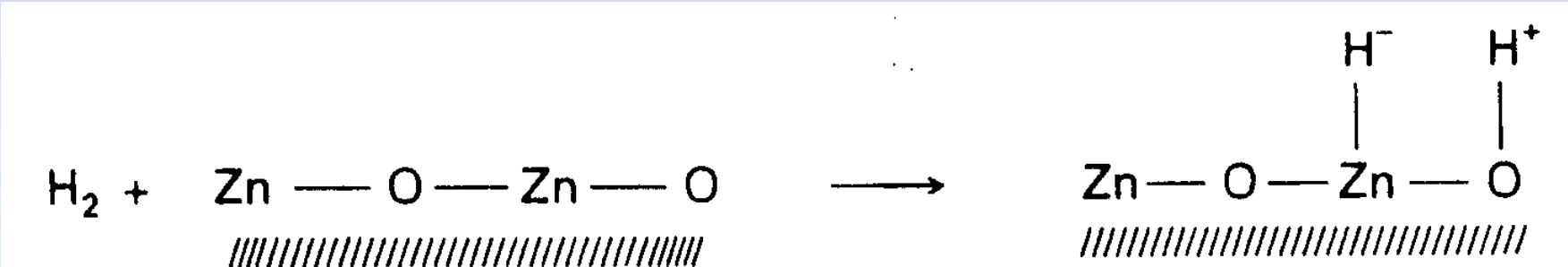
в результате гомолитического разрыва связи Н-Н образуется
«атомарный» водород



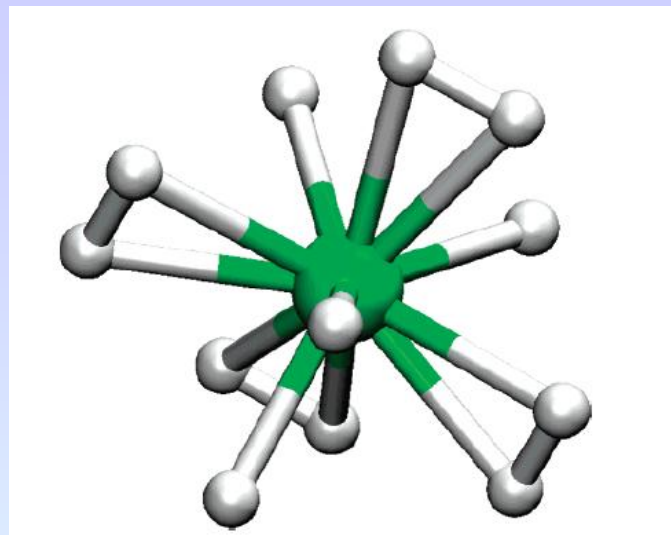
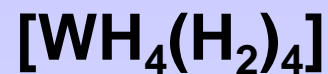
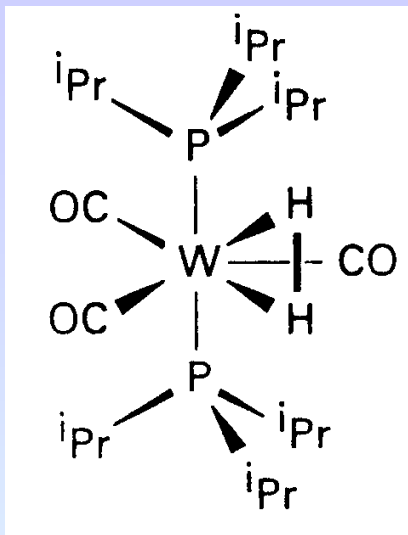
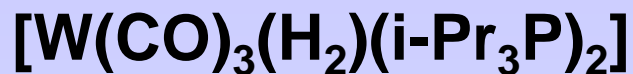
Очистка H_2 от микропримесей
(получение сверхчистого водорода)



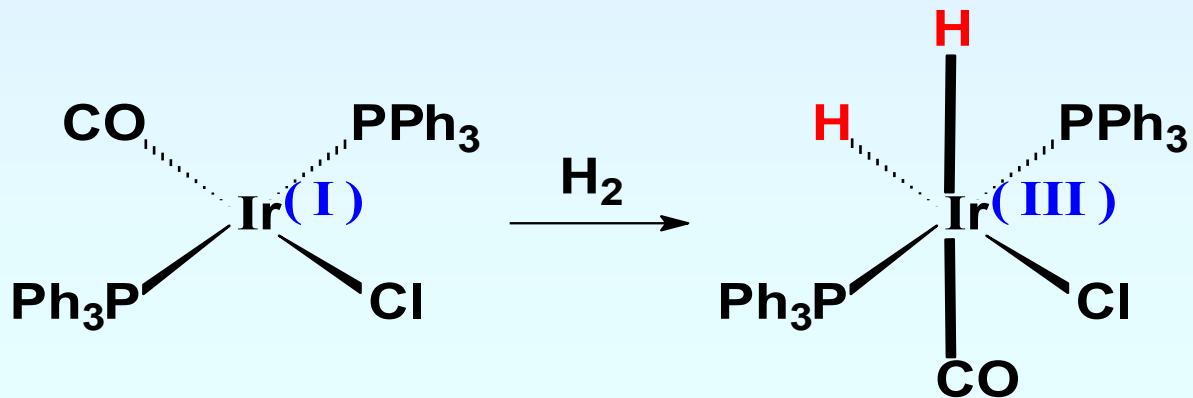
гетеролитический разрыв связи H-H



Способность H_2 к комплексообразованию



Реакции окислительного присоединения (для Ir(I), Rh(I))

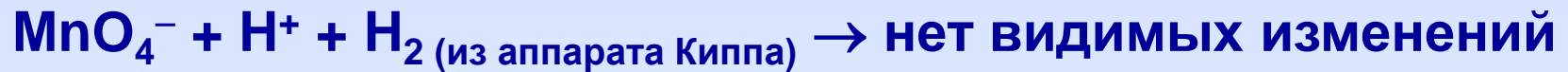


АТОМАРНЫЙ ВОДОРОД «Н⁰»

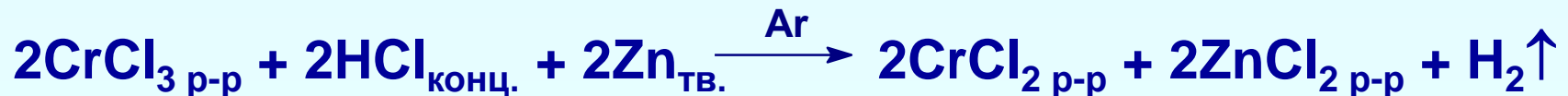
«Получение»

образуется на поверхности гранул Zn в кислой среде
(«водород в момент выделения»)

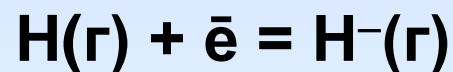
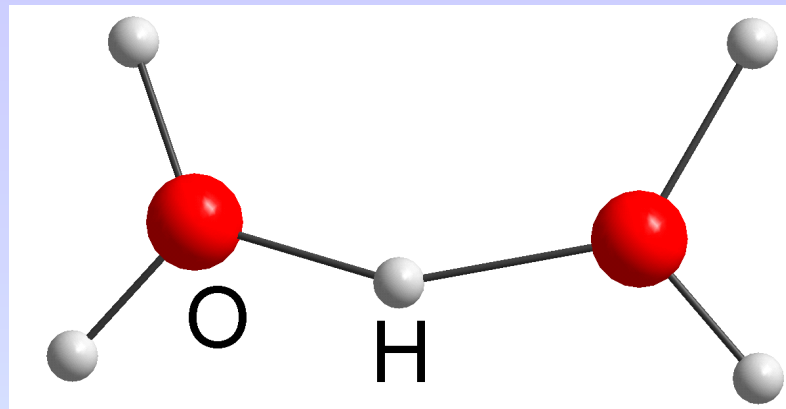
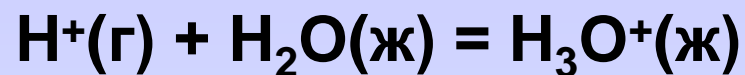
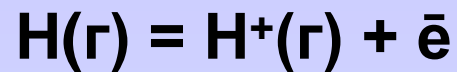
Н⁰ – гораздо более сильный восстановитель, чем Н₂



восстановительная способность Н⁰ используют в лаборатории для получения соединений переходных металлов в нестабильных степенях окисления, например:



ЧАСТИЦЫ H^+ И H^-

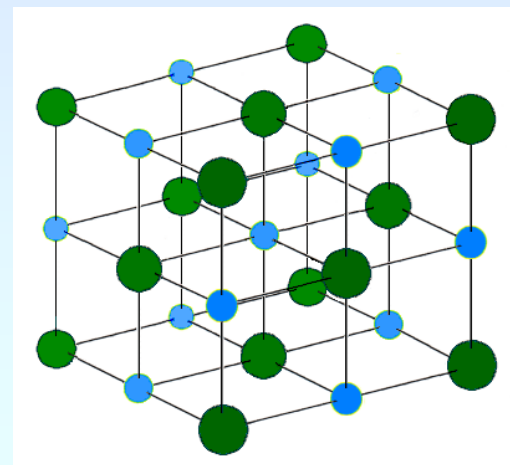


Гидриды щелочных металлов

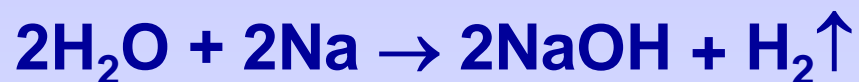
кристаллизуются в структ. типе NaCl

Ионный радиус $\text{H}^- = 1,30\text{--}1,54 \text{ \AA}$

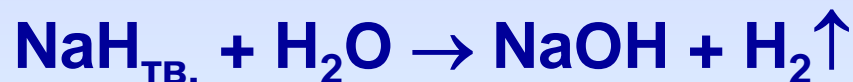
(для $\text{H} = 0,37 \text{ \AA}$, для $\text{F}^- = 1,33 \text{ \AA}$)



H⁺ проявляет только окислительные свойства:



H⁻ проявляет сильные восстановительные свойства:



Способность к комплексообразованию:

H⁺ акцептор электронной пары – H₃O⁺, NH₄⁺

H⁻ донор электронной пары – [BH₄]⁻, [AlH₄]⁻

БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ВОДОРОДОМ

- **Молекулярные соединения**
(соединения водорода с неметаллами)
- **Ионные гидриды**
(только эти гидриды легко гидролизуются водой!)
(в основном гидриды металлов 1 и частично 2 группы)
- **Металлоподобные гидриды**
(в основном образуют переходные металлы)
- **Полимерные гидриды**
(характерны для Be и элементов 13 группы)

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

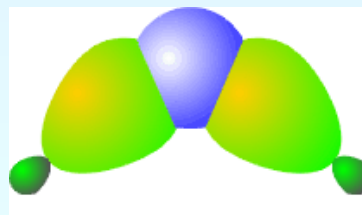
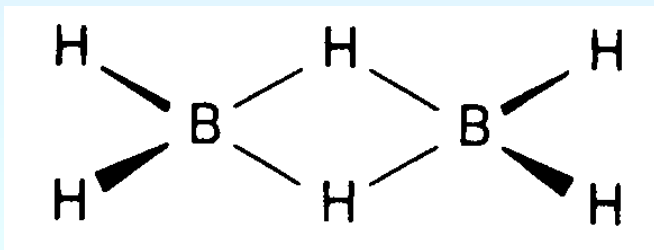
Электронодостаточные молекулярные соединения – все валентные электроны центрального атома участвуют в образовании связей
(2ц.-2e)-связи

Водородные соединения элементов 14 группы: CH_4 , C_2H_6 , SiH_4 , GeH_4

Электронодефицитные молекулярные соединения. (3ц.-2e)-связи.

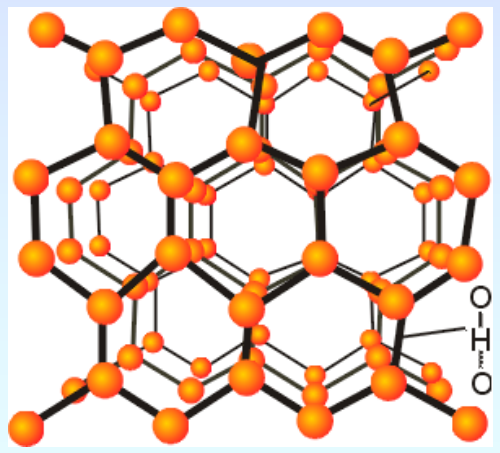
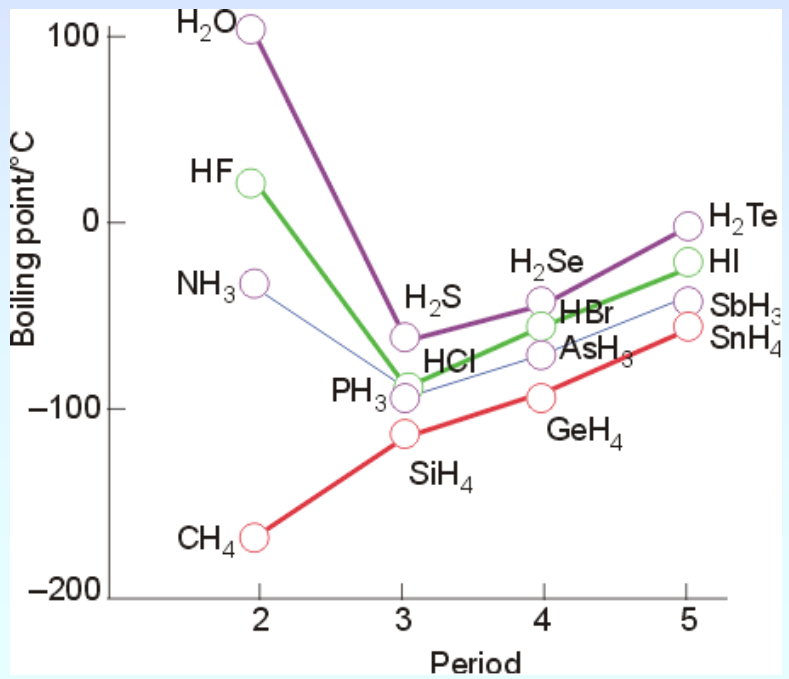
Характерны для 13 группы (B и Al)

B_2H_6 – диборан ($3 \times 2 + 6 = 12$ валентных электронов, а связей 8!)

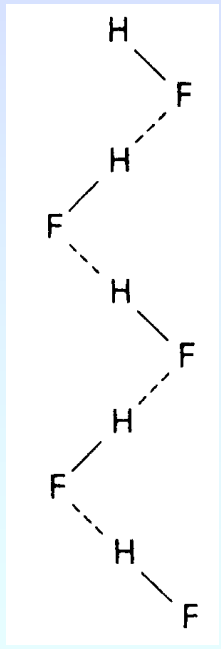


Электроноизбыточные соединения – есть свободные электронные пары. Характерны для элементов 15, 16 и 17 групп. NH_3 , H_2O , HF

Важное свойство электроноизбыточных соединений водорода с сильноЭО элементами – способность образовывать **водородные связи** (уникальное сочетание неподеленных электронных пар и δ^+ на атомах водорода)



$(\text{H}_2\text{O})_x$ – лед



$(\text{HF})_x$

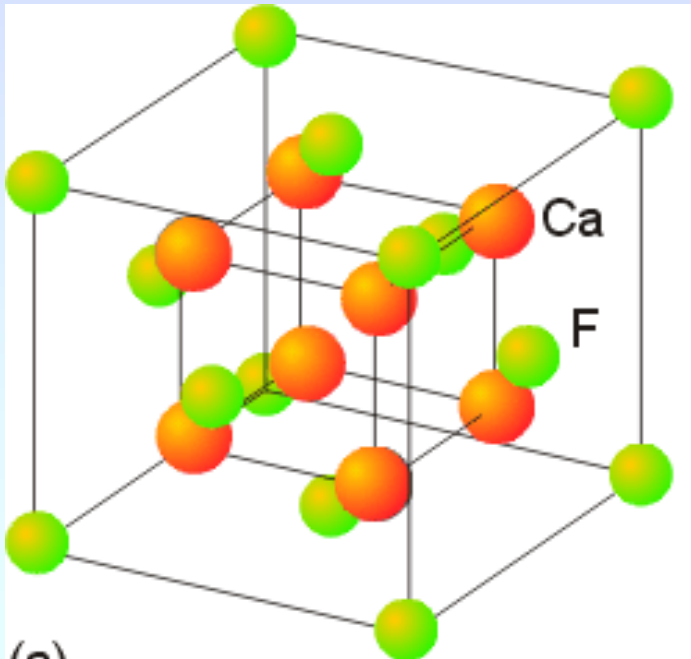
СРАВНЕНИЕ ВОДОРОДНОЙ И КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗЕЙ

Связь	Водородная связь (кДж/моль)	Связь	Ковалентная связь (кДж/моль)
$\text{NH}_2\text{-H}\dots\text{NH}_3$	17	N-H	386
$\text{HO-H}\dots\text{OH}_2$	22	O-H	464
$\text{F-H}\dots\text{F-H}$	29	F-H	565
$[\text{F}\dots\text{H}\dots\text{F}]^-$	165 (!)	F-H	565

МЕТАЛЛОПОДОБНЫЕ ГИДРИДЫ

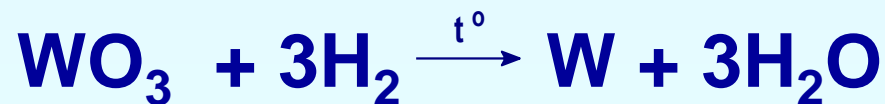
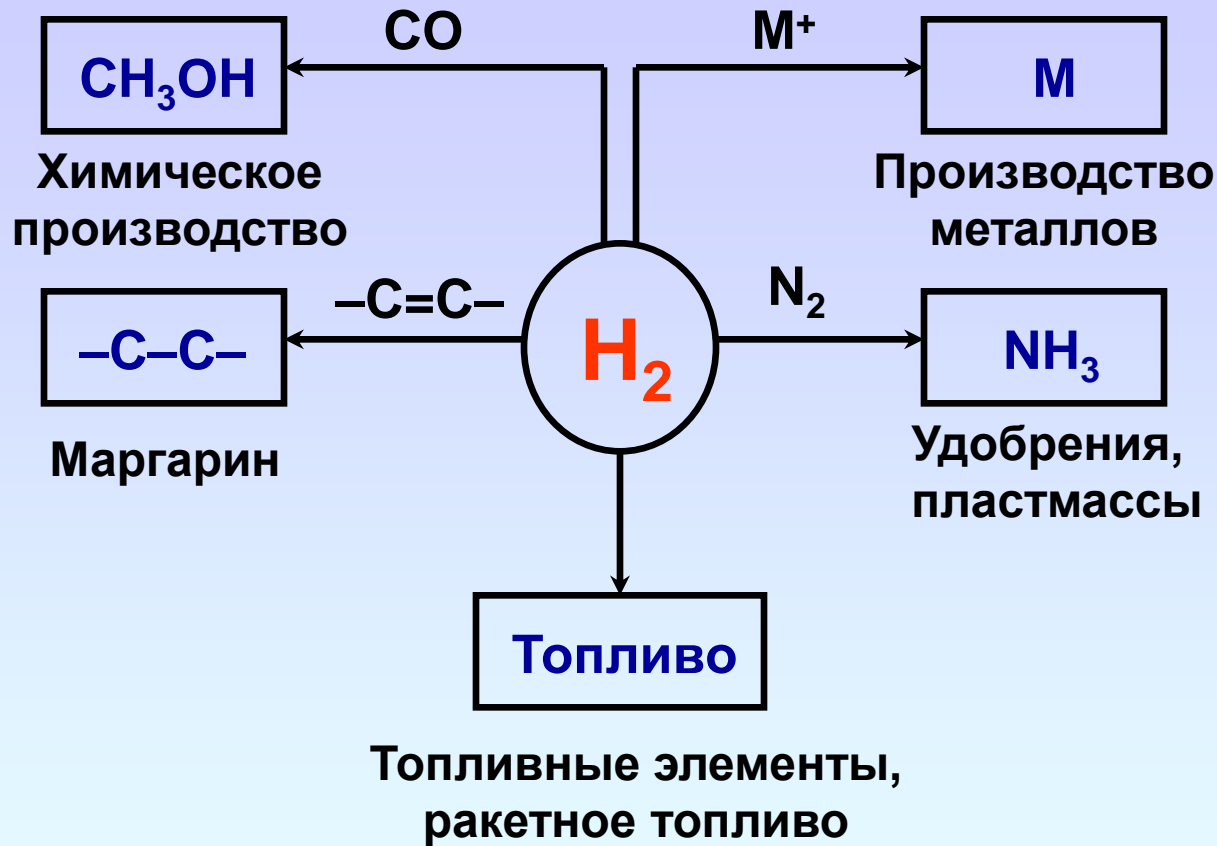
Хорошо проводят электрический ток и, как правило, имеют переменный состав

Пример: при 550°C цирконий образует гидриды состава от $ZrH_{1,30}$ до $ZrH_{1,75}$, структура флюорита



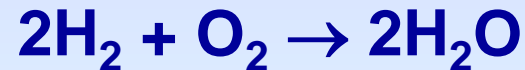
флюорит, CaF₂

ПРИМЕНЕНИЕ ВОДОРОДА



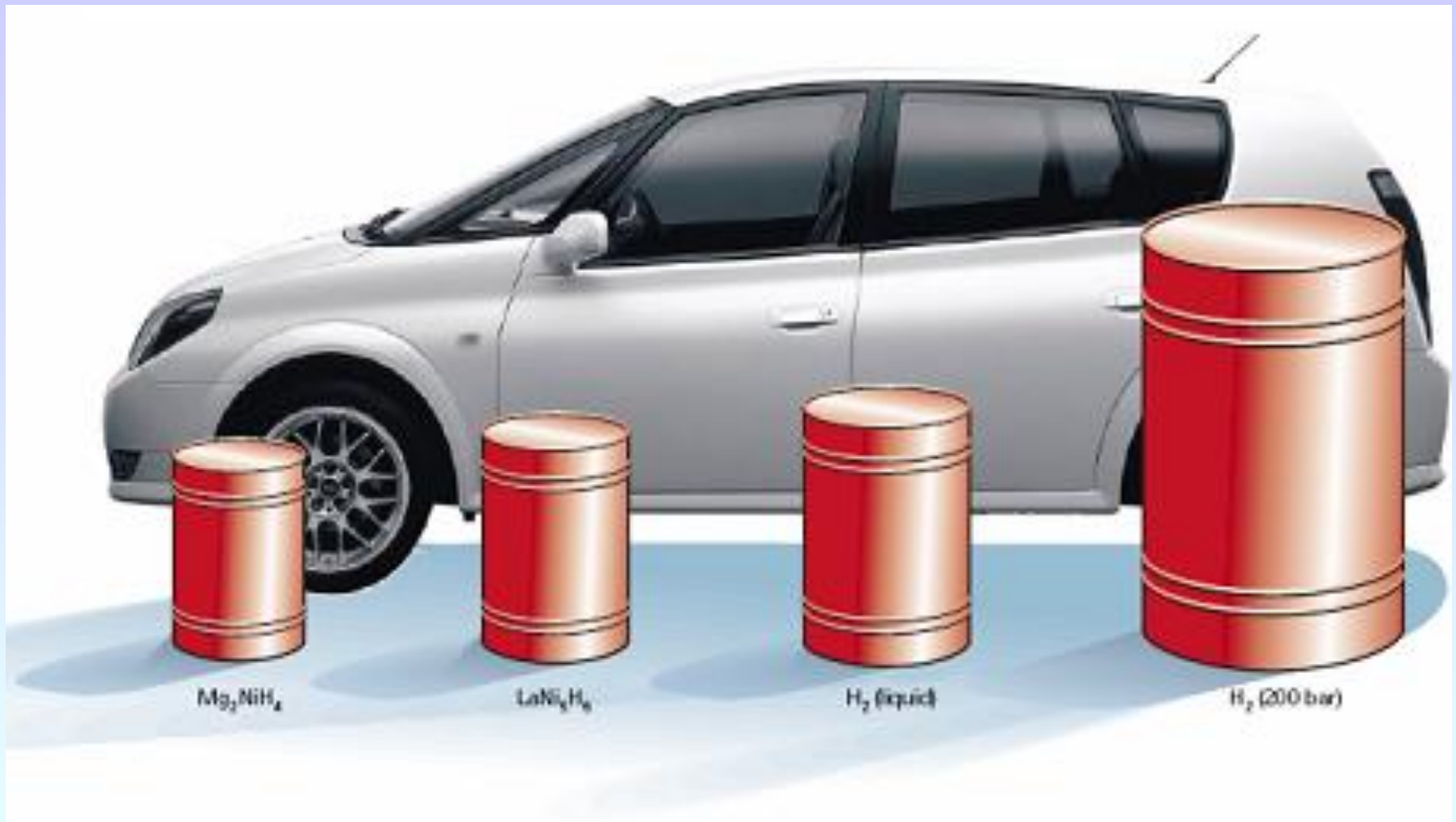
ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Основной вид топлива – диводород, получаемый из воды (электролиз воды или фотохимическое разложение воды в присутствии солнечного света и катализаторов)



Вода не влияет на глобальное потепление

ПРОБЛЕМА ХРАНЕНИЯ H₂



МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

LaNi₅ образует соединение LaNi₅H₆

плотность водорода выше, чем в жидком диводороде,

**(т.е. в единице объема содержится вдвое больше
водорода, чем в жидком H₂)**

**Менее дорогое соединение FeTiH_x (x < 1,95) – источник
водорода в летательных аппаратах**