Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

«Новгородский государственный университет

имени Ярослава Мудрого»

Институт сельского хозяйства и природных ресурсов

Кафедра фундаментальной и прикладной химии

**вОДОРОД**

***Методические указания к лабораторной работе***

Великий Новгород

2013

Водород. Методические указания к лабораторной работе / Составители: В.П. Кузьмичёва, В.А. Исаков – НовГУ, Великий Новгород, 2013 г. – 14 с.

Методические указания предназначены для изучения дисциплины «Неорганическая химия»

**СОДЕРЖАНИЕ**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ВВЕДЕНИЕ | | 4 |
| 1 | ЦЕЛЬ РАБОТЫ | 4 |
| 2 | ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ | 4 |
|  | 2.1 Простое вещество водород | 4 |
|  | 2.2 Соединения водорода (-I) | 6 |
|  | 2.3 Соединения водорода (I) | 6 |
|  | 2.4 Вода  2.5. Пероксид водорода | 7  9 |
| 3 | ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ | 10 |
| 4 | ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | 11 |
|  | 4.1 Получение водорода действием металла на кислоту | 11 |
|  | 4.2 Получение водорода действием металла на щелочь | 11 |
|  | 4.3 Получение водорода действием металла на воду  4.4. Переливание водорода  4.5. Восстановление водородом оксида меди (II)  4.6. Восстановление перманганата калия атомарным водородом (в момент выделения) | 12  12  12  13 |
| 5 | ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ И СОДЕРЖАНИЮ ОТЧЕТА | 13 |
| 6 | ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ | 13 |
| ЛИТЕРАТУРА | | 14 |

**ВВЕДЕНИЕ**

Водород является одним из самых распространенных элементов Вселенной. По современным данным, атомы водорода составляют более 90% всех ее атомов.

Содержание водорода в земной коре – 0,88% и по распространенности среди всех элементов он занимает девятое место. Если же оценивать распространенность водорода по числу атомов, то он стоит на втором месте (17,2%) и принадлежит к числу наиболее распространенных элементов. Водород образует соединения со многими элементами и обусловливает их перемещение (миграцию) в земной коре.

**1 ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Ознакомиться с химическими свойствами водорода и его соединений.

**2 ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

**2.1 Простое вещество водород**

Водород в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева занимает особое место – это элемент с порядковым номером 1. Атом водорода имеет самое простое строение, он состоит из ядра – протона и единственного электрона, электронная формула атома 1s1. Особенность в том, что, в отличие от всех других элементов (кроме гелия), в его атоме валентный электрон находится непосредственно в сфере действия атомного ядра, то есть у него нет промежуточного электронного слоя.

Электрон в атоме водорода связан намного прочнее, чем в атоме любого металла и большей части неметаллов. Энергия ионизации атома водорода 1312 кДж/моль.

Атом водорода может присоединять электрон, превращаясь в гидрид-ион Н+. При этом выделяется 71 кДж/моль. Сродство к электрону у водорода меньше, чем у типичных неметаллов (галогенов, кислорода, азота, серы).

Электроотрицательность водорода выше, чем у большинства металлов, и ниже, чем у типичных неметаллов.

Так как размеры ls-орбитали атома водорода невелики, при перекрывании ее с орбиталями других атомов образуются прочные ковалентные связи с большинством химических элементов.

Таким образом, очевидно, что водород – неметаллический элемент, валентность его может быть только 1. В соединениях он может иметь степени окисления +1 и -1. Принято считать, что в соединениях с металлами и некоторыми неметаллами (например, бор), он находится в степени окисления -1, а в соединениях с большинством неметаллов – в степени окисления +1.

В обычных условиях водород образует одно простое вещество, существующее в виде двухатомных молекул Н2. Это газообразное вещество, не имеющее ни цвета, ни запаха. Водород – самый легкий из всех газов. Как и большинство веществ, состоящих из неполярных молекул, водород малорастворим в воде и других полярных жидкостях.

Вследствие неполярности и большой прочности молекулы Н2 (ΔНдисс = 436 кДж/моль) при комнатной температуре водород малоактивен и взаимодействует только с фтором:

Н2 + F2 → 2HF

При нагревании водород реагирует в качестве восстановителя с серой, кислородом и др.:

Н2 + С12 → 2НС1

Н2 + S → H2S

2Н2 + О2 → 2Н2О

С азотом, углеродом и кремнием водород непосредственно не реагирует.

На скорость реакций с участием молекулярного водорода сильно влияет присутствие катализатора. Чаще всего, это – металлы, хорошо растворяющие водород (Pt, Pd, Ni). Например, струя водорода, направленная на воздухе на порошок платины, загорается без поджигания.

Водород проявляет восстановительные свойства и по отношению ко многим оксидам и галогенидам, например:

CuO + Н2 → Сu + Н2О

VC12 + Н2 → V +2НС1

На этом основано применение водорода для получения простых веществ.

В качестве окислителя водород взаимодействует лишь с очень небольшим числом самых сильных восстановителей (щелочные металлы, Сa, Sr, Ва и др.), например:

2Na + Н2 → 2NaH

Таким образом, молекулярный водород при обычных условиях практически является только восстановителем.

Действие электрического разряда на Н2, находящийся при низком давлении, приводит к образованию атомарного водорода, который проявляет большую химическую активность. При обычных условиях он соединяется с N2, S, Р, As, обесцвечивает подкисленный раствор KMnO4.

**2.2 Соединения водорода (-I)**

Такие соединения образуются, когда водород выступает в качестве окислителя. В этом случае он ведет себя как галоген и образует аналогичные галогенидам гидриды. В зависимости от природы химической связи они подразделяются на три группы: солеподобные гидриды активных металлов (LiH, СаН2 и др.), ковалентные водородные соединения р-элементов (В2Н6, СН4 и др.) и металлоподобные фазы (МеНх), образуемые *d-* и *f*-элементами. Последние обычно представляют собой нестехиометрические соединения.

В солеподобных гидридах химическая связь близка к ионной (сильно полярная ковалентная связь).

Известны также комплексные гидриды. Они могут быть получены при взаимодействии простых гидридов, например:

2КН + SiH4 → K2[SiH6]

LiH + ВН3 → Li[BH4]

В пределах каждой подгруппы элементов прочность водородных соединений обычно уменьшается, химическая активность растет, а в пределах каждого периода их прочность и кислотность возрастают. Эти выводы соответствуют закономерностям изменения электроотрицательности соответствующих элементов и радиусов их атомов в пределах групп и периодов.

Солеподобные гидриды в химическом отношении ведут себя как основные соединения, а ковалентные гидриды являются кислотными соединениями. Они по-разному гидролизуются, например:

КН + Н2О → КОН + Н2

SiH4 + 3Н2О → H2SiО3 + 4Н2

Характерной особенностью гидролиза гидридов является выделение водорода, реакция протекает необратимо по окислительно-восстановительному механизму.

**2.3 Соединения водорода (I)**

Cтепень окисления атома водорода +1 имеет место в его многочисленных соединениях. Это газы (НС1, H2S, H3N), жидкости (Н2O, HF, HNO3), твердые вещества (Н3РО4, H2SiО3). Атомы водорода (I) входят также в состав гидросолей (NaHS, NaHCО3, NaHSО4 и др.).

Для соединений, содержащих связи F-H, О-Н, N-H, характерна водородная связь. Поэтому HF и Н2О в обычных условиях – жидкости.

*Кислотно-основные свойства соединений водорода (I)*. Водородные соединения элементов VIIА подгруппы (НС1, НВr, НI) являются сильными кислотами. При растворении в воде они необратимо передают свои протоны молекулам Н2O:

НГ + 4Н2O ↔ Н+ · 4Н2O + Г-

где Г – Cl, Br, I

В молекуле HF связь между атомами особенно прочная из-за повышенной плотности перекрывания электронных орбиталей, и поэтому устанавливается равновесие:

НF + 4Н2O ↔ Н+ · 4Н2O + F-

Кдисс = 7,1·10-4

Прочность связи Н-Г при движении вниз по группе падает, а склонность к отдаче протона в ряду HCl-HBr-HI растет.

Аналогичная закономерность наблюдается и у водородных соединений элементов VIА подгруппы. Однако в данном случае протоны в молекулах Н2Э (Э = S, Se, Те) связаны сильнее, чем в НГ, и поэтому они – более слабые кислоты.

В водородных соединениях VА подгруппы прочность связи протона еще больше, и при растворении в воде аммиака перенос протонов происходит уже не к молекулам воды, а от них:

H3N + 4Н2О ↔ NH4+ + ОН-·3Н2О

В данном случае аммиак представляет собой не кислоту, а основание. При этом общая закономерность сохраняется, только вместо усиления склонности к отдаче протона наблюдается резкое ослабление стремления к его присоединению. Поэтому Н3Р еще сохраняет очень слабые основные свойства, а соединения остальных элементов VА подгруппы в этом отношении практи­чески инертны.

Водородные соединения элементов IVА подгруппы не могут ни отдавать протоны (из-за прочной связи Э-Н и слабой ее полярности), ни принимать (из-за координационной насыщенности).

**2.4 Вода**

Вода – главное соединение водорода, обладающее уникальными свойства­ми и имеющее жизненно важное значение. Чистая (дистиллированная) вода – прозрачная подвижная жидкость с несколько неприятным вкусом. В тонком слое она кажется бесцветной, хотя в толстом слое имеет голубую окраску, так как поглощает волны в красном диапазоне видимого света при 698 нм. Это собственная окраска воды, а не отражение в ней неба, как иногда считают.

Молекула воды имеет *угловую* форму (тип АВ2Е2 по Гиллеспи) с углом НОН 104,5°, близким к тетраэдрическому (рис. 1). Поэтому согласно методу валентных связей атом кислорода обычно рассматривают как находящийся в состоянии sp3-гибридизации. Две из четырех гибридных орбиталей участвуют в образовании двух связей О-Н, а на двух других размещаются неподеленные пары тоже в состоянии sp3-гибридизации. Такой примитивный подход, однако, не в состоянии объяснить, почему одна из неподеленных пар гораздо более активна при межмомолекулекулярном взаимодействии, чем другая. Ответ на этот вопрос дает описание молекулы в рамках метода молекулярных орбиталей.

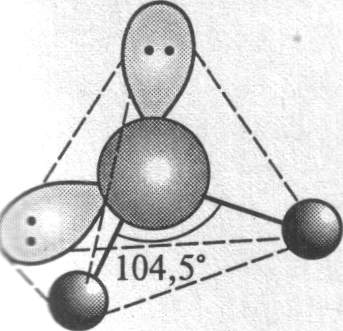


Рис. 1. Строение молекулы воды по методу валентных связей

Вода обладает многими уникальными свойствами. Причиной высоких значений температур плавления и кипения, энтальпии и энтропии испарения, поверхностного натяжения является способность молекул воды образовывать прочные ассоциаты за счет неподеленных электронных пар.

Молекулы воды образуют прочные водородные связи не только друг с другом, но и с другими частицами, в первую очередь с ионами. В наибольшей степени гидратирован ион водорода Н+. В водных растворах он существует в виде гидратов (Н2n+1On)+.

Благодаря большому размеру гидраты образуют с анионами гораздо более устойчивые кристаллические структуры, чем безводный Н+. Такие ионы входят в состав «гидратов» кислот. Так моногидрат хлорной кислоты HClO4·H2O представляет собой перхлорат гидроксони [H3O]+[ClO4]-.

Природные воды, как правило, содержат растворенные неорганические соли, а также гуминовые вещества почвы. Пресной считается вода с общим содержанием солей менее 1 г/л. Для получения воды, пригодной для питья, природные воды подвергают очистке.

*Химические свойства* воды определяются ее способностью к участию как в протолитических, так и в окислительно-восстановительных процессах. Вода является типичным амфолитом:

Н2О ↔ Н+ + ОН-, *Kw =* [Н+][ОН-] = 10-14 (22°С)

Вода реагирует с кислотными и некоторыми основными оксидами, образует кристаллогидраты.

Простейшие кристаллогидраты содержат отдельные молекулы кристаллизационной поды, которые удерживаются в кристалле благодаря ковалентной связи с ионом мстила (внутрисферная вода), например [А1(Н2О)6]С13, либо путем образования водородных связей (внешнесферная вода), например [Fe(H2О)6]SО4 · Н2О.

Окислительно-восстановительная двойственность воды связана с возможностью протекания двух процессов:

1. восстановление 2Н2О *+ 2е- =* Н2 + 2ОН-, Е°(рН 7) = 0,410 В
2. окисление 2Н2О – *4е-* = О2 + 4Н+, Е°(рН 7) = 0,815 В

Таким образом, в водном растворе не могут длительно существовать как сильные окислители Е°(рН 7) > 0,815 В, например Mn3+, ВiO3-, так и сильные восстановители Е°(рН 7) < -0,410 В, например Na+, Ti2+. Оба потенциала зависят от pH (рис. 2). Таким образом, окислительные свойства воды наиболее сильно проявляются в кислой среде, а восстановительные – в щелочной.

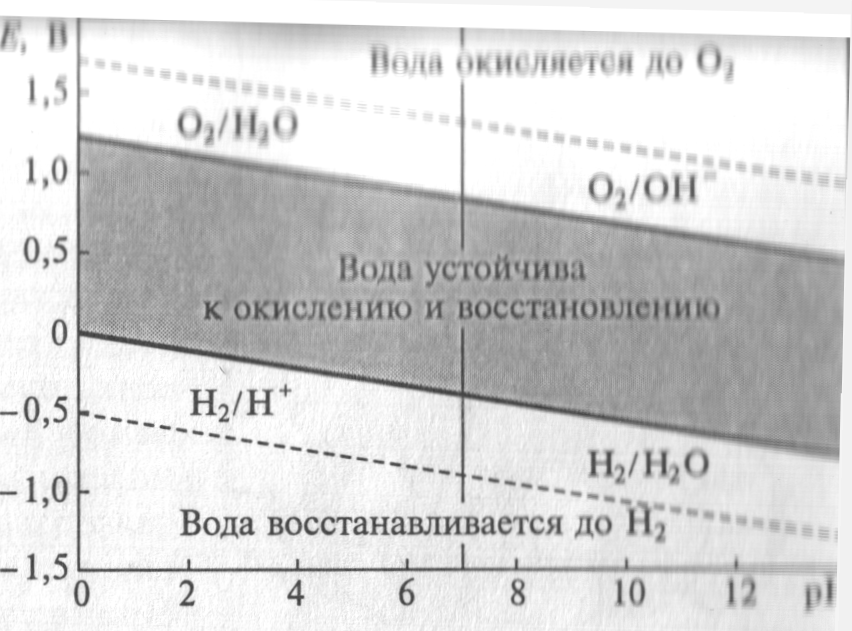


Рис. 2. Диаграмма Е-рН

(пунктиром показана область кинетической устойчивости воды)

**2.5 Пероксид водорода**

*Пероксид водорода* Н**2**О**2** (*tпл* = -0,41°С, *tкип* = 150,2°С) – бесцветная вязкая жидкость (плотность 1,443 г/мл при 25°С), смешивается с водой. Чистый пероксид водорода крайне неустойчив и способен самопроизвольно разлагаться со взрывом. В продажу он поступает в виде 30-40 %-го раствора под названием «пергидроль».

Оба атома кислорода в Н**2**О**2** находятся в промежугочной степени окисления **-1**, что и обусловливает способность пероксидов выступать в роли как окислителей, так и восстановителей. Наиболее характерны окислительные свойства:

Na2SО3 + Н2О2 → Na2SО4 + Н2О

Мn(ОН)2 + Н2O2 → МnO2 + 2Н2O

При взаимодействии с сильными окислителями Н2O2 выступает в роли восстановителя, окисляясь до кислорода:

2КМnO4 + 5Н2O2+ 3H2SO4 → 2MnSO4 + K2SO4 + 5O2↑ + 8H2O

2AgNO3 + Н2O2 → 2Ag + O2↑ + 2HNO3

KIO4 + H2O2 → KIO3 + H2O + O2↑

Электродные потенциалы Н2O2/Н2O (1,776 В) и O2/Н2O2 (0,682 В) сильно зависят от pH среды; окислительные свойства наиболее ярко выражены в кислой и нейтральной средах, восстановительные – в щелочной:

С12 + Н2О2 + 2NaOH → 2NaCl + 2Н2О + О2↑

PbS + 4Н2О2 → PbSО4 + 4Н2О

Пероксид водорода – соединение неустойчивое – и даже в разбавленных растворах самопроизвольно диспропорционирует. Реакция диспропорциони-рования катализируется ионами переходных металлов, хлорид-ионами, некоторыми белками, например, механизм разложения пероксида в присутствии хлорид-ионов может быть представлен уравнениями:

2Н+ + 2Сl + Н**2**O**2** = С12↑ + 2Н2O

Н**2**O**2** + С1**2** = 2Н+ + 2Сl- + O2↑

2Н**2**O**2** = O2↑ + 2Н2O

Пероксид водорода является очень слабой кислотой, по силе примерно равной иону НРО42-. Равновесие Н**2**O**2** + Н20 ↔ Н**3**O+ + ООН- сильно смещено влево *(К* = 1,78 · 10-12). Пероксиды металлов и аммония можно рассматривать как соли этой слабой кислоты.

**3 ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ**

Работа с водородом требует большой осторожности! Водород горюч и смеси с кислородом или воздухом образуют взрывчатую смесь в широком интервале концентраций. Все опыты с водородом проводите в очках и маске под наблюдением преподавателя.

**4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**4.1 Получение водорода действием металла на кислоту**

Соберите прибор, состоящий из пробирки с пробкой, через которую проходит стеклянная трубка с оттянутым концом (рис. 3). Положите в пробирку несколько кусочков цинка и прилейте на 1/3 пробирки разбавленной Н2SO4. Плотно вставьте пробку с оттянутой трубкой и укрепите пробирку вертикально в зажиме штатива. Наблюдайте выделение газа.

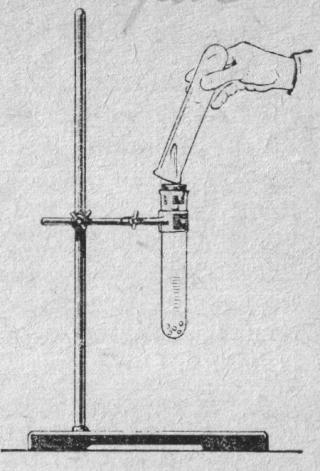


Рис. 3. Прибор для получения водорода

Убедитесь, что выходящий через трубку водород не содержит примеси воздуха. Для этого на газоотводную трубку наденьте перевернутую вверх дном пробирку, через полминуты снимите и, не переворачивая, поднесите к пламени горелки. Если в пробирку поступил чистый водород, он загорается спокойно (при загорании слышен слабый глухой звук «п-па»).

При наличии в пробирке с водородом примеси воздуха происходит небольшой взрыв, сопровождающийся резким звуком. В этом случае испытание газа на чистоту следует повторить. Убедившись, что из прибора идет чистый водород, зажгите его у отверстия оттянутой трубки.

Подержите над пламенем водорода сухую пробирку. Какое вещество образуется в результате горения водорода? Напишите уравнения реакций получения и горения водорода.

**4.2 Получение водорода действием металла на щелочь**

В пробирку прибора, описанного в предыдущем опыте, положите немного алюминиевых стружек и налейте 2-3 см3 20%-ного раствора гидроксида натрия. Наблюдайте выделение газа. Если реакция идет медленно, осторожно подогрейте. Закройте пробирку пробкой с оттянутой трубкой и, убедившись в полноте вытеснения воздуха из пробирки (как в предыдущем опыте) подожгите выделяющийся газ. Напишите уравнения реакций.

**4.3 Получение водорода действием металла на воду**

Закройте большим пальцем заполненную водой до краев маленькую пробирку 1, переверните ее и опустите в кристаллизатор 3 с водой (рис. 4). Подведите под пробирку при помощи пинцета 2 маленький кусочек кальция, завернутый в марлю. Заполните пробирку выделяющимся газом, закройте под водой большим пальцем и поднесите к пламени горелки. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

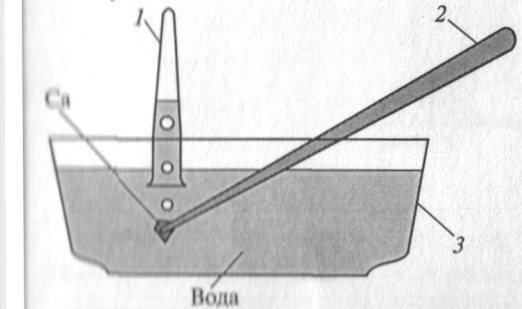


Рис 4. Получение водорода действием металла на воду:

1 - пробирка; 2 - пинцет; 3 - кристаллизатор с водой

**4.4 Переливание водорода**

Методом вытеснения воздуха наполните цилиндр (или пробирку) водородом из аппарата Киппа. Затем медленно перелейте водород в другой цилиндр (несколько меньшего размера), перевернутый вверх дном. Поднося осторожно к огню поочередно оба цилиндра, установите, в каком из них больше водорода. Объясните наблюдаемые явления.

**4.5** **Восстановление водородом оксида меди (II)**

Сухую пробирку с небольшим количеством оксида меди (II) укрепите в лапке штатива в слегка наклонном положении так, чтобы дно ее было немного приподнято (зачем?).

Соберите прибор для получения водорода (рис. 5), состоящий из банки с разбавленным раствором серной кислоты, пробирки с отверстием в дне, вставленной в пробку, закрывающую банку (нижняя часть пробирки наполнена кусочками цинка), газоотводной трубки (с зажимом), служащей для отвода газа из пробирки.

Опустите пробирку с цинком в серную кислоту и, сняв зажим, убедитесь в чистоте выделяющегося водорода. После этого пропустите водород в пробирку с оксидом меди (II) сначала при комнатной температуре, а затем при нагревании. Наблюдайте изменения, происходящие с оксидом меди (II), и выде­ление капель на стенках пробирки. Когда весь оксид меди (II) прореагирует, прекратите нагревание и дайте содержимому пробирки охладиться в токе водорода. Объясните наблюдаемые явления и напишите уравнение реакции.

1. Зачем требуется охлаждать реакционную пробирку до комнатной температуры перед отключением тока водорода?
2. Как установить окончание восстановления оксида металла?
3. Оксиды каких металлов могут быть восстановлены водородом (при 200-500°С)?

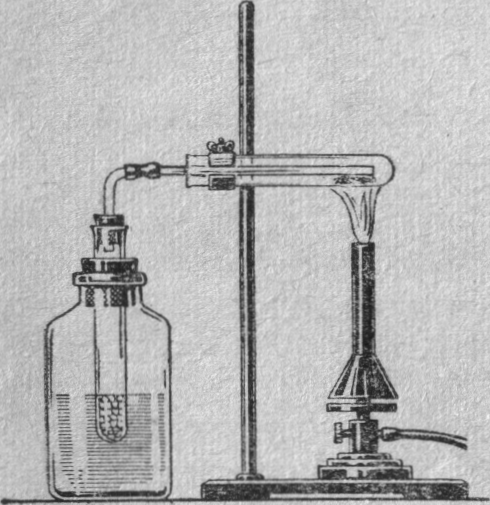


Рис. 5. Восстановление оксида меди (II) водородом

**4.6 Восстановление перманганата калия атомарным водородом (в момент выделения)**

В разбавленный раствор серной кислоты добавьте несколько капель раствора перманганата калия и разлейте смесь в две пробирки. В одну из них бросьте кусочек цинка, в другую пропустите водород из аппарата Киппа. Сравните скорость изменения цвета раствора в пробирках. Объясните разницу в скорости изменения цвета. Напишите уравнение реакций.

**5 ТРЕБОВАНИЯ К СОДЕРЖАНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701-2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6. ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ**

1. Почему температура пламени гремучего газа выше, чем температура пламени водорода, горящего на воздухе?
2. Приведите примеры, показывающие отличие химической активности мо­лекулярного и атомарного водорода.
3. Сколько граммов воды получится при взрыве 6 л гремучего газа (при н.у.)?
4. Какой газ и в каком количестве (сколько граммов) не полностью войдет в реакцию при взрыве смеси, состоящей из 0,36 г водорода и 3,26 г кис­лорода?
5. Может ли существовать ион Н+?
6. Гидрид кальция используют в лабораторной практике для восстановления металлов из оксидов. Напишите уравнение реакции восстановления высшего оксида ниобия.
7. Сколько литров водорода выделится при разложении водой 5,5 г гидрида кальция при температуре 17°С и 101,3 кПа?
8. Сколько гидрида кальция должно прореагировать с водой, чтобы вы­делившимся водородом восстановить 20 г оксида меди (II)?

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: Учеб.для вузов / Н. С. Ахметов. – 7-е изд.,стер. – М.: Высшая школа, 2008. – 742 с.
2. Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: Учеб.пособие для студентов ун-тов,хим.-технол.и пед.вузов / Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгин. – 5-е изд.,испр. – М.: Высшая школа, 2003 (2002). – 366 с.
3. Гельфман, М.И. Неорганическая химия: Учеб.для вузов / М. И. Гельфман, В. П. Юстратов. – 2-е изд.,стер. – СПб.: Лань, 2009. – 527 с.
4. Практикум по неорганической химии: Учебное пособие для студ. высш. уч. заведений / В.А. Алешин, К.М. Дунаев, А.И. Жиров и др; под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 384 с.
5. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 2: Химия непереходных элементов: Учебник для студ. высш. учеб. Заведений / А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 388 с.