

Н. Л. Глинка

# ОБЩАЯ ХИМИЯ

## Часть 2

УЧЕБНИК ДЛЯ АКАДЕМИЧЕСКОГО БАКАЛАВРИАТА

19-е издание, переработанное и дополненное

Под редакцией доктора фармацевтических наук,  
доктора педагогических наук, профессора **В. А. Попкова**,  
доктора химических наук, профессора **А. В. Бабкова**

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования  
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по естественнонаучным направлениям и специальностям*

Книга доступна в электронной библиотечной системе  
[biblio-online.ru](http://biblio-online.ru)

Москва ■ Юрайт ■ 2017

**Автор:**

**Глинка Николай Леонидович** — профессор, доктор педагогических наук, заслуженный деятель науки Российской советской федеративной социалистической республики. С 1930 по 1965 г. был заведующим кафедрой общей и неорганической химии Всесоюзного заочного политехнического института.

**Редакторы издания:**

**Попков Владимир Андреевич** — доктор фармацевтических наук, доктор педагогических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, заведующий кафедрой общей химии Первого Московского государственного медицинского университета им. И. М. Сеченова, действительный член Российской академии образования;

**Бабков Александр Васильевич** — доктор химических наук, профессор кафедры общей химии Первого Московского государственного медицинского университета им. И. М. Сеченова.

**Рецензент:**

**Прокопов А. А.** — доктор химических наук, профессор кафедры общей химии Московского государственного медико-стоматологического университета им. А. И. Евдокимова.

**Глинка, Н. Л.**

Г54      Общая химия. В 2 ч. Ч. 2: учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 19-е изд., перераб. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2017. — 380 с. — Серия: Бакалавр. Академический курс.

ISBN 978-5-534-01816-5 (ч. 2)

ISBN 978-5-534-01815-8

В книге изложены теоретические и практические основы курса общей химии. Большое внимание уделено строению атомов и молекул, закономерностям протекания химических реакций. В настоящем, переработанном и дополненном издании выделены в самостоятельные главы органические соединения и дисперсные системы, расширен материал по биохимии и проблемам взаимодействия человека с окружающей средой.

Учебник состоит из двух частей. Первая часть посвящена общехимическим законам, в ней раскрываются вопросы строения вещества, химических систем, учения о химическом процессе. Вторая часть содержит описание свойств химических элементов и их соединений.

Содержание учебника соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования и методическим требованиям, предъявляемым к учебным изданиям.

*Издание подойдет студентам нехимических специальностей вузов и средних специальных учебных заведений, а также учащимся старших классов школы и абитуриентам.*

УДК 54  
ББК 24.1я73



*Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».*

© Глинка Н. Л., 2010

© Попков В. А., Бабков А. В., 2011

© Попков В. А., Бабков А. В., 2013,  
с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2017

ISBN 978-5-534-01816-5 (ч. 2)

ISBN 978-5-534-01815-8

## Оглавление

|                                                                                      |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Глава 17. Водород.....</b>                                                        | <b>6</b>  |
| 113. Положение водорода в периодической системе элементов.<br>Водород в природе..... | 6         |
| 114. Свойства атомов водорода .....                                                  | 8         |
| 115. Получение водорода $H_2$ .....                                                  | 9         |
| 116. Свойства водорода как простого вещества.....                                    | 11        |
| <b>Глава 18. Элементы группы VIIA — галогены .....</b>                               | <b>14</b> |
| 117. Строение атомов. Распространенность галогенов в природе .....                   | 14        |
| 118. Физические свойства и получение простых веществ .....                           | 16        |
| 119. Химические свойства галогенов.....                                              | 19        |
| 120. Химические соединения галогенов в степени окисления –1 .....                    | 22        |
| 121. Кислородные соединения галогенов .....                                          | 27        |
| <b>Глава 19. Элементы группы VIA — группа кислорода .....</b>                        | <b>33</b> |
| 122. Строение атомов. Распространенность в природе .....                             | 33        |
| 123. Общая характеристика кислорода.....                                             | 35        |
| 124. Простые вещества кислорода.....                                                 | 36        |
| 125. Химические свойства кислорода и озона.....                                      | 39        |
| 126. Химические соединения кислорода.....                                            | 42        |
| 127. Вода и перекись водорода.....                                                   | 43        |
| 128. Общая характеристика серы.....                                                  | 48        |
| 129. Сера. Простые вещества.....                                                     | 49        |
| 130. Химические соединения серы(II).....                                             | 52        |
| 131. Химические соединения серы(IV).....                                             | 53        |
| 132. Химические соединения серы(VI).....                                             | 54        |
| 133. Соединения со связями между атомами серы.....                                   | 58        |
| 134. Подгруппа селена (селен и теллур) .....                                         | 59        |
| <b>Глава 20. Элементы группы VA — группа азота .....</b>                             | <b>61</b> |
| 135. Строение атомов. Распространенность в природе .....                             | 61        |
| 136. Азот. Простое вещество.....                                                     | 63        |
| 137. Химические соединения восстановленного азота .....                              | 69        |
| 138. Соединения азота с кислородом.....                                              | 72        |
| 139. Азотистая и азотная кислоты и их соли .....                                     | 75        |
| 140. Круговорот азота в природе.....                                                 | 81        |
| 141. Фосфор. Простые вещества .....                                                  | 82        |
| 142. Химические соединения восстановленного фосфора .....                            | 86        |
| 143. Химические соединения окисленного фосфора.....                                  | 87        |
| 144. Элементы подгруппы мышьяка.....                                                 | 91        |

|                                                                 |            |
|-----------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Глава 21. Элементы группы IVA — группа углерода .....</b>    | <b>96</b>  |
| 145. Строение атомов. Распространенность в природе .....        | 96         |
| 146. Углерод. Простые вещества .....                            | 99         |
| 147. Химические соединения углерода .....                       | 104        |
| 148. Круговорот углерода в природе .....                        | 107        |
| 149. Кремний. Простое вещество .....                            | 108        |
| 150. Химические соединения кремния .....                        | 110        |
| 151. Элементы подгруппы германия .....                          | 114        |
| <b>Глава 22. Органические вещества .....</b>                    | <b>121</b> |
| 152. Общая характеристика органических веществ .....            | 121        |
| 153. Химические связи в органических соединениях .....          | 125        |
| 154. Гомологи и изомеры .....                                   | 129        |
| 155. Классификация и номенклатура органических соединений ..... | 132        |
| 156. Реакции органических соединений .....                      | 135        |
| 157. Углеводороды. Алканы .....                                 | 138        |
| 158. Алкены и алкадиены .....                                   | 143        |
| 159. Алкины .....                                               | 150        |
| 160. Арены, или ароматические углеводороды .....                | 153        |
| 161. Кислородсодержащие органические вещества .....             | 157        |
| 162. Спирты и простые эфиры .....                               | 159        |
| 163. Фенолы .....                                               | 164        |
| 164. Органические оксосоединения — альдегиды и кетоны .....     | 166        |
| 165. Органические кислоты и их производные .....                | 169        |
| 166. Гетерофункциональные органические кислоты .....            | 175        |
| 167. Азотсодержащие органические вещества. Амины .....          | 177        |
| 168. Гетероциклические азотсодержащие соединения .....          | 180        |
| 169. Углеводы .....                                             | 183        |
| 170. Жиры .....                                                 | 187        |
| 171. Аминокислоты и белки .....                                 | 190        |
| 172. Нуклеотиды .....                                           | 195        |
| <b>Глава 23. Дисперсные системы .....</b>                       | <b>199</b> |
| 173. Поверхностные явления .....                                | 199        |
| 174. Адсорбция на границе раздела твердое тело — газ .....      | 203        |
| 175. Адсорбция на границе раздела жидкость — газ .....          | 207        |
| 176. Адсорбция на границе раздела твердое тело — раствор .....  | 213        |
| 177. Хроматография .....                                        | 219        |
| 178. Коллоидные системы .....                                   | 222        |
| 179. Свойства коллоидно-дисперсных систем .....                 | 226        |
| 180. Устойчивость коллоидно-дисперсных систем .....             | 232        |
| 181. Аэрозоли .....                                             | 237        |
| 182. Пены .....                                                 | 239        |
| 183. Порошки .....                                              | 239        |
| 184. Эмульсии .....                                             | 240        |
| 185. Суспензии .....                                            | 242        |
| 186. Коллоидные поверхностно-активные вещества .....            | 243        |

|                                                                          |            |
|--------------------------------------------------------------------------|------------|
| 187. Высокомолекулярные вещества.....                                    | 246        |
| 188. Растворение высокомолекулярных веществ .....                        | 249        |
| 189. Свойства растворов высокомолекулярных веществ.....                  | 251        |
| 190. Растворы высокомолекулярных электролитов .....                      | 254        |
| <b>Глава 24. Элементы группы IIIA — группа бора и алюминия.....</b>      | <b>257</b> |
| 191. Строение атомов. Распространенность в природе .....                 | 257        |
| 192. Бор .....                                                           | 260        |
| 193. Алюминий.....                                                       | 264        |
| 194. Свойства алюминия.....                                              | 267        |
| 195. Химические соединения алюминия.....                                 | 269        |
| 196. Элементы подгруппы галлия .....                                     | 271        |
| <b>Глава 25. Общие свойства металлов .....</b>                           | <b>274</b> |
| 197. Физические свойства металлов.....                                   | 274        |
| 198. Химические свойства металлов .....                                  | 277        |
| 199. Коррозия металлов .....                                             | 279        |
| 200. Общие методы получения металлов.....                                | 285        |
| 201. Сплавы .....                                                        | 286        |
| <b>Глава 26. Металлы s-блока .....</b>                                   | <b>292</b> |
| 202. Общая характеристика атомов s-блока.....                            | 292        |
| 203. Распространенность металлов s-блока в природе и их применение ..... | 295        |
| 204. Химические свойства щелочных металлов. Натрий.....                  | 297        |
| 205. Калий .....                                                         | 303        |
| 206. Химические свойства металлов группы IIА. Бериллий и магний .....    | 305        |
| 207. Химические свойства щелочноземельных металлов .....                 | 309        |
| <b>Глава 27. Металлы d-блока.....</b>                                    | <b>315</b> |
| 208. Общая характеристика атомов d-блока.....                            | 315        |
| 209. Элементы группы IIIB.....                                           | 319        |
| 210. Лантаноиды и актиноиды .....                                        | 321        |
| 211. Элементы группы IVB.....                                            | 323        |
| 212. Элементы группы VB.....                                             | 326        |
| 213. Элементы группы VIB.....                                            | 329        |
| 214. Элементы группы VIIB.....                                           | 334        |
| 215. Семейство железа .....                                              | 338        |
| 216. Семейство платиновых металлов .....                                 | 347        |
| 217. Элементы группы IB .....                                            | 350        |
| 218. Элементы группы IIB .....                                           | 356        |
| <b>Приложения.....</b>                                                   | <b>362</b> |
| <b>Литература .....</b>                                                  | <b>372</b> |
| <b>Именной указатель.....</b>                                            | <b>373</b> |
| <b>Предметный указатель.....</b>                                         | <b>375</b> |

## Глава 17

# ВОДОРОД

---

Изучив содержание главы 17, студенты должны:

**знать**

- положение водорода в таблице Менделеева, нахождение в природе и практическое применение;
- строение атома, валентность, степени окисления водорода;
- способы получения и свойства простого вещества;
- основные типы соединений водорода;

**уметь**

- составить уравнения реакций получения водорода и реакций, характеризующих химические свойства водорода;
- проводить расчеты по уравнениям реакций, в которых участвует водород;

**владеть**

- навыками прогнозирования протекания реакций с участием водорода и его соединений.
- 

### 113. Положение водорода в периодической системе элементов. Водород в природе

Водород Н — первый элемент в таблице Менделеева, состоящий из простейших атомов, имеющих заряд ядра +1 и всего один электрон. В гл. 5 и 6 уже рассматривалось строение атома водорода и молекул Н<sub>2</sub>. Водород не только имеет разнообразное практическое применение, но и сыграл важную роль в развитии химии и физики.

Водород был впервые получен в виде газообразного простого вещества в первой половине XVI в. Парацельсом. В 1776 г. Г. Кавендиш исследовал его и указал отличия от других газов. А. Лавуазье первый получил водород из воды и доказал, что вода есть химическое соединение водорода с кислородом (1783).

Существуют разные мнения о том, в какую группу таблицы Менделеева следует поместить водород. Первый период составляют лишь два химических элемента — водород и гелий. Положение гелия как химически инертного элемента в группе VIIIA не вызывает сомнений. Тогда остаются семь пустых клеток в группах с I по VII. В какую из этих групп поместить водород? По строению атома он может быть отнесен к группе IA, так как имеет лишь один электрон на внешнем уровне. Но одновременно у него недостает лишь одного электрона до завершенной оболочки с  $n = 1$ . Наличием одной вакансии во внешней оболочке характеризуются элементы группы VIIA. Следовательно, водород можно поместить и в эту группу. Кроме того, у водорода, как и у элемента углерода в группе IVA, имеется ровно

половина от максимального числа электронов на соответствующем уровне. Водород проявляет также сходство с кислородом и азотом, так как образует двухатомные молекулы ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ). Поэтому целесообразно не вести дискуссии о самом правильном положении водорода в таблице Менделеева, а отдать водороду всю полосу в первом периоде от I до VII группы, не деля ее на клетки.

Водород представляет собой самый распространенный элемент во Вселенной. На его долю приходится около 90% всех атомов. Это объясняется тем, что на этапе протекания ядерных реакций в горячей плазме после возникновения Вселенной большая часть протонов не подверглась превращениям. При достаточном остывании плазмы в ходе дальнейшего расширения протоны соединились с электронами, образовав атомы водорода. Первичные ядерные реакции привели к образованию значительного количества гелия, и он оказался вторым по распространенности элементом (9%). Все остальные элементы, образовавшиеся в процессе синтеза ядер в звездах, вместе составляют приблизительно 1%.

Вещество планеты Земля содержит значительно меньшую долю легких элементов. Водорода по числу атомов около 16%, а по массе 1%. Большая часть имеющегося водорода находится в составе воды, в подземных месторождениях углеводородов, в биомассе растений и животных, а также в различных органических остатках.

Водород представляет собой *биогенный элемент*, или элемент жизни, т.е., находясь в составе организмов всех растений и животных, водород необходим для их жизнедеятельности. По числу атомов водород в живых организмах стоит на первом месте среди всех химических элементов. В организме человека атомы водорода составляют более 62% от суммарного числа атомов. В биоорганических соединениях водород связан как с атомами углерода, так и с кислородом, азотом и серой функциональных групп. Следует учитывать, что живые организмы состоят не только из органических веществ, но содержат также более 60% воды, без которой биологические процессы невозможны. В сухом веществе живых организмов доля атомов водорода достигает 70%. Водород играет активную роль в процессах жизнедеятельности, переходя в виде протона от одних молекул к другим и образуя водородные связи. Окисление органических соединений с переходом атомов водорода в состав воды является одним из источников необходимой для жизнедеятельности энергии. Например, окисление (дегидрирование) органического вещества с гидроксогруппой по схеме



дает более 250 кДж энергии на моль окисляемых групп (на схеме R — различные углеродсодержащие радикалы или водород).

У водорода три изотопа. В природе наиболее распространен легкий изотоп  $^1_1\text{H}$ , называемый *протием*. Ядро протия представляет собой элементарную частицу протон. На долю протия приходится 99,985% от числа атомов. Второй изотоп  $^2_1\text{H}$  называют тяжелым водородом или *дейтерием*. Для его обозначения используется особый символ D. Ядро дейтерия состоит из протона и нейтрона. Во всех водородсодержащих веществах имеется примесь

дейтерия — около 0,015% общего числа атомов водорода. Третий изотоп водорода — радиоактивный *третий*  $^3_1\text{H}$  (символ Т), имеющий период полураспада 12,26 лет. Тритий в ничтожно малом количестве имеется в природе, так как образуется в результате воздействия нейтронов космических лучей на атомы азота. Большое количество трития образуется в ядерных реакторах. Как тритий, так и дейтерий широко применяются в ядерной технике.

Относительное различие по массе между атомами протия и дейтерия составляет 100%. Этим обусловлено заметное отличие свойств веществ, содержащих протий, от тех же веществ, содержащих дейтерий. Для примера сравним некоторые свойства обычного водорода  $\text{H}_2$  и тяжелого водорода  $\text{D}_2$  (табл. 17.1). Наиболее сильно различаются плотности обоих веществ, так как при близости радиусов электронных орбиталей, определяющих межатомные расстояния, ядра дейтерия вдвое тяжелее, чем ядра протия. Двукратное увеличение массы атомов дейтерия по сравнению с протием приводит также к существенному повышению температур плавления и кипения простых веществ.

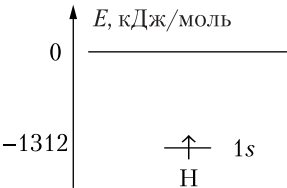
Таблица 17.1

**Свойства простых веществ водорода и дейтерия**

| Свойство                                 | $\text{H}_2$ | $\text{D}_2$ |
|------------------------------------------|--------------|--------------|
| $M$ , г/моль                             | 2,016        | 4,028        |
| Плотность при 20 К, г/см <sup>3</sup>    | 0,07135      | 0,1663       |
| Температура плавления, К                 | 13,97        | 18,73        |
| Температура кипения, К                   | 20,39        | 23,67        |
| $\Delta H^\circ_{\text{исп}}$ , кДж/моль | 0,916        | 1,227        |

### 114. Свойства атомов водорода

У атома водорода один электрон и одна валентная орбиталь  $1s$ . Электронная формула  $1s^1$ , энергетическая диаграмма



Из диаграммы очевидно, что энергия ионизации водорода составляет 1312 кДж/моль.

По величине относительной электроотрицательности ( $\chi = 2,2$ ) водород стоит ниже всех неметаллов, кроме бора и кремния, но выше большинства металлов. Из электронной структуры водорода очевидно, что он должен быть одновалентным, и это подтверждается всем материалом, рассмотренным в предыдущих параграфах. Он образует молекулярные соединения с неметаллами ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_4$ ) и солеобразные соединения с металлами ( $\text{NaNH}$ ,  $\text{CaH}_2$ ). Неизвестны устойчивые соединения водорода только с атомами благородных газов.

Наиболее электроотрицательные элементы фтор, кислород и азот дают с водородом сильно полярные связи. В соответствующих соединениях ядро водорода  $p^+$  оказывается способным оторваться от своей частично уже утерянной электронной оболочки и перейти к электроотрицательному атому (F, O, N) другой молекулы. Об этом свойстве нам уже известно из теории кислот и оснований. В результате образуются различные ионы, в том числе и гидроксоний  $H_3O^+$ , называемый для краткости ионом водорода. Следует все же ясно представлять себе, что ион водорода в смесях и растворах не существует в том смысле, как мы говорим о ионах металлов. Ионы металлов имеют электроны, определенные радиусы и представляют собой частицы *атомного* типа. Протон, остающийся от водорода после потери электрона, уже некорректно считать заряженным атомом. Это просто субатомная частица чрезвычайно малого размера. Поэтому протон с большой скоростью переносится между электроотрицательными атомами, но в свободном виде не существует. Присоединение протона к молекуле или иону ведет к существенному изменению электронной структуры частицы и повышению химической активности. Протон оказывается катализатором многих реакций, особенно в органической химии. Во всем этом также проявляется исключительность водорода среди других химических элементов.

В некоторых случаях перенос протона может приостановиться на стадии образования новой связи с атомом, к которому он переходит, без полного разрыва имевшейся связи. Тогда водород объединяет две молекулы в единую частицу. Возникшая дополнительная связь называется водородной связью (параграф 39). Сам водород становится мостиком между двумя атомами:

водородная связь  $X \cdots H - Y$  ковалентная связь.

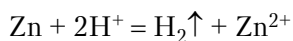
Водородная связь коренным образом изменяет свойства веществ, которые способны к ее образованию. Вода при обычных условиях жидкость, а не газ именно потому, что водородные связи формируют цепочки из молекул, затрудняющие их переход в газообразное состояние.

Водород, связанный с атомами, имеющими менее высокую электроотрицательность, чем галогены, азот и кислород, утрачивает подвижность, не образует водородные связи и ведет себя в целом подобно другим атомам. Так, водород в сероводороде не связывает отдельные молекулы в цепочки, и это вещество оказывается газом в соответствии с его молекулярной структурой и небольшой молекулярной массой:

|                            |        |        |
|----------------------------|--------|--------|
|                            | $H_2O$ | $H_2S$ |
| $t_{\text{кип}}, ^\circ C$ | +100   | -60    |

## 115. Получение водорода $H_2$

Известно много реакций, продуктом которых оказывается простое вещество водород (диводород). В лаборатории его получают действием разбавленной серной (1 : 8) или соляной кислоты на цинк:



Реакцию обычно проводят в специальном приборе для получения газов — аппарате Киппа (рис. 17.1). В средний резервуар аппарата помещают металл в виде палочек или небольших слитков. Кислотой заполняются нижний и частично верхний резервуары. При открытом кране раствор перетекает из верхнего резервуара через нижний резервуар в средний, вытесняя газ. Кислота соприкасается с металлом, и начинается реакция с выделением водорода. Если кран закрыть, то газ еще продолжает выделяться и вытесняет кислоту из среднего резервуара в верхний. Контакт кислоты с металлом прерывается, и реакция прекращается. Водород, выходящий из аппарата Киппа, содержит примеси паров воды и хлороводорода (если была взята соляная кислота). Для удаления этих примесей газ пропускают через промывные склянки с водой и концентрированной серной кислотой.

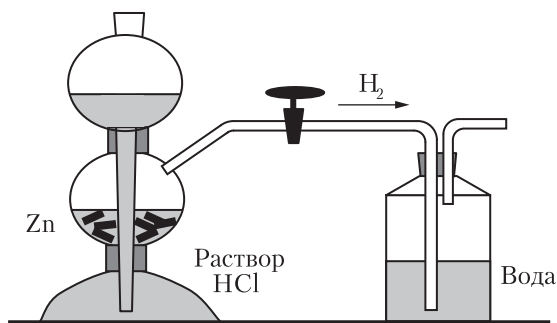
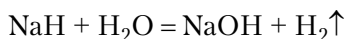
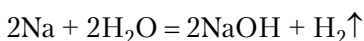


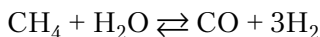
Рис. 17.1. Аппарат Киппа и промывная склянка

Водород образуется также при реакциях щелочных металлов и их гидридов с водой:



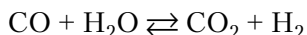
Аналогичные реакции идут и со спиртами.

В химической промышленности водород получают при высокой температуре по реакциям между водяным паром и углем или углеводородами. В химической технологии такие реакции называют *конверсией*. Рассмотрим конверсию метана. Этот углеводород реагирует с парами воды при температуре около 750–870°C:



Катализатором служит никель, нанесенный на поверхность оксида алюминия. Эта реакция эндотермическая, и равновесие ее сдвигается вправо при повышении температуры. Следует обратить внимание на то, что здесь углерод повышает степень окисления от  $-4$  до  $+2$ , отдавая электроны менее электроотрицательному водороду. Возможность протекания такой реакции объясняется образованием очень прочных молекул водорода. Полученный водород должен быть очищен от образующегося оксида углерода(II).

Для этого проводят конверсию СО с водяным паром при 370—400°С в присутствии железохромового катализатора:



Полученную газовую смесь пропускают через слой воды под давлением 20 атм. При таком давлении вода хорошо растворяет углекислый газ. Водород для применения в последующих химических процессах приходится очищать и от различных случайных примесей.

Водород образуется также при электролизе водных растворов гидроксидов, хлоридов и других веществ (параграф 106).

Ежегодно во всем мире производятся десятки миллионов тонн водорода. Приблизительно четверть этого количества используется для производства аммиака, несколько процентов — для синтеза метанола, а основная часть — в нефтехимической промышленности. Некоторое количество водорода используется как ракетное топливо. Баки ракет заполняются не газообразным, а жидким водородом для увеличения запаса топлива. Водород применяется также в специальных газовых горелках, дающих высокую температуру пламени.

## 116. Свойства водорода как простого вещества

Обычно считается, что водород образует одно устойчивое простое вещество — диводород  $\text{H}_2$ . На самом деле молекулы  $\text{H}_2$  существуют в виде двух разновидностей — *орто*-водорода (*о*-водород) и *пара*-водорода (*р*-водород). Протоны, как и электроны, являются частицами с полуцелым спином  $\pm 1/2$ . В молекуле *о*-водорода спиновые квантовые числа протонов одинаковы (параллельны) (параграф 106). При обычных условиях в равновесной смеси содержание этого изомера 75%. В молекуле *р*-водорода спиновые квантовые числа протонов антипараллельны. Изомеры водорода различаются по спектральным, магнитным и термическим свойствам. При низкой температуре происходит медленное превращение *о*-водорода в *р*-водород. Следует отметить, что в случае дейтерия при низкой температуре превращение идет в противоположном направлении, т.е. более устойчив *о*-дейтерий.

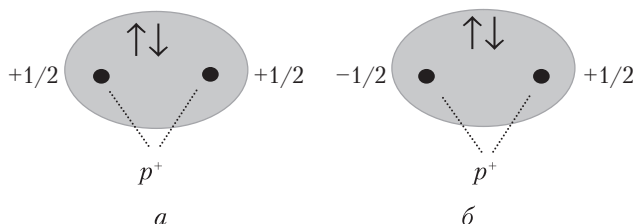


Рис. 17.2. *о*-Водород (а) и *р*-водород (б)

Энергия связи между атомами водорода в молекулах равна 436 кДж/моль. Более прочными двухатомными молекулами простых веществ являются только  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$ .

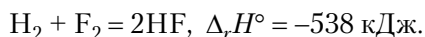
При обычных условиях водород представляет собой газ без цвета и запаха. Плотность водорода при нормальных условиях — 0,089 г/л — наименьшая среди всех устойчивых веществ. Меньшую плотность имеет водород в виде атомов, но при обычных условиях в таком газе быстро идет образование молекул  $H_2$ . Температура кипения жидкого водорода очень низкая (см. табл. 17.1). При более низкой температуре кипит только гелий. Водород малорастворим в воде:  $K_V = 0,0221$  при  $0^\circ C$ . Хранят водород в виде сжатого газа в стальных баллонах, окрашенных в зеленый цвет с двумя красными полосами.

Простейшей химической реакцией водорода является разложение его молекул на атомы:

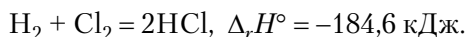


В обычных условиях *атомарный* водород неустойчив, так как очень быстро происходит *рекомбинация* — объединение возникающих атомов в исходные молекулы. При повышении температуры равновесие сдвигается в сторону распада молекул. При  $2000^\circ C$  доля диссоциировавших молекул составляет только 0,1%, при  $3000^\circ C$  — 9%, при  $5000^\circ C$  — 94,7%. Равновесие смещается вправо не только при повышении температуры, но и при уменьшении давления. Поэтому реакцию распада водорода на атомы можно осуществить, накаливая вольфрамовую проволоку в атмосфере сильно разреженного водорода (при давлении ~0,5 мм рт. ст.). При рекомбинации атомов водорода снова выделяется теплота. Это явление используется в горелках, работающих на атомарном водороде. Струя водорода из баллона проходит через электрическую дугу, возникающую между двумя вольфрамовыми электродами. Молекулы водорода распадаются на атомы, которые снова соединяются в молекулы на некотором расстоянии от дуги, образуя очень горячую плазму, похожую на обычное пламя. В данном случае высокая температура возникает не за счет горения водорода  $H_2$ , а за счет рекомбинации атомов  $H$ .

При обычных температуре и давлении водород относительно малоактивен вследствие высокой прочности его молекул. Без предварительного инициирования реакции водород реагирует только с фтором:

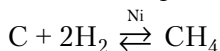


При нагревании, облучении или в присутствии катализаторов проходят реакции водорода со многими простыми и сложными веществами. В смеси водорода с хлором реакция происходит при кратковременном облучении ультрафиолетовыми (УФ) лучами. Наблюдается ослепительная вспышка:



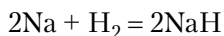
С кислородом водород образует опасную взрывчатую смесь — *гремучий газ*, но реакция начинается только при поджигании.

Реакции водорода с другими неметаллами обратимы. При  $450^\circ C$  он реагирует с углем в присутствии катализатора:

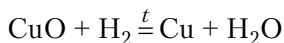
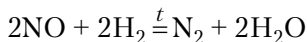


Выход метана при обычном давлении составляет около 17%.

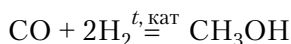
С металлами водород образует бинарные соединения, называемые *гидридами*. Активный металл натрий в жидком состоянии реагирует с водородом при 300–400°C:



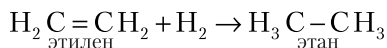
Водород восстанавливает как неметаллы, так и металлы из их оксидов, характеризующихся не очень высокой прочностью:



С оксидом углерода(II) в присутствии катализатора водород образует органическое вещество метанол:



Водород реагирует и с органическими веществами. Наиболее типичны реакции присоединения водорода к веществам с двойными и тройными связями:



Многочисленные химические соединения водорода относятся к классам бинарных соединений, кислотам, основаниям, солям, органическим веществам. Они будут встречаться нам при изучении свойств других химических элементов. Многие соединения водорода уже упоминались в гл. 2, 8, 11, 14.

## Глава 18

# ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VIIA — ГАЛОГЕНЫ

Изучив содержание главы 18, студенты должны:

### **знать**

- положение галогенов в таблице Менделеева, нахождение в природе и практическое применение;
- строение атома, валентность, степени окисления галогенов;
- способы получения и свойства простых веществ;
- основные типы соединений галогенов;

### **уметь**

- составлять уравнения реакций получения галогенов и реакций, характеризующих химические свойства галогенов;
- проводить сопоставление свойств элементов в группе галогенов;
- характеризовать практически важные соединения галогенов;
- проводить расчеты по уравнениям реакций, в которых участвуют галогены;

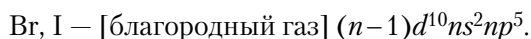
### **владеть**

- навыками прогнозирования протекания реакций с участием галогенов и их соединений.

## 117. Строение атомов. Распространенность галогенов в природе

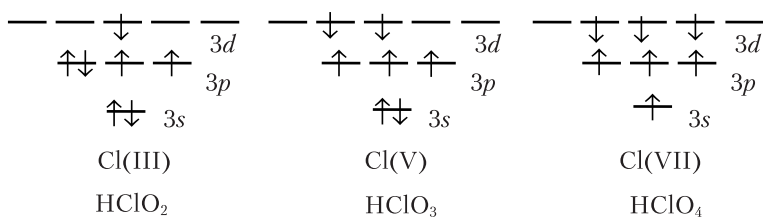
Химические элементы VIIA-группы от фтора до иода получили общее название *галогены* (от греч. «галос» — соль, «генос» — порождающий) из-за их способности образовывать бинарные соли с металлами. В группу галогенов входит также радиоактивный элемент астат. Нуклид  $^{210}_{85}\text{At}$  образуется в цепи радиоактивного распада  $^{238}_{92}\text{U}$ . Период полураспада  $^{210}_{85}\text{At}$  составляет всего 8,1 ч. Этот элемент остается малоизученным. Хлор и бром имеют по два устойчивых изотопа:  $^{35}_{17}\text{Cl}$ ,  $^{37}_{17}\text{Cl}$ ,  $^{79}_{35}\text{Br}$  и  $^{81}_{35}\text{Br}$ . Наличие изотопов у хлора обнаруживается по средней атомной массе, отклоняющейся от целого числа. У брома в природе почти равное содержание изотопов, и атомная масса оказывается средней между 79 и 80 (см. таблицу Менделеева). Фтор и иод представляют собой одиночные нуклиды  $^{19}_9\text{F}$  и  $^{127}_{53}\text{I}$ .

В таблице Менделеева каждый галоген является предпоследним элементом своего периода. Следом за ним стоит благородный газ. Это значит, что до завершённой устойчивой электронной структуры у атома галогена недостает только одного электрона. Поэтому галогены характеризуются ярко выраженными неметаллическими свойствами. Во внешних электронных оболочках их атомов имеется по семь электронов:



Атомы галогенов характеризуются одновременно большой энергией ионизации и энергией сродства к электрону. Поэтому у галогенов высокая электроотрицательность. Фтор оказывается элементом с самой высокой относительной электроотрицательностью  $\chi = 4$ . Связи галогенов с металлами имеют преобладающий ионный характер. Вследствие этого большинство галогенидов металлов образуют ионные кристаллические структуры и являются солями.

Для галогенов наиболее характерно одновалентное состояние, причем фтор всегда только одновалентен. Остальные галогены в соединениях с кислородом и фтором проявляют и другие валентности. Это объясняется наличием в их атомах свободных  $d$ -орбиталей, с участием которых возникают возбужденные состояния атомов. Например, при переходе одного, двух или трех электронов хлора на свободные  $d$ -орбитали число неспаренных электронов каждый раз возрастает на два. Атом хлора становится трех-, пяти- или семивалентным:



Остальные элементы, кроме кислорода и фтора, не способны стабилизировать высшие валентности хлора и брома. Только иод переходит в трехвалентное состояние при реакции с хлором, образуя  $\text{ICl}_3$ .

В земной коре (вместе с океаном) наиболее распространены фтор и хлор. Их массовая доля составляет около 0,01%. Фтор встречается в виде практически нерастворимых минералов флюорита  $\text{CaF}_2$ , фторапатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , криолита  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Все они имеют важное хозяйственное значение. Для хлора характерно образование растворимых солей. Он встречается в виде хлорида натрия как в природных водах (океаны, моря, соляные озера, источники подземной воды), так и в твердых залежах — минерал галит. Вода океанов содержит в среднем 1,8% хлора. Это неисчерпаемые и легко доступные запасы хлора. Есть также залежи хлорида калия (сильвин) и смеси хлоридов натрия и калия (сильвинит). Минерал карналлит состоит из хлоридов калия и магния —  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Бром постоянно сопровождает хлор в тех же водах и минералах, но его содержание в среднем в 300 раз меньше. Добывают бром из некоторых водных бассейнов с большим содержанием солей (Мертвое море, озеро Саки в Крыму и др.). Содержание иода в природе в 1000 раз меньше, чем хлора. Источником получения иода служит вода нефтяных скважин и морские водоросли, концентрирующие иод из окружающей среды. Это единственный из галогенов, который в природе может окисляться кислородом до простого вещества  $\text{I}_2$ , и его присутствие в воздухе обнаруживается по запаху местами на побережьях морей.

Галогены имеют жизненно важное значение. Фтор как микроэлемент в виде фторапатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  входит в состав зубной эмали, а различные