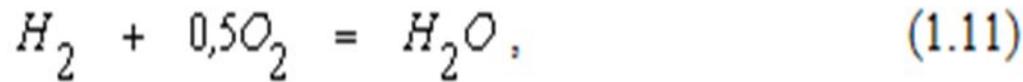


Реакция горения водорода может быть описана уравнением



$$\Delta G_{H_2O}^{\circ} = -246115 + 54,12T \text{ Дж/моль}. \quad (1.12)$$

Реакции горения водорода и оксида углерода во многом похожи. Обе они являются сильными экзотермическими реакциями с тепловыми эффектами одного порядка. Стехиометрические соотношения между количествами взаимодействующих веществ в уравнениях реакций одинаковы. Поэтому качественная оценка влияния изменения параметров системы на протекание реакций горения водорода и оксида углерода при помощи правила фаз Гиббса приводит к одинаковым выводам.

Из уравнения (1.12) формулу для определения константы равновесия реакции (1.11) можно получить в виде

$$\lg K_{H_2O} = \frac{12848,6}{T} - 2,825 . \quad (1.14)$$

Результаты расчета константы равновесия реакции (1.11) при различных температурах представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Значения константы равновесия реакции (1.11) при различных температурах

Температура, К	500	1000	1500	2000	2500
$\lg K_{H_2O}$	22,87	10,02	5,74	3,60	2,31

Анализ данных таблицы 1.2 показывает, что при температурах до 2000К константа равновесия реакции (1.11) также имеет очень высокие значения. Это позволяет в широком диапазоне температур считать реакцию горения водорода практически не обратимой. Диссоциация H_2O становится возможной только при малых концентрациях водорода и кислорода или очень низком давлении смеси газов $P_{общ}$.

Окислительный потенциал газовой смеси при протекании реакции (1.11) также может быть охарактеризован величиной равновесного парциального давления кислорода

$$P_{O_2(H_2O)} = \frac{(\%H_2O)^2}{K_{H_2O}^2 (\%H_2)^2} \quad (1.15)$$

1. Для газовой смеси с постоянным соотношением между концентрациями H_2O и H_2 величина равновесного парциального давления кислорода зависит только от температуры.
2. При повышении температуры численное значение константы равновесия реакции (1.11) уменьшается, а окислительный потенциал газовой смеси увеличивается.
3. При неизменной температуре величина равновесного парциального давления кислорода определяется соотношением между объемными концентрациями H_2O и H_2 в смеси. Окислительный потенциал газовой смеси повышается при увеличении ($\% \text{H}_2\text{O}$) и уменьшается при увеличении ($\% \text{H}_2$).

- Реакция синтеза H_2O при горении водорода на воздухе или в кислороде.

Этот процесс можно осуществить по-разному — в спокойном режиме и путем взрыва кислород-водородной смеси.

- **Горение водорода**

Спокойное горение H_2 на воздухе можно продемонстрировать, если поджечь горящей лучиной водород, находящийся в опрокинутом цилиндре, закрытом снизу стеклянной пластинкой. Водород вспыхивает и спокойно горит бесцветным пламенем.

- Однако если кислород и водород в определенной пропорции предварительно смешать, то их взаимодействие происходит со **взрывом**.

Поднесем предварительно приготовленную смесь H_2 и O_2 (з толстостенной банке) к пламени горелки. Оглушительный взрыв знаменует образование воды из кислород-водородной смеси:

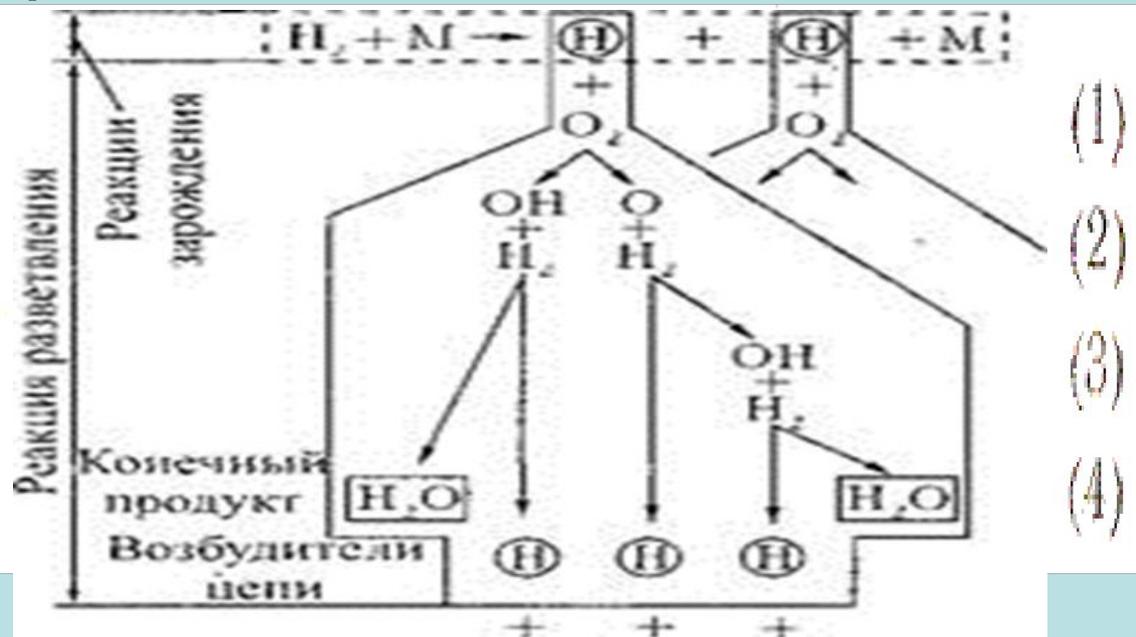
- **Отметим, что взрывают кислород-водородные смеси не любого состава. Водорода должно быть по объему не меньше, чем 4%, но не больше, чем 95%. Примерно те же соотношения справедливы и для смесей водорода с воздухом.**

Механизм взаимодействия H_2 и O_2 .

скорость этой реакции сильно (и по сложному закону) зависит от температуры. Если хранить H_2 и O_2 (смесь) при комнатной температуре, то, как показывают расчеты, понадобятся миллиарды лет, чтобы реакция синтеза H_2O завершилась. При 180°C скорость реакции становится уже заметной, и аналитическими методами можно обнаружить образование воды. При 300°C реакция завершается за несколько суток, а при 580°C — за несколько часов. При 600°C (температура так называемого красного каления) реакция идет быстро, но без взрыва, а при 700°C — почти моментально, со взрывом. Установлено, что это связано с ее цепным характером



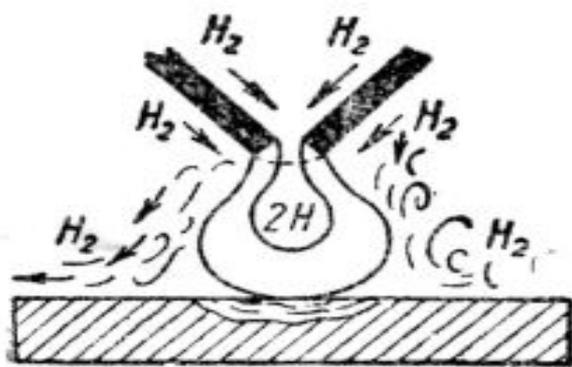
цепной характер реакции



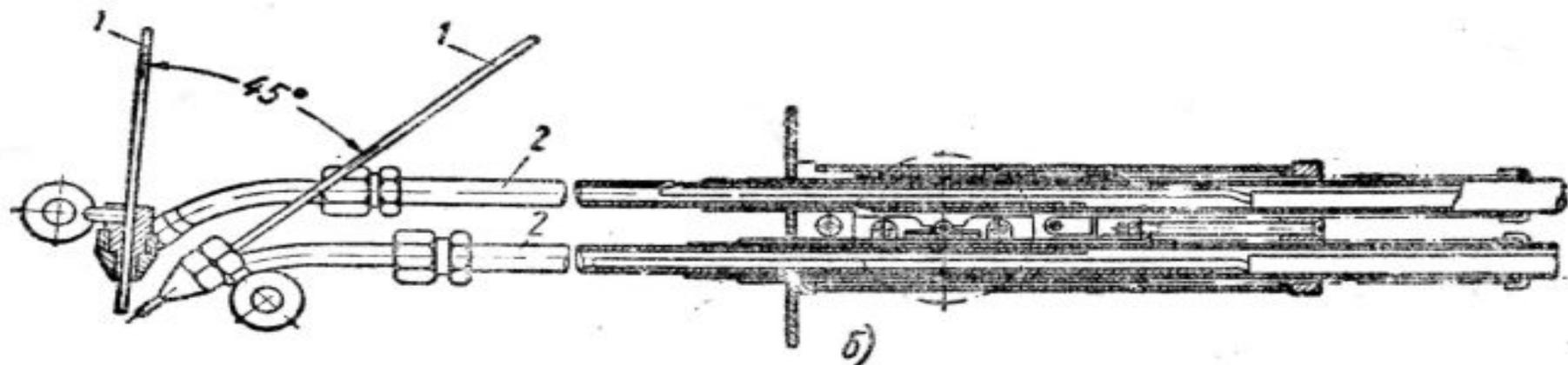
Диссоциация молекул H_2 с образованием «активных» атомов-радикалов $\text{H}\cdot$ происходит (1) энергетического воздействия (радикалы $\text{H}\cdot$ содержат неспаренный электрон и обозначены точкой). Активные атомы водорода, взаимодействуя (2) с молекулярным кислородом, образуют электро-нейтральный радикал гидроксила ($\text{OH}\cdot$) и возбужденный атом кислорода ($\text{O}\cdot$). Далее идет самая важная реакция (3) — ($\text{OH}\cdot$), реагируя с H_2 , образует воду и активный (возбужденный) атом водорода $\text{H}\cdot$. С другой стороны, кислородный атом, получившийся по реакции (2), соединяясь с молекулярным водородом, дает не воду, а опять-таки радикал гидроксила и возбужденный атом водорода (4). Таким образом, «цепь» продолжается. вода образуется при взаимодействии нейтрального гидроксила с молекулярным водородом, а не при непосредственном столкновении H_2 и O_2 .

- промежуточные продукты реакций H_2 и O_2 были обнаружены путем исследования пламени водорода, горящего в атмосфере кислорода. Молекулярная и атомарная формы кислорода и водорода, а также нейтральный гидроксил имеют свой особый спектр, по которому их можно отличить друг от друга. Изучение спектра пламени водорода, позволило расшифровать механизм синтеза H_2O . Цепной характер этой реакции определяется тем, что появление каждого нейтрального атома водорода (при диссоциации молекулы H_2) приводит к образованию не одной, а многих молекул H_2O . Практически это более чем 200 тыс. молекул воды; один активный атом вызывает цепь превращений, при которых появляется дополнительно большое число таких же активных атомов и в результате стремительно развивается синтез конечного продукта.

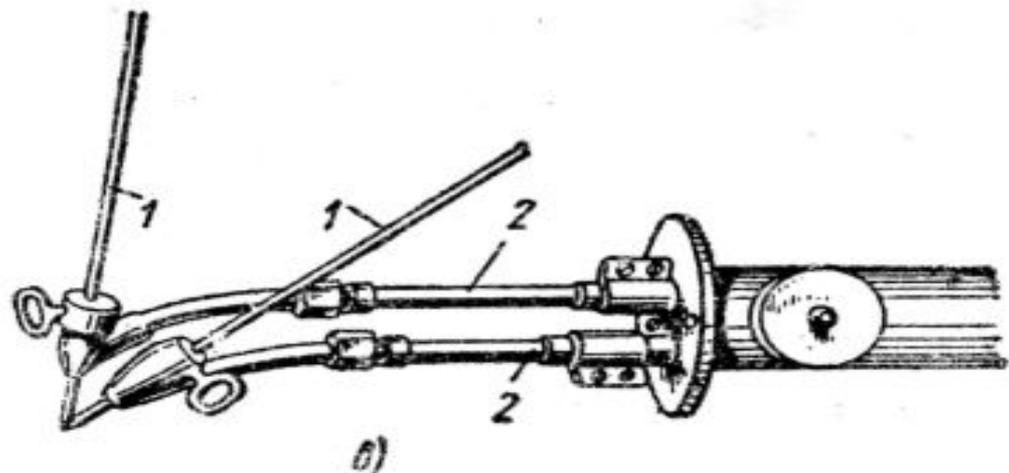
В частности, очень эффективно используется пламя водорода в горелке «на атомном водороде», сконструированной Лэнгмюром. В этой горелке трубка, по которой подается водород, заканчивается плоским наконечником со множеством круглых отверстий. Выходя через отверстия, водород образует своеобразный колос. Непосредственно перед выходом водорода из трубки помещены два тугоплавких стержня из вольфрама, между которыми создают вольтову дугу. Она «попыхает» внутри пламени водорода, и под воздействием высокой температуры ($>3500^{\circ}\text{C}$) около 30% молекул H_2 диссоциирует на атомы, при этом происходит поглощение энергии, равной теплоте образования молекулы H_2 из атомов (см. выше). Если дать возможность атомам H° снова соединиться в молекулу H_2 , естественно выделится 104 ккал/моль (происходит рекомбинация). В горелке Лэнгмюра энергия рекомбинации атомарного водорода резко увеличивает температуру пламени водорода и может быть достигнута температура до 5000°C . Именно этот принцип используется в современных горелках для получения плазмы: плазмобаллоны, плазменные горелки на H_2 и O_2 позволяют получить температуру до $10\ 000^{\circ}\text{C}$.



a)



b)



в)

Фиг. 383. Атомно-водородная сварка:

а — форма дуги при атомно-водородной сварке; б и в — конструкция горелки для атомно-водородной сварки.

между двумя вольфрамовыми стержнями в горелке Ленгмюра создают электрическую дугу, через которую продувают водородную струю. Недалеко от дуги размещают металлы, которые надо сварить. На их поверхности атомы водорода соединяются, под действием выделяемого тепла куски металла быстро плавятся и прочно свариваются. Благодаря равномерному нагреву этим способом сваривают даже самые тонкие детали. Кроме того, восстановительная среда гарантирует высокую прочность сварного шва.

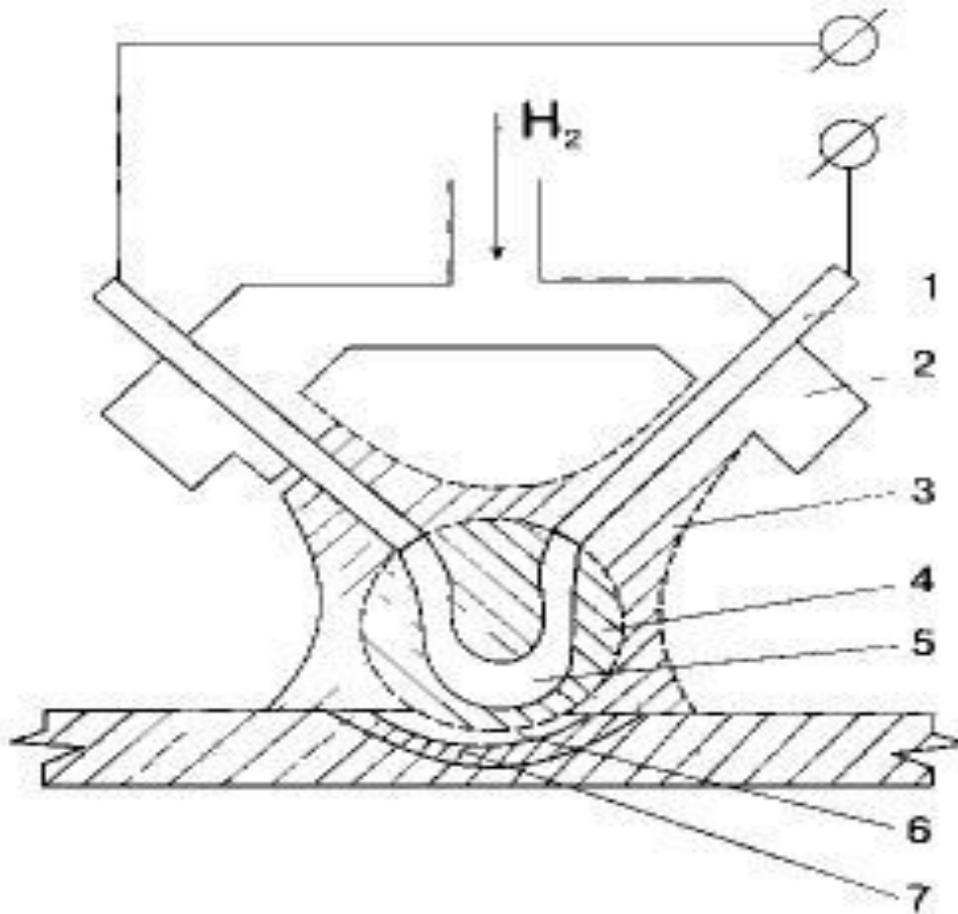
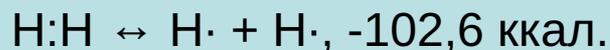
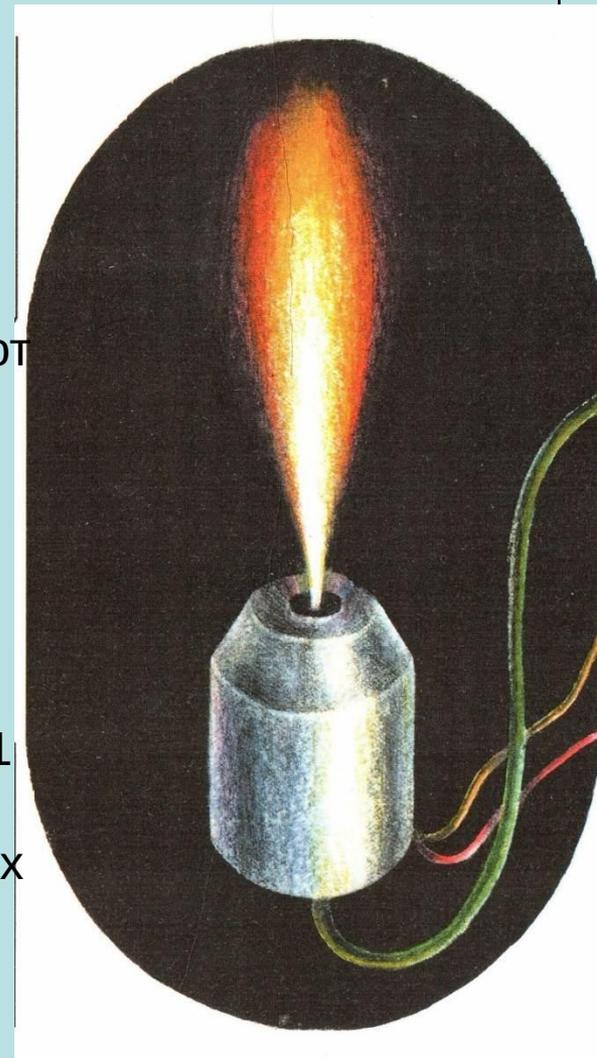


Рис. 64. Схема атомно-водородной сварки (способ Ленгмюра): 1 — электрод; 2 — сопло; 3 — зона молекулярного водорода; 4 — зона атомного водорода; 5 — дуга; 6 — зона рекомбинации; 7 — сварочная ванна.

Атомарный водород можно добыть, накаляя спираль (Pt, Pd, W) в среде молекулярного водорода при низком давлении (меньшем 0,01 мм рт. ст.) или пропуская тихий электрический разряд сквозь трубку с молекулярным водородом. Но в основном атомарный водород добывают продувкой струи молекулярного водорода сквозь пламя вольтовой дуги:



Вследствие разрушения молекул H_2 превышает количество энергии, которая высвобождается при обратном сообщении атомов водорода (рекомбинации). **Атомарный водород** существует 0,5-1 сек. Особенно быстро и хорошо рекомбинация происходит на поверхности металлов (Pd, W, Fe и многих других), которые при этом часто разогреваются до 3500-4000 °С. Это широко используется в современной технике для бескислородной сварки металлов.



- Для этого между двумя вольфрамовыми стержнями в горелке Ленгмюра создают электрическую дугу, через которую продувают водородную струю. Недалеко от дуги размещают металлы, которые надо сварить. На их поверхности атомы водорода соединяются, под действием выделяемого тепла куски металла быстро плавятся и прочно свариваются. Благодаря равномерному нагреву этим способом сваривают даже самые тонкие детали. Кроме того, восстановительная среда гарантирует высокую прочность сварного шва.

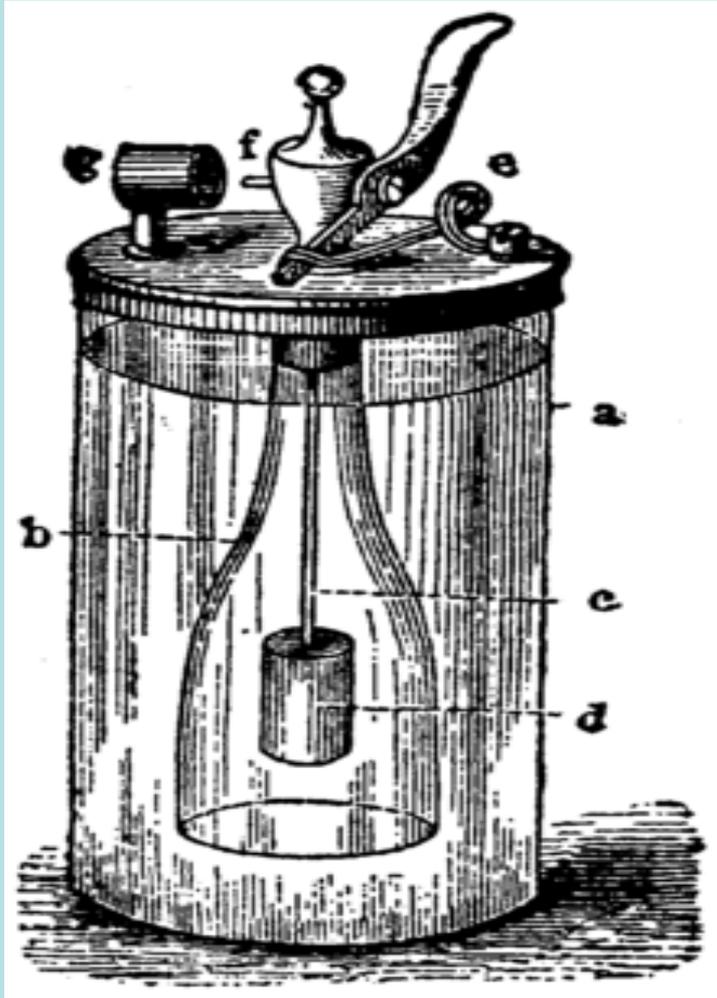


Взаимодействие H_2 и O_2 может инициироваться не только нагреванием, но также и введением катализаторов, в особенности тонко раздробленной платины. В этом можно убедиться, если поднести к трубке, по которой выходит ток водорода, платинированный асбест. Асбест само-раскаляется в токе водорода, и последний вспыхивает. Если потушить пламя водорода и вновь поднести асбест к выходному отверстию, снова произойдет вспышка водорода. На способности платины вызывать загорание водорода основано действие так называемого огня Деберейнера



Этот прибор вскоре стали продавать по всей **Германии**. Огниво Деберейнера имело успех, его выпуск достиг 20 000 экземпляров 1829 г. Оно производилось до 1880 г.

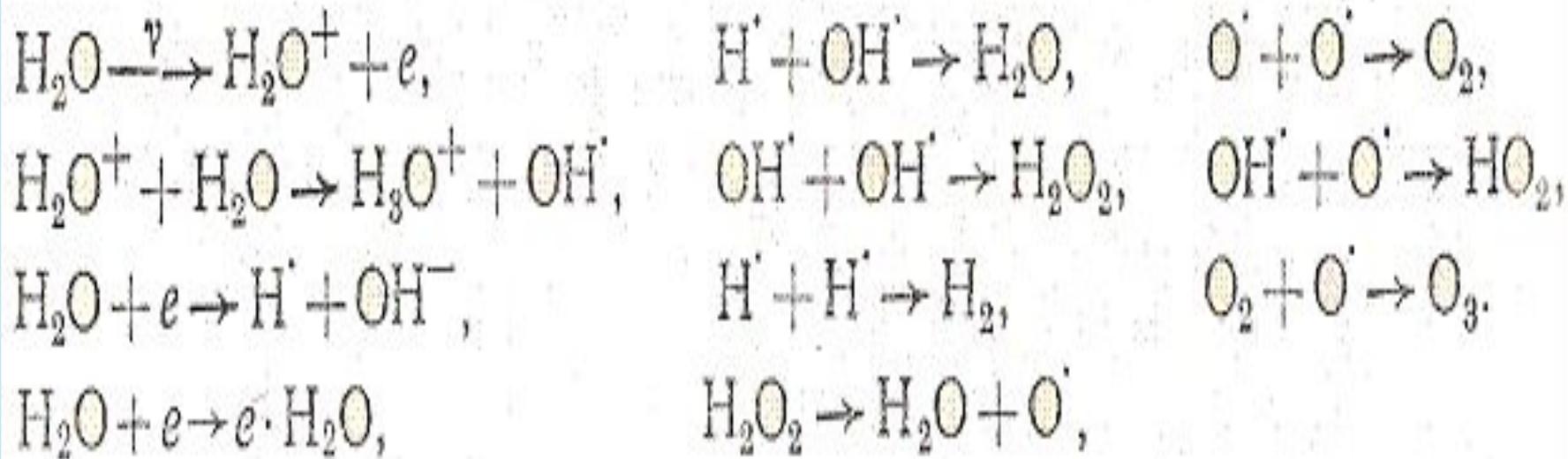
Огниво Деберейнера.



- В банке цинковая пластина вступала в реакцию с серной кислотой, в результате чего выделялся водород, при открытии клапана водород устремлялся наружу. Струя водорода, направленная на губчатую платину, воспламеняется на воздухе. Губчатая платина играет роль катализатора.

Деберейнер описал свои наблюдения: «Я нашел, что металлическая платина обладает чрезвычайно своеобразным свойством – простым соприкосновением и без всякого содействия внешних сил заставляя водородный газ соединяться с кислородным газом, образуя воду, причем выделяется количество тепла, достаточное для раскаления платины...».

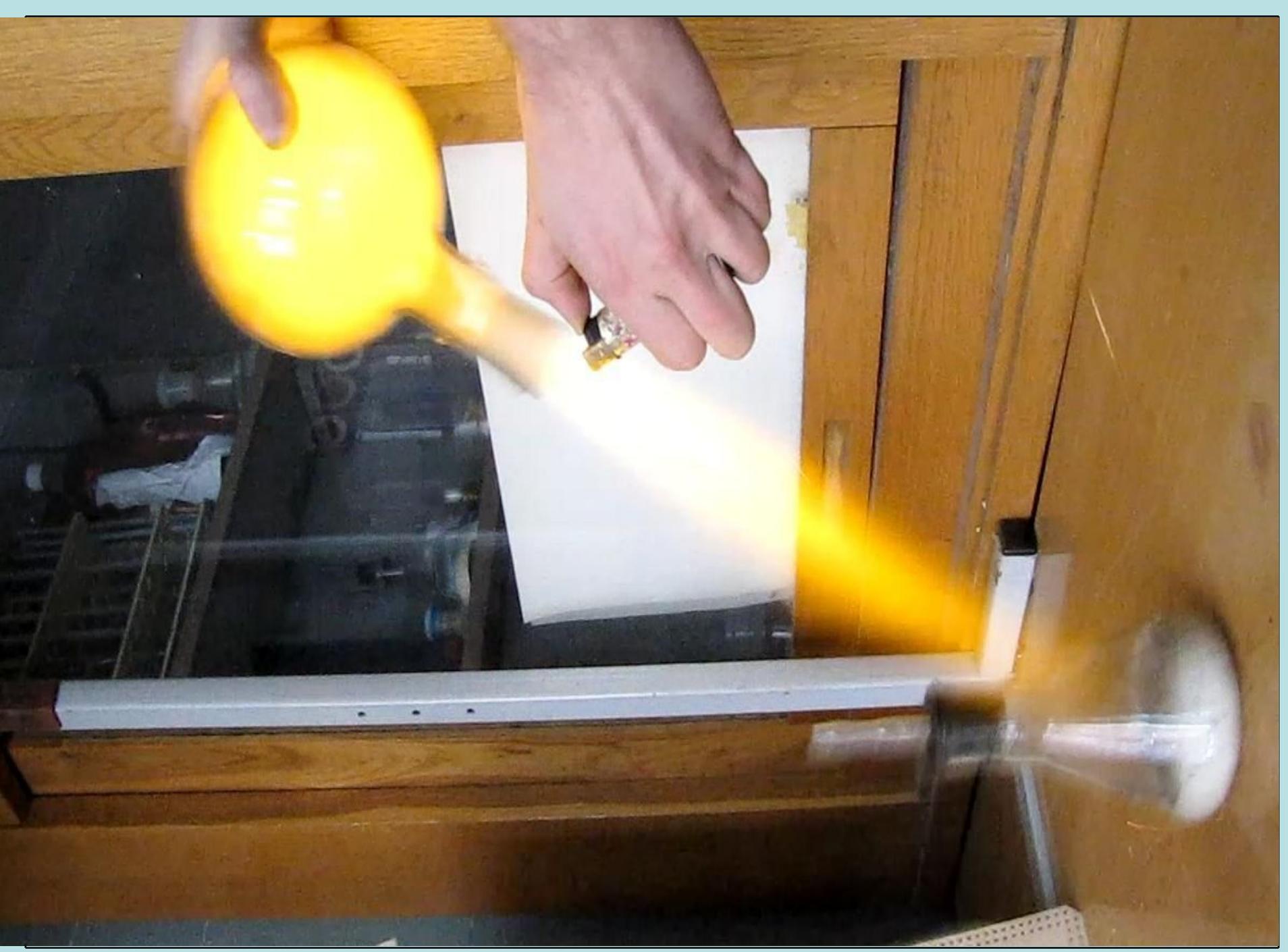
Важным свойством воды является ее способность разлагаться под действием ионизирующего излучения, главным образом у-лучей: «радиолиз». В наши дни в атомной промышленности получается огромное количество радиоактивных веществ, действие излучения которых на воду и водные растворы постоянно сопровождается химическим разложением — радиолизом воды (не путать с образованием радиоактивной воды)



молекулы H₂O при воздействии у-лучей превращаются в молекулярный ион воды со знаком плюс: у-лучи выбивают один электрон из электронной оболочки молекулы воды. Ион H₂O⁺, взаимодействуя с незаряженной молекулой H₂O, образует ион гидроксония H₃O⁺ и незаряженный радикал гидроксила OH[·]. Выделяющиеся при этом электроны тоже взаимодействуют с водой, давая гидроксильный ион и атом водорода.

- Горение - это химическая реакция окисления, сопровождающаяся выделением большого количества тепла и свечением.
- В зависимости от скорости протекания процесса, горение может происходить в форме собственно горения и взрыва.
- Взрыв - это частный случай горения, протекающего мгновенно с кратковременным выделением значительного количества тепла и света.

- Взрыв - это освобождение большого количества энергии в ограниченном объеме за короткий промежуток времени.
- Взрыв приводит к образованию сильно нагретого газа (плазмы) с очень высоким давлением, который при моментальном расширении оказывает ударное механическое воздействие (давление, разрушение) на окружающие тела.







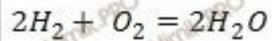


горение стандартного мазута



горение водно мазутной эмульсии,
калорийность 11250 ГК

- Рассчитайте **массу воды** (H_2O), образующейся при взрыве смеси водорода (H_2) массой 2 грамма и кислорода (O_2) массой 12 грамм.
- **Решение задачи**
- Перед решением задачи, напомним, что вещества вступают в реакцию в определенных стехиометрических отношениях. Если для реакции взяты вещества в отношениях, не соответствующих стехиометрическим, то одно из них окажется в избытке. Масса образовавшегося продукта определяется по массе исходного вещества, прореагировавшего полностью. Такие задачи относят к задачам на **избыток-недостаток**.
- Составим уравнение реакции образования воды:



- Из уравнения реакции следует, что **водород** (H_2) и кислород (O_2) взаимодействуют в молярном отношении 2 : 1.
- Найдем, какое из веществ, вступивших в реакцию, дано в избытке, а какое – в недостатке. Для этого найдем химическое количество веществ и сопоставим их с соотношением количеств этих веществ в уравнении реакции. Воспользуемся формулой, устанавливающей связь между химическим количеством вещества и массой:

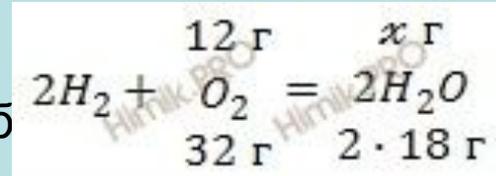
$$n = \frac{m}{M}$$

• Получаем:

$$n(H_2) = \frac{2}{2} = 1 \text{ (моль)}$$

$$n(O_2) = \frac{12}{32} = 0,375 \text{ (моль)}$$

- Следовательно, водород взят в избытке ($1 : 0,375 = 2,667 : 1$).
- Далее расчет проводим по кислороду (O_2) – веществу, взятому в недостатке.
- Рассчитаем молярные массы веществ, вступивших в реакцию:
- $M(H_2O) = 2 + 16 = 18$ (г/моль)
- $M(O_2) = 2 \cdot 16 = 32$ (г/моль)
- Согласно уравнению реакции найдем, какая **масса воды** об участии 12 грамм **кислорода** (O_2):
- при взаимодействии 12 г O_2 с H_2 образуется г H_2O
- при взаимодействии 32 г O_2 с H_2 образуется 36 x H_2O



$$\frac{12}{32} = \frac{x}{36}, x = \frac{12 \cdot 36}{32} = 13,5 \text{ (г)}.$$

- Откуда:
- Следовательно, *масса воды* (H_2O), образующейся при взрыве смеси водорода (H_2) и кислорода (O_2) равна 13,5 г