# 

Лекция. **Водород и кислород. Вода. Пероксид водорода.**

# Водород

Атом водорода – простейший объект химии. Строго говоря, его ион – протон – еще проще. Впервые описан в 1766 г. Кавендишем [1]. Название от греч. “hydro genes” – порождающий воду.

Радиус атома водорода примерно 0,5\*10-10 м, а его иона (протона) –

1,2\*10-15 м. Или же от 50 пм до 1,2\*10-3 пм или от 50 метров (диагональ СХА) до 1 мм.

Следующий 1s элемент – литий меняется только от 155 пм до 68 пм у Li+.

Такая разница в размерах атома и его катиона (5 порядков) уникальна. Благодаря малому размеру протона осуществляется обменная **водородная связь**, прежде всего между атомами кислорода, азота и фтора. Прочность водородных связей составляет 10-40 кДж/моль, что значительно меньше энергии разрыва большинства обычных связей (100-150 кДж/моль в органических молекулах), но больше средней кинетической энергии теплового движения при 370С (4 кДж/моль). В результате в живом организме водородные связи обратимо разрываются, обеспечивая протекание процессов жизнедеятельности.

Водород плавится при 14 К, кипит при 20,3 К (давление 1 атм), плотность жидкого водорода всего 71 г/л (в 14 раз легче воды).

В разреженной межзвездной среде обнаружены возбужденные атомы водорода с переходами вплоть до n 733 → 732 с длиной волны 18 м, что соответствует боровскому радиусу (r = n2 \*0,5\*10-10 м) порядка 0,1 мм (!) [2].

Самый распространенный элемент в космосе (88,6% атомов, 11,3% атомов приходится на гелий, и только 0,1% – атомы всех остальных элементов) [3].

4 H → 4He + 26,7 МэВ 1 эВ = 96,48 кДж/моль

Поскольку протоны имеют спин 1/2, существуют три варианта молекул водорода:

**ортоводород** о-Н2 с параллельными ядерными спинами, **параводород** п-Н2 с антипараллельными спинами и **нормальный** н-Н2 – смесь 75% орто-водорода и 25% пара-водорода. При превращении о-Н2 → п-Н2 выделяется 1418 Дж/моль.

## Свойства орто- и параводорода

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Водород | Ткрит., К | Ткип., К | Тплав., К | Плотн., г/л (20 К) |
| н-Н2 | 33,244 | 20,39 | 13,967 | 71,35 |
| п-Н2 | 32,994 | 20,26 | 13,813 | 71,08 |
| о-Н2 | 33,24 | 20,45 | 14,05 |  |

Так как атомная масса водорода – минимально возможная, его изотопы – дейтерий D (2H) и тритий T (3H) существенно отличаются от протия 1Н по физическим и химическим свойствам. Например, замена одного из водородов в органическом соединении на дейтерий заметно отражается на его **колебательном** (инфракрасном) спектре, что позволяет устанавливать структуру сложных молекул. Подобные замены (“метод меченых атомов”) используют также для установления механизмов сложных химических и биохимических процессов. Особенно чувствителенметод меченых атомов при использовании вместо протия радиоактивного трития (β-распад, период полураспада 12,5 лет).

## Свойства протия и дейтерия

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Водород | Ткип., К | Тплав., К | Плотн., г/л (20 К) |
| Н2 | 20,39 | 13,97 | 71,35 |
| D2 | 23,4 | 18,6 |  |

Основной метод **получения водорода** в промышленности – конверсия метана или гидратация угля при 800-11000С (катализатор):

CH4 + H2O = CO + 3 H2

«Водяной газ»: C + H2O = CO + H2 выше 10000С

Затем конверсия CO: CO + H2O = CO2 + H2 4000C, окислы кобальта

Суммарно: C + 2 H2O = CO2 + 2 H2

Другие источники водорода.

Коксовый газ: около 55% водорода, 25% метана, до 2% тяжелых углеводородов, 4-6% СО, 2% СО2, 10-12% азота.

Водород, как продукт горения:

Si + Ca(OH)2 + 2 NaOH = Na2SiO3 + CaO + 2 H2

На 1 кг пиротехнической смеси выделяется до 370 л водорода [4].

Водород в виде простого вещества **применяют** для производства аммиака и гидрирования (отверждения) растительных жиров, для восстановления из оксидов некоторых металлов (молибден, вольфрам), для получения гидридов (LiH, CaH2, LiAlH4).

Энтальпия реакции: H. + H. = H2 составляет -436 кДж/моль, поэтому атомарный водород используется для получения высокотемпературного восстановительного «пламени» («горелка Ленгмюра»). Струя водорода в электрической дуге атомизируется при 35000С на 30%, затем при рекомбинации атомов удается достичь 50000С. Сжиженный водород используется в качестве топлива в ракетах (см. кислород). Перспективное экологически чистое топливо для наземного транспорта; идут эксперименты по использованию металлгидридных аккумуляторов водорода. Например, сплав LaNi5 может поглотить в 1,5-2 раза больше водорода, чем его содержится в таком же объеме (как объем сплава) жидкого водорода.

# Кислород

Согласно общепринятым сейчас данным, кислород открыт в 1774 г. Дж. Пристли и независимо К.Шееле [5]. История открытия кислорода – хороший пример влияния парадигм на развитие науки (см. Дополнение 1).

По-видимому, на самом деле кислород был открыт гораздо раньше официальной даты. В 1620 г. любой желающий мог прокатиться по Темзе (в Темзе) на подводной лодке конструкции Корнелиуса ван Дреббеля [6]. Лодка двигалась под водой благодаря усилиям дюжины гребцов. По свидетельствам многочисленных очевидцев, изобретатель подводной лодки успешно решил проблему дыхания, “освежая” воздух в ней химическим способом. Роберт Бойль [7] писал в 1661 г. [8]: “... Кроме механической конструкции лодки, у изобретателя имелся химический раствор (liquor), который он считал главным секретом подводного плавания. И когда время отвремени он убеждался в том, что пригодная для дыхания часть воздуха уже израсходована и затрудняла дыхание находящихся в лодке людей, он мог, раскупорив наполненный этим раствором сосуд, быстро восполнить воздух таким содержанием жизненных частей, которые сделали бы его вновь пригодным для дыхания на достаточно длительное время”.

Здоровый человек в спокойном состоянии за сутки прокачивает через свои легкие около 7200 л воздуха, забирая безвозвратно 720 л кислорода. В закрытом помещении объемом 6 м3 человек может продержаться без вентиляции до 12 часов, а при физической работе 3-4 часа. Основная причина затруднения дыхания – не недостаток кислорода, а *накопление углекислого газа* с 0,3 до 2,5% [9, 10].

Долгое время основным методом получения кислорода был "бариевый" цикл (получение кислорода по методу Брина) [11]:

BaSO4 -t-→ BaO + SO3 ;

5000 C ->

BaO + 0,5 O2 ====== BaO2

<- 7000 C

Секретный раствор Дреббеля мог быть раствором пероксида водорода: BaO2 + H2SO4 = BaSO4 ↓ + H2O2

Получение кислорода в лаборатории:

2 KMnO4 = K2MnO4 + MnO2 + O2 при нагревании

Получение кислорода при горении пиросмеси: NaClO3 = NaCl + 1,5 O2 + 50,5 кДж

В смеси до 80% NaClO3 , до 10% железного порошка, 4% перекиси бария и стекловата.

Молекула кислорода *парамагнитна* (практически – бирадикал) [12], поэтому высока ее активность. Органические вещества на воздухе окисляются через стадию образования пероксидов.

Кислород плавится при 54,8 К, кипит при 90,2 К.

Аллотропная модификация элемента кислорода – вещество озон O3. Чрезвычайно важна биологическая *озоновая защита* Земли. На высоте 20-25 км устанавливается равновесие:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| УФ<280 нм |  | УФ 280-320нм |
| O2 ----> 2 O\* | O\* + O2 + M --> O3 | O3 -------> O2 + O |
|  | (M – N2 , Ar) |  |

В 1974 г обнаружено, что атомарный хлор, который образуется из фреонов на высоте больше 25 км, катализирует распад озона, как бы заменяя "озоновый" ультрафиолет. Этот УФ способен вызывать рак кожи (в США в год до 600 тыс. случаев). Запрет на фреоны в аэрозольных баллонах действует в США с 1978 г. С 1990 г. в список запрещенных веществ (в 92 странах) включены CH3CCl3 , CCl4 , хлорбромуглеводороды – их производство сворачивается к 2000 г [13].

## Горение водорода в кислороде

Реакция очень сложная (схема в лекции 3), поэтому до начала практического применения потребовалось длительное изучение.

21 июля 1969 г. первый землянин – Н.Армстронг прошелсяпо Луне. Ракетаноситель “Сатурн-5” (конструктор – Вернер фон Браун) состоит из трех ступеней. В первой керосин и кислород, во второй и третьей – жидкие водород и кислород. Всего 468 т жидких O2 и H2. Произведено 13 успешных запусков.

С апреля 1981 г. в США осуществляет полеты “Спейс шаттл”: 713 т жидких O2 и H2, а также два твердотопливных ускорителя по 590 т (суммарная масса твердого топлива 987 т). Первые 40 км подъем на ТТУ, от 40 до 113 км работают двигатели на водороде и кислороде.

15 мая 1987 г. первый старт “Энергии”, 15 ноября 1988 г. первый и единственный полет “Бурана”. Стартовая масса 2400 т., масса топлива (керосина в боковых отсеках, жидких O2 и H2) 2000 т. Мощность двигателей 125000 МВт, полезный груз 105 т [14].

**Не всегда** горение было управляемым и удачным.

В 1936 г. был построен самый большой в мире водородный дирижабль LZ-129 “Гинденбург”. Объем 200000 м3, длина около 250 м, диаметр 41,2 м. Скорость 135 км/час благодаря 4 двигателям по 1100 л.с., полезная нагрузка 88 т. Дирижабль совершил 37 рейсов через Атлантику и перевез более 3 тыс. пассажиров.

6 мая 1937 г. при причаливании в США дирижабль взорвался и сгорел. Одна из возможных причин – диверсия [15].

28 января 1986 г. на 74-й секунде полета взорвался “Челленджер” с семью космонавтами – 25-й рейс системы “Шаттл”. Причина – дефект твердотопливного ускорителя.

## Топливные элементы

Технически важный вариант этой реакции горения – разделение процесса на два: электроокисление водорода (анод): 2 H2 + 4 OH– - 4 e– = 4 H2O электровосстановление кислорода (катод): O2 + 2 H2O + 4 e– = 4 OH–

Система, в которой осуществляется такое “горение” – **топливный элемент**. КПД гораздо выше, чем у тепловых электростанций, поскольку отсутствует специальная стадия генерации теплоты. Максимальный КПД = ∆G/∆H; для горения водорода получается 94%.

Эффект известен с 1839 г., но первые практически работающие ТЭ реализованы в конце XX века в космосе (“Джемини”,“Аполлон”, “Шаттл” – США, “Буран” – СССР)

[16].

## Перспективы топливных элементов [17]

Представитель фирмы Ballard Power Systems, выступая на научной конференции в Вашингтоне, подчеркнул, что коммерчески оправданным двигатель на топливных элементах станет, когда он будет отвечать четырем основным критериям: снижению стоимости вырабатываемой энергии, повышению долговечности, уменьшению размеров установки и возможности быстрого запуска в холодную погоду. Стоимость одного киловатта энергии, выработанного установкой на топливных элементах, должна снизиться до 30 долларов США. Для сравнения, в 2004 году аналогичный показатель составлял 103 долларов, а в 2005 ожидается на уровне 80 долларов. Для достижения данной цены необходимо выпускать не менее 500 тысяч двигателей в год. Европейские ученые более осторожны в прогнозах и считают, что коммерческое использование топливных водородных элементов в автопромышленности начнется не ранее 2020 года.

Раздельное “горение” протекает и **в живом организме**.

Атомы водорода, отщепленные от субстратов дегидрогеназами, в митохондриях передают свои электроны кислороду, восстанавливая его до воды: O2 + 4H+ + 4 e– = 2 H2O

Вредный побочный процесс – неполное окисление до пероксида водорода:

O2 + 2H+ + 2 e– = H2O2

## Вода

Благодаря водородным связям между молекулами вода обладает рядом уникальных свойств. Плотность льда на 9% меньше, чем у воды – 0,917 г/см3, что обусловлено его “рыхлой” кристаллической структурой, стабилизированной водородными связями. Это свойство льда предохраняет водоемы от промерзания. Теплота плавления льда 6 кДж/моль, теплота испарения воды 44 кДж/моль. В талой воде частично сохраняются фрагменты структуры льда. У жидкой воды зависимость теплоемкости от температуры имеет минимум при 370С, что соответствует температуре человеческого тела. Это способствует наиболее эффективному протеканию биохимических реакций в организме человека.

Жидкая вода отличается также высоким коэффициентом поверхностного натяжения на границе с воздухом – 72 мН/м при 298 К (у этанола 22 , у гептана 21, у глицерина 59мН/м).

В организме взрослого человека содержится 65-67% воды.

## Пероксид водорода

Впервые вещество получил Тенар [18] в виде раствора в 1818 г., в чистом виде в 1820 г. при реакции пероксида бария с серной кислотой (см. выше).

Неустойчивое соединение:

2 H2O2 = 2 H2O + O2 ∆Н = -99 кДж/моль

Традиционно секретное вещество, поскольку в концентрированном виде используется как однокомпонентное ракетное топливо. С 1934 г. было перспективным топливом для турбин подводных лодок и источником кислорода. “Военные” названия: “аурол”, “оксилин”, “топливо Т” [19].

Получить пероксид водорода можно из пероксида бария.