

6. 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.

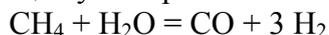
Радиус атома водорода примерно $0,5 \cdot 10^{-10}$ м, а его иона (протона) – $1,2 \cdot 10^{-15}$ м.

Такая разница в размерах атома и его катиона (5 порядков) уникальна. Благодаря малому размеру протона осуществляется обменная **водородная связь**, прежде всего с 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 37°C (4 кДж/моль). В результате в живом организме водородные связи обратимо разрываются, обеспечивая протекание процессов жизнедеятельности.

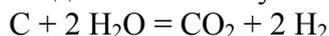
Водород плавится при 14 К, кипит при 20,3 К (давление 1 атм), плотность жидкого водорода всего 71 г/л (в 14 раз легче воды).

Так как атомная масса водорода – минимально возможная, его изотопы – дейтерий D (^2H) и тритий T (^3H) существенно отличаются от протия ^1H 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 чувствителен метод меченых атомов при использовании вместо протия радиоактивного трития (β -распад, период полураспада 12,5 лет).

Основной метод **получения водорода** в промышленности – конверсия метана или гидратация угля при $800\text{-}1100^{\circ}\text{C}$ (катализатор):



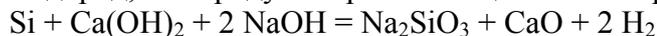
«Водяной газ» получают из угля и воды при высокой температуре:



Другие источники водорода.

Коксовый газ: около 55% водорода, 25% метана, до 2% тяжелых углеводородов, 4-6% CO, 2% CO₂, 10-12% азота.

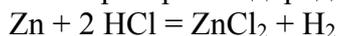
Водород, как продукт горения специальной пиротехнической смеси:



На 1 кг пиротехнической смеси выделяется до 370 л водорода.

А.Лавуазье получал водород около 1792 г, пропуская пары воды через раскаленный мушкетный ствол: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{H}_2$

В лаборатории водород обычно получают при реакции цинка с соляной кислотой:

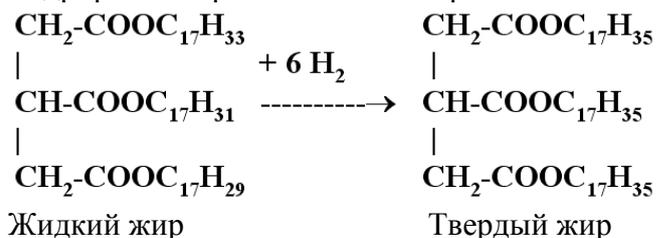


Водород в виде простого вещества **применяют** для производства аммиака и гидрирования (отверждения) растительных жиров, для восстановления из оксидов некоторых металлов (молибден, вольфрам), для получения гидридов (LiH, CaH₂, LiAlH₄).

Синтез аммиака: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 = 2 \text{NH}_3$

¹. Водород открыл Генри **Кавендиш** (1731-1810) – английский физик и химик. Впервые наблюдал выделение водорода в 1766 г., получил при сгорании водорода воду в 1781 г. Кавендиш считал водород чистым флогистонем.

Гидрирование растительных жиров:



Восстановление оксида вольфрама до металла: $\text{WO}_3 + 3 \text{H}_2 = \text{W} + 3 \text{H}_2\text{O}$

Получение гидроксида лития: $2 \text{Li} + \text{H}_2 = 2 \text{LiH}$

Сжиженный водород используется в качестве топлива в ракетах.

Одним из перспективных направлений мировой экологичной энергетики считается использование запасенного водорода в качестве универсального топлива. Водород предполагается производить в основном электролизом воды за счет возобновляемых источников энергии. Затем водород можно использовать как топливо на транспорте и для производства электроэнергии в топливных элементах.

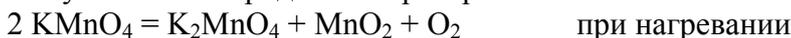
7. Кислород

Согласно общепринятым сейчас данным, кислород открыт в 1774 г. Дж. Пристли и независимо К.Шееле [2].

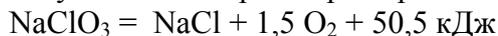
Здоровый человек в спокойном состоянии за сутки прокачивает через свои легкие около 7200 л воздуха, забирая безвозвратно 720 л кислорода. В закрытом помещении объемом 6 м³ человек может продержаться без вентиляции до 12 часов, а при физической работе 3-4 часа. Основная причина затруднения дыхания – не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

В промышленности практически весь **кислород получают** из воздуха – сжижением и отгонкой азота и других газов.

Получение кислорода в лаборатории:



Получение кислорода при горении пирометрии:



В смеси до 80% NaClO_3 , до 10% железного порошка, 4% перекиси бария и стекловата.

Аллотропная модификация элемента кислорода – вещество озон O_3 . Чрезвычайно важна биологическая *озоновая защита* Земли. На высоте 20-25 км (в средних широтах) устанавливается равновесие:

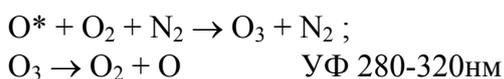


². Джозеф **Пристли** (Пристлей) (1733-1804), англ. химик и философ, открыл и изучил ряд газов: CO_2 , HCl , N_2O , NH_3 , SO_2 , CO .

Карл Вильгельм **Шееле** (1742-1786), шведский химик, открыл и изучил ряд газов (Cl_2 , AsH_3 , H_2S), металлов (Mn , Mo , W) и органических веществ.

³. Скруцкий В.А. Ты – мое дыхание “Химия и жизнь – XXI век”, № 2, 1997, с.42-45

⁴. По данным М.Метелева и В.В.Загорского, в замкнутом объеме для дыхания мышей более важно удаление углекислого газа, а не уменьшение содержания кислорода в воздухе. Морозова Н.И., Загорский В.В. Мыши в колбе (Кислород Дребеля. Влияние недостатка кислорода и избытка углекислого газа на дыхание животных) Потенциал. Химия. Биология. Медицина. (Журнал для старшеклассников и учителей) 2011, № 10 (октябрь), стр. 67-70



От коротковолнового («жесткого») ультрафиолета защищает кислород, но в диапазоне 280-320 нм ультрафиолетовое излучение поглощает только озон.

Весь озон атмосферы образовал бы при давлении 1 атм слой толщиной около 3 мм, но этого достаточно для защиты биологических объектов.

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. Запрет на фреоны в аэрозольных баллонах действует в США с 1978 г. Однако следует учитывать, что молекулярная масса фреонов велика. Моль популярного фреона-12 CF_2Cl_2 имеет массу 121 г, что в 4 раза больше средней молярной массы воздуха. Поэтому выпущенный из баллончика фреон-12 вряд ли устремится вверх, к озоновому слою.

При горении водорода в кислороде образуется вода и выделяется много энергии:
 $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_{298}^0 = -241,8 \text{ кДж/моль}$

Механизм этой реакции очень сложен, состоит не менее чем из 13 стадий. Изучение этого механизма позволило создать мощные ракеты-носители на водородно-кислородном топливе.

8. Вода

Благодаря водородным связям между молекулами вода обладает рядом уникальных свойств. Плотность льда на 9% меньше, чем у воды – $0,917 \text{ г/см}^3$, 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 37°C , 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 59 мН/м).

В организме взрослого человека содержится 65-67% воды.

В то же время уникальность воды не следует преувеличивать. Полезно сравнить воду с остальными гидридами элементов 2-го периода, у которых развиты водородные связи (аммиак и фтороводород). У двух последних соединений тоже наблюдается резкая аномалия свойств в ряду гидридов элементов соответствующих подгрупп. Теплоемкость жидкого аммиака тоже выше, чем твердого и газообразного ^[5]. Кстати, вода – не единственный объект с увеличением плотности при плавлении; аналогично ведут себя, например, многие полупроводники ^[6] и металлический плутоний ^[7], несмотря на очевидное отсутствие у них водородных связей.

⁵ Физика: Вода

http://www.history.ru/index.php?option=com_ewriting&Itemid=0&func=chapterinfo&chapter=31893&story=2276

⁶ Справочные данные для материаловедца Таблица 1 - Параметры основных полупроводников
http://alwd.narod.ru/st_data.htm

⁷ Надыкто Б.А. Электронные фазы твердых тел Рос.хим.ж. (Ж. Рос.хим. об-ва им Д.И.Менделеева), 2001, т. XLV, № 5-6 www.chem.msu.su/rus/jvho/2001-5-6/7.pdf

Пероксид водорода

Впервые вещество получил Тенар [⁸] в виде раствора в 1818 г., в чистом виде в 1820 г. Пероксид водорода – неустойчивое соединение с высокой энтальпией распада:



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” [⁹].

В медицинских целях как антисептик используется 3%-ная перекись водорода. При концентрации пероксида 20% и более едкий раствор быстро сжигает кожу рук.

⁸. Луи Жак **Тенар** (1777-1857), франц. химик, работал с Ж.Гей-Люссаком (открыли бор, выделили в чистом виде ряд элементов).

⁹. Шапиро Л.С. Совершенно секретно... Перекись водорода. Интернет: <http://www.submarina.ru/intro.php?17>