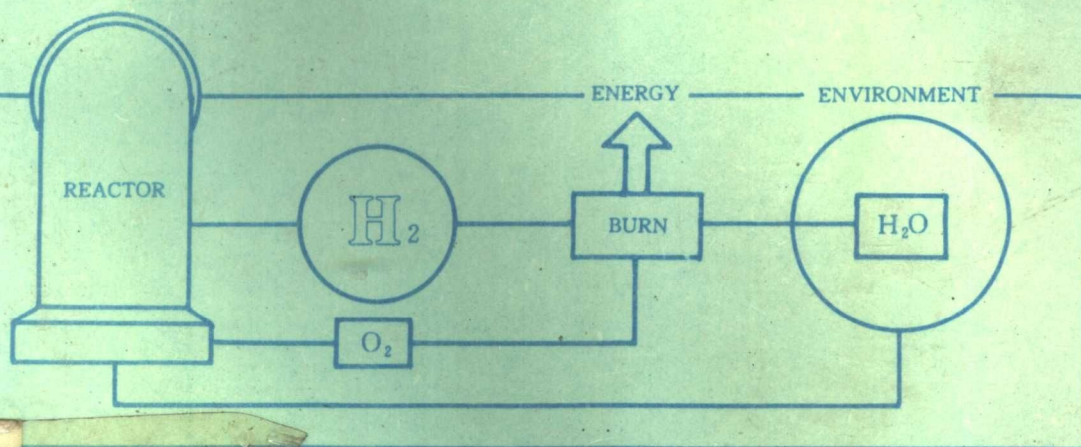


刘期崇 夏丕通 译

氢手册

氢的性质、制取、贮存、运输和应用

(苏) Д. Ю. 高布尔格 B. П. 谢米诺夫 著
H. Ф. 杜博夫金 Л. Н. 施苗诺娃



成都科技大学出版社

氢 手 册

氢的性质、制取、储存、运输和应用

(苏) Д. Ю. 高布尔格 В. П. 谢米诺夫 著
Н. Ф. 杜博夫金 Л. Н. 施笛诺娃

刘期崇 夏丕通 译

成都科技大学出版社

(川)新登字 015 号

责任编辑: 陈正权

刘期学

封面设计: 刘期崇

Водород. Свойства, получение, хранение, транспортиро-
B624 вание, применение: Справ. изд./Д. Ю. Гамбург, В. П. Се-
менов, Н. Ф. Дубовкин, Л. Н. Смирнова; Под ред.
Д. Ю. Гамбурга, Н. Ф. Дубовкина. — М.: Химия, 1989. —
672 с.: ил.

ISBN 5-7245-0034-5

氢 手 册

氢的性质、制取、贮存、运输和应用

(苏) Д. Ю. 高布尔格 Н. Ф. 杜博夫金 著
Л. Н. 斯笛诺娃 В. П. 谢米诺夫
刘期崇 夏丕通 译

成都科技大学出版社出版发行

四川省新华书店经销

华西医科大学印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 29.625

1995年11月第1版 1995年11月第1次印刷

印数: 1—200 字数: 752千字

ISBN 7-5616-3170-7/TQ·80

定价: 45.00元

译 序

当今世界上,作为第一能量载体的石油、天然气、煤的储量是有限的,而且不能再生。经过多年的开采利用,储量越来越少。估计世界上的石油、天然气还可以开采 50—100 年,而煤也只能开采 300—400 年。世界燃料资源正走向衰竭。所以人们在努力寻找第二能量载体。氢便是万能的第二能量载体。氢的燃烧热值比有机燃料约大二倍,且燃烧产物不污染环境。这是优于其他燃料的一大特点。制氢的主要原料是水,水取之不尽,用之不竭。目前,世界上普遍地用电解水制氢。另外,正在研究热化学法分解水制氢;热电化学法和光电化学法分解水制氢已获得很大成效。氢将成为代替煤、石油和天然气,作为第二能量载体,具有广阔的前景。

氢气和液氢广泛用于化学工业、冶金工业、电子工业、交通运输和航空航天事业。液氢作为火箭燃料广泛用于军事和宇宙飞行。总之,氢广泛用于国民经济的各个部门和日常生活。

感谢原苏联化学博士 Д. Ю. Гамбург 和 Н. Ф. Дубовкин 等编著了这本氢手册。手册介绍了氢的物理化学性质、热物理性质、热工性质,还有光学、电学、磁学等性质;氢的制取方法;氢的贮存、运输和应用技术、安全技术等问题,内容十分丰富。译者将本手册介绍给我国读者,以期对制造和使用氢的各个部门的工程技术人员有所帮助。

尽管译者用尽全力翻译,但由于自己水平有限,缺点和错误难免,敬请读者批评指正。

本手册共 11 章。1 至 6 章由成都科技大学刘期崇翻译,7 至 11 章由化工部西南化工研究院夏丕通翻译,并做了交互校译。

译者 1994 年 2 月

内容简介

本手册介绍了氢和氢化物的物理化学性质、声学性质、光学性质、电性质和磁性质,氢的热工性质、热力学性质和热工状态方程;氢的自动着火和爆炸特性,氢火焰的辐射特性、扩展浓度界限和正常扩展速度;现代的制氢方法,包括从含氢混合物中提取氢,电解水和海水制氢,利用燃料电池电解水和结合固体燃料气化时电解水制氢,烃类转化、炼焦和焦炭熔化氧化制氢,煤的等离子体蒸汽-氧气气化制氢,热法和热磁法制氢,光催化分解水、生物光离解法、电化学光离解法制氢;热化学法制氢,射解法、热电化学和热光化学法制氢,利用原子能制氢,以及制氢过程的效率和烟分析。氢的贮存和运输,氢化物贮存、低温吸附和微囊贮存等。氢与贮存设备的相容性。氢的水、陆和管道输送。氢在石油化学工业、冶金工业、农业和交通、航空、航天等部门的应用。用氢输送能量、贮存电能等。各种制氢工艺的能耗及技术经济评价。氢的生产、贮存、运输和使用的安全技术。

手册对氢的每一个问题,除文字说明外,还有相应的图表及其出处,便于使用和查阅有关文献资料,是科学研究、设计、工业生产、交通运输、航空航天、核能部门的一本好书。

中译本序

这本手册与文献中各类著名手册如热工手册、热物理手册、化学手册和化学工艺手册,以及热力学和其他手册都有明显的区别。

首先,这本手册只讲一种化学元素氢。

其次,这本手册不仅列出了关于氢的众多的物理化学数据,而且还报导了氢工艺的总构思及其在未来动力工程中的地位。

第三,手册力求证明氢和氢工艺是唯一没有废物的工艺、不污染环境的工艺。采用这一工艺和动力工程之后,可以将氢以水的形式返还到自然界的物质循环中。因此,我们使用任何数量的氢将不会造成氢资源的衰竭或在环境空间耗散的危险。但是在以有机燃料甚至以原子能为基础的工艺和动力工程中,这种危险将会出现。

我们过去、现在和将来,将永远生存在氢-氦宇宙空间,任何时候人类不要担忧地球上氢资源的衰竭或甚至减少的危险。氢资源不会耗尽,使用氢的时间和数量都没有限制。就此说来,氢工艺和氢动力工程将是人类社会使用能源的全然发展的方向。像我们所说的一样,最近十年中氢的生产将主要利用有机燃料(煤、石油、天然气、泥炭、页岩)和水作为原料和燃料。之后,我们将进入原子能和太阳能(光解槽、热聚光镜)制氢的时代,最后将进入利用热核合成能制氢的时代。因而,氢工艺和氢动力工程本身具有无限发展的可能。同样,氢工艺及其动力工程的应用也具有无限的可能性。首先是氢在工业中的应用(合成氢等);其次是氢广泛用于交通运输(汽车、航空和火箭发动机的燃料);最后,是将氢从与碳结合的能量死胡同里释放出来而予以利用,这一时期即将来临。在长远规划中,当有大量而廉价的氢资源时,CO₂可能成为有机合成工业的主要原料。显然,此时无论是通常的化学过程和催化过程,还是光催化和生物化学方法,包括人造“光合成系统”都能得到应用。这里,像制氢方法一样,所有阶段的科学创造将是无限广阔的。

提请中国读者注意,这本氢手册是我们在世界文献资料中第一次尝试编辑出版的,我们很清楚地意识到手册还不够全面和尽善尽美,敬请中国读者事先原谅。但是,我们真诚希望,这本手册将是有益的,并成为进一步改进和充实完善的基础。

手册编辑的全体人员非常荣幸的是,他们的著作翻译成中文——伟大人民和伟大国家的文字。我们向中国读者表示感谢,并希望对这本手册提出自己宝贵的意见,以便在今后的再版中增补和改正。

Авторский коллектив

1995年9月于莫斯科

目 录

1. 不同物态的氢和金属氢化物的物理化学性质.....	1
1.1 氢的物理化学性质的一般知识	1
1.2 正氢和仲氢	8
1.3 氢溶液的相平衡.....	12
1.4 雪状氢.....	20
1.5 固态氢.....	20
1.6 原子氢.....	31
1.7 金属氢化物.....	35
1.8 液氢的制取.....	40
1.9 工业用氢标准.....	45
2. 氢的热物理性质、声学性质、光学性质、电性质和磁性质.....	46
2.1 饱和蒸汽压和相转变温度.....	46
2.2 密度、比容和摩尔体积	49
2.3 热系数.....	61
2.4 表面张力.....	80
2.5 声学性质.....	81
2.6 光学、电学和磁学性质	92
3. 氢的扩散、粘度和导热系数.....	98
3.1 扩散.....	98
3.1.1 液氢中的扩散.....	98
3.1.2 氢气的扩散	101
3.2 粘度	105
3.2.1 液氢的粘度	105
3.2.2 氢气的粘度	113
3.2.3 混合物的粘度	115
3.3 导热系数	121
3.3.1 液氢的导热系数	121
3.3.2 氢气的导热系数	122
3.3.3 混合物的导热系数	129
4. 氢的热工性质和热力学性质.....	133
4.1 键能、离解能和生成热.....	133
4.2 蒸发热和转化热	136
4.3 燃烧热、热值.....	139

4.4	热工状态方程	140
4.5	热容	142
4.6	焓、冷容量	156
4.7	熵	163
5.	氢的着火、燃烧和爆炸	177
5.1	化学平衡常数	177
5.2	燃烧产物的组成和温度	177
5.3	火焰的辐射能力	183
5.4	火焰的正常扩展速度	183
5.5	爆炸特性	188
5.6	火焰扩展的浓度界限	189
5.7	燃料混合物的着火条件	193
5.8	自动着火	196
6.	制氢的现代方法	199
6.1	从含氢混合物中提取氢的物理方法	199
6.2	电解水制氢	200
6.2.1	电解水制氢过程的一些理论基础	201
6.2.2	电解水制氢的新的可能性	208
6.2.3	利用燃料电池电解水	211
6.2.4	电解海水	212
6.2.5	与固体燃料气化相结合的电解水制氢	213
6.3	烃类部分氧化、蒸气转化和一氧化碳变换制氢	215
6.3.1	以烃类部份氧化为基础的过程	215
6.3.2	甲烷和液烃的蒸汽催化转化过程	218
6.3.3	一氧化碳蒸汽变换过程	220
6.4	加工煤和焦炭制氢	222
6.4.1	炼焦和熔融物中的焦炭氧化	222
6.4.2	焦炭和煤的蒸汽气化,蒸汽空气和蒸汽氧气混合物气化	222
6.4.3	固体燃料气化的现代工业方法	223
6.4.4	固体燃料气化的现代工业实验方法	225
6.4.5	煤的等离子体蒸汽-氧气气化	226
6.5	热法和热磁法制氢	227
6.5.1	热法	227
6.5.2	热磁法	229
6.6	光离解法制氢	220
6.6.1	光催化分解水	230
6.6.2	电化学光离解制氢	231
6.6.3	生物光离解法制氢	234
6.6.4	高温核等离子体中直接光分解水蒸汽	237
	参考文献	239

7. 利用原子能的制氢方法	239
7.1 热化学法制氢	239
7.1.1 研究状况概述	239
7.1.2 铁—氧化物和碳—氧化物系统	244
7.1.3 卤化物系统	245
7.1.4 以金属、金属氧化物及其盐类为基础的系统	262
7.1.5 以硫及其化合物为基础的热化学系统	268
7.1.6 硒系统	276
7.1.7 以非金属和水为基础的系统	276
7.1.8 以有机化合物为基础的系统	277
7.1.9 用沸石催化热化学分解水	278
7.1.10 热化学方法的特点和发展前途	278
7.1.11 热化学循环中热力学损失的焓分析	282
7.2 射解制氢	283
7.2.1 射解 CO_2 随后 CO 变换	284
7.2.2 利用热核反应堆和激光射解水	284
7.3 联合法制氢	285
7.3.1 热电化学循环	285
7.3.2 热光化学循环	288
7.3.3 等离子体化学法、超高频和高频放电制氢	291
7.3.4 用太阳能由水制氢的间接方法	292
7.4 利用原子能制氢和制取其他第二能量载体	293
7.4.1 原子能-氢联合体	294
7.4.2 煤和页岩的气化	298
7.4.3 利用原子反应堆的热冶金	303
7.5 制氢过程的能量效率	305
8. 氢的贮存、运输条件和方法	311
8.1 氢气的贮存	311
8.2 氢气的运输	314
8.2.1 汽车运输、铁路运输和水路运输	314
8.2.2 管道输送	314
8.3 液氢的贮存	321
8.4 液氢运输要求的条件和方法	324
8.5 化学上非游离状态氢的贮存和运输	326
8.6 贮存氢的氢化物体系	327
8.6.1 氢化物贮存体系的一般特点	327
8.6.2 金属氢化物和金属互化物的氢化物	331
8.7 低温吸附贮存氢	336
8.8 微囊及包裹贮存氢	336
8.9 热化学贮存体系和用氢输送热能	337

8.10	各种贮存氢方法的技术经济评价	338
8.11	氢与结构材料和密封材料的相容性	341
8.12	低温贮槽和输送管道的绝热方法和材料	345
8.13	氢气的纯度	347
9.	使用氢的主要部门	349
9.1	生产和使用氢的一般知识	349
9.2	氢在化学工业、石油化学工业和冶金工业中的应用	357
9.2.1	氨、甲醇和烃类的合成,羰基合成,油脂加氢	358
9.2.2	石油加工、石油产品加氢净化和异氰酸酯的生产	358
9.2.3	冶金和等离子体化学用氢	360
9.3	汽车运输使用氢气和液氢	362
9.3.1	汽车运输使用氢气和液氢	363
9.3.2	氢燃料电池用于汽车运输	368
9.3.3	氢化物燃料用于汽车运输	369
9.4	航空用氢	372
9.4.1	对航空氢燃料的要求及其优缺点	372
9.4.2	氢作为超音速航空的燃料	374
9.4.3	氢作为亚音速航空的燃料	376
9.4.4	航空用氢燃料的生态问题	376
9.4.5	航空技术使用氢燃料的技术经济预测	377
9.5	氢作为火箭燃料	379
9.5.1	氢作为火箭发动机的液体燃料	379
9.5.2	原子氢作为火箭燃料	380
9.6	工程上使用氢的某些传统的和有前途的领域	381
9.6.1	用氢制取食用蛋白	381
9.6.2	用氢进行焊接和切割金属	381
9.6.3	氢用于独立能源	382
9.6.4	氢用于发电站和原子动力系统	386
9.6.5	氢用作保护气体和冷冻剂	386
9.6.6	用氢传输能量	387
9.6.7	科学研究中用氢	388
9.6.8	农业用氢	388
9.6.9	公共事业用氢	388
9.7	氢化物中氢的应用领域	389
9.7.1	用氢化物作为热力泵和热吸附压缩机	389
9.7.2	利用氢化物贮存电能	390
9.7.3	用金属氢化物制取氨	390
10.	制氢工艺的能量和技术经济前景	391
10.1	第一能量的成本	391
10.2	由烃类制氢的经济评价	393

10.3	原子能-氢联合体制氢和工艺气体的经济问题	400
10.3.1	利用原子反应堆的热加工有机燃料	400
10.3.2	利用原子反应堆的热能热化学分解水	403
10.3.3	热化学和电化学过程中利用原子能	405
10.3.4	利用原子能制取液氢作为航空燃料	406
10.3.5	利用原子能制取合成有机燃料	406
10.4	利用原子能电化学制氢的经济问题	407
10.5	制氢和制合成燃料的经济预测	410
10.6	氢工艺的某些新的经济问题	416
10.7	氢工艺的一些问题和前景	420
11.	氢的生产、贮存、运输和使用的安全技术	423
11.1	氢的着火和爆炸危险性的一般知识	423
11.2	氢对人体和环境的毒性和生理作用	424
11.3	氢的特性决定了它的失火和爆炸危险	424
11.4	氢爆炸的危险性	427
11.5	与静电蓄积有关的危险性	428
11.6	贮存氢时的失火和爆炸危险	429
11.7	液氢盛入容器时的安全条件	432
11.8	氢运输时的失火和爆炸危险性	432
11.9	氢作为运输设备燃料时的安全条件	433
11.10	氢用于日常生活的安全条件	435
11.11	生产氢的一般安全措施	435
11.12	对生产厂房的要求	436
11.13	保证安全技术的技术经济观点	437
	参考文献	439

1. 不同物态的氢和金属氢化物的物理化学性质

1.1 氢的物理化学性质的一般知识

氢原子是由一个质子和相距 $10^{-8}\text{cm}(1\text{\AA})$ 的围绕它运动的一个电子组成。氢分子可能有六种同位素变体： H_2 、 HD 、 D_2 、 DT 、 HT 和 T_2 ，后三种分子不稳定。

天然氢由两种稳定的同位素组成：轻氢即氕(${}^1\text{H}$)和重氢即氘(记作 ${}^2\text{H}$ 或 D)。氕是天然氢中原子的主要质量，约占 99.984%，而氘约为 0.0156% (原子)。超重氢即氚(${}^3\text{H}$ 或 T)为放射性同位素，具有弱的 β -射线，半衰期 $T_{1/2}=12.262$ 年。天然氢中这三种同位素的含量，按质量计为氕：氘：氚=1：6.8 $\times 10^{-3}$ ：1 $\times 10^{-18}$ 。因为同位素质量相对差别大，所以它们的物理性质和反应动力学性质有明显差别。氢和它的同位素的某些特性列于表 1.1—1.3。

根据氢的化学结构，在其他化学元素中氢占有特殊的位置：带正电的核和第一主量子壳层有一个价电子。因为这个量子壳层 S 能级上应有两个电子，所以氢原子可以与相同的原子形成共价键。氢的这种键很稳定(参见表 1.3)，这是造成氢的反应能力低的部分原因。 H_2 、 HD 、 HT 、 D_2 、 DT 和 T_2 分子中，分子间的范德华力很弱。

表 1.1 电子、质子、中子和氘(原子核)的质量和电荷

粒子名称	符号	电荷	质量
电子	e	1	0.000549
质子	${}^1\text{H}^+$ 或 p	1	1.0075973
中子	n	0	1.0089899
氘核	D 或 d	1	2.014196

表 1.2 氢的同位素的质量、收集率和质量亏损[61,750]

同位素	符号	中子数	质量	收集率 ¹⁾ , 10 ⁴	质量亏损 ²⁾		半衰期,年	离解能,keV
					TEM	10 ⁶ kJ/原子		
氢(氕)	${}^1\text{H}$	0	1.008146	81.46	—	—	—	—
氘	${}^2\text{H}$, ${}^2\text{D}$	1	2.014744	73.42	2.391	215.08	—	—
氚	${}^3\text{H}$, ${}^3\text{T}$	2	3.01700	56.67	9.13	821	12.262	18

(1) 原子的质量 M 和它的质量数 A 之差与质量数 A 之比,即 $(M-A)/A$ 叫做收集率。质量数的定义为构成核的质子和中子的粒子总数。

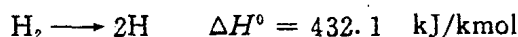
(2) 原子核的质量与构成核的质子和中子总质量之差叫做原子核的质量亏损。由质子和中子组成的氘核的质量亏损等于 $1.007597+1.008990-2.014196=0.002391$ 个质量单位,或者 2.391TEM。

表 1.3 氘和氚的某些物理常数[87,88]

常数	氘	氚	常数	氘	氚
分子量	4.029	6.203	临界温度, K	38.36	40.56
温度, K			临界压力, MPa	1.63	1.81
沸点	23.56	25.06	熔化热, kJ/kg	49.19	
熔点	18.56				

氢的三种物态都由氢分子组成。氢是非极性分子, 气态氢是最轻的气体, 液态($T < 33\text{K}$ 时)和固态($T < 13\text{K}$ 时)是最轻的液体和晶体。

化学反应中, 氢可表现为还原剂, 但较少表现为氧化剂, 在氧化还原序列中氢处在中间位置。进行反应时, 惰性极强的氢分子必须离解, 因而要消耗极大的能量:



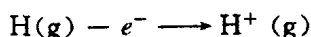
离解作用可能按三种机理进行:

- (1) 当生成氢基即原子氢时, 为均匀离解。
- (2) 依靠结合一个电子形成 H^- 离子。这仅可能与强电子供给体反应时才能发生, 例如与碱金属反应。由氢分子生成 H^- 是吸热反应过程:



离子型氢化物可归属于盐类化合物, 即属于盐型氢化物(例如碱金属的氢化物)。若金属中心原子不明显地表现出正电性, 那末金属—氢键具有共价成份。

- (3) 失去电子生成 H^+ 离子(质子)



已知类氢原子即电子偶素, 是由正电子和电子生成的。它比氢轻, 质量为氢的 $1/1000$, 其寿命为十亿分之一秒。研究电子偶素反应能够揭示质量对元素化学性质的影响[89]。

氢 氢的天然混合物的相对原子质量为 1.00797(按照 $^{12}\text{C} = 12.00000$ 的标度), 原子序数为 1, 化合价为 1。

与所有其他物质比较, 除氦外, 氢的特点是其分子之间的作用力最小。在常温常压下, 氢的性质接近于理想气体并很好地服从状态方程 $PV = nRT$ 。

常温下, 氢分子由两个原子组成(分子式为 H_2), 高温下(2500-5000K)生成原子氢, 而温度达 100000K 左右时, 氢明显地离解成质子和电子。原子氢和分子氢的某些常数和特性列于表 1.2-1.7。

氢分子中, 原子以牢固的共价键相结合, 一个 $\text{H}-\text{H}$ 键断裂的能量等于 4.4776 电子伏特(1 电子伏特 $= 1.60210 \times 10^{-19}\text{J}$), 或 430.95 kJ/kmol; 氢分子的电离能为 1490 J/mol, 对电子的亲合能为 71 kJ/kmol, 核间距为 $1.06 \times 10^{-10}\text{m}$ 。

氢分子中原子彼此间相对振动的基本频率为 $1.32 \times 10^{14}\text{Hz}$, 并且这种振动是不完全的谐振。 H_2 分子中电子是成对的, 因此它是反磁性的, 离子 H_2^+ 和 H_2^- 有一个不成对的电子, 所以它们是顺磁性的。

表 1.4 分子氢的主要常数和性质

指标	指标值	指标	指标值
原子序数	1	热中子捕获截面,兆靶恩	
离原子核最近的电子轨道半径, cm	0.53×10^{-8}	氢	0.331
电子沿轨道运动的速度,m/s	22×10^5	氘	0.51
分子直径,cm	2.4×10^{-8}	氢的摩尔质量:	
核处于平衡状态时 H-H 的原子间 距,cm	0.7414×10^{-8}	天然组成(99.7% H_2 和约 0.03%D)	2.0161
偶极矩	0	氦	2.015650
碰撞数(20°C,0.101MPa), s^{-1}	0.53×10^{-8}	摩尔体积(0°C,0.1013MPa),L/mol	22.4281
分子平均自由程 (0°C,0.1013MPa),cm	1.123×10^{-5}	分子中键的断裂能,kJ/kg:	
分子平均速度 (0°C,0.1013MPa),cm/s	16.96×10^4	H_2 (298K)	2.14449×10^5
		H_2^+	$\approx 1.269172 \times 10^5$
		H_2^-	≈ 7.26736

表 1.5. 特征点上氢的物理性质、热系数¹⁾[90,832]

指标	指标值	
	$\mu\text{-}H_2$ (正常氢)	$\eta\text{-}H_2$ (仲氢)
摩尔质量	2.0157	
三相点		
温度,K	13.95	13.80
压力,Pa	7396.7	7042.1
密度,kg/m ³		
液 体	77.0	
气 体	0.134	
表面张力 σ_L ,N/m	1.95×10^{-3}	1.93×10^{-3}
标准沸点:		
温度,K	20.39	20.27
压力,Pa	10^5	
密度,kg/m ³ :		
液 体	70.98	70.78
气 体	1.350	1.338
临界点		
温度,K	33.22	32.97
密度,kg/m ³	30.67	31.43
压缩因子 Z''	1.000600	1.000577
热膨胀系数 ¹⁾ α ,1/K	0.00332	
等温压缩系数 ¹⁾ β ,Pa ⁻¹	0.9995×10^{-5}	
压力系数 ¹⁾ γ ,K ⁻¹	0.003357	

1) 298K(25°C)的热系数值

表 1.6 氢的热工、声学、电学和磁性质,能量和质量传递系数[91]

指标	指标值	
	H-H_2	n-H_2
运动粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$:		
液体, 沸点时	12.58×10^{-6}	12.45×10^{-6}
气体, 25℃时	8.92×10^{-6}	—
导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$:		
液体, 沸点时	0.118	—
气体, 25℃时	0.182	0.187
25℃时氢在空气中的扩散系数, m^2/s	76.9×10^{-6}	
沸点时液体的热容, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	9.63	
气体的摩尔热容, $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$:		
恒压和 25℃时	24.2	
恒容和 0.101MPa 时	15.95	
标准沸点下的蒸发热, kJ/kg	454.2	446.1
音速, m/s :		
气体中, 25℃时	1315	1305
液体中, 沸点时	1114	1103
液体中的折射系数, 沸点时 ($\lambda \rightarrow \infty$)	1.1092	—
摩尔折射, 21K 和 $\lambda = 0.546 \times 10^{-3} \text{mm}$ 时	2.08782	—
相对介电常数, 液体, 沸点时	1.231	
气体的磁化率: ¹⁾		
单位磁化率, m^3/kg	-0.025	
容积磁化率	-2.11×10^{-9}	

1) 气体的磁化率是 25℃和标准压力下的值。

表 1.7 氢作为燃料时的性质

指标	指标值
单位燃烧热, MJ/kg ; MJ/m^3 :	
最高值	142; 12.8
最低值	120; 10.8
空气中着火的浓度范围, % (体积)	4—75
空气-氢气的化学计量比, 以质量计 (21% O_2 , 78% N_2 , 1% Ar)	34.5
氧气中着火的浓度范围, % (体积)	4—95
爆炸范围, % (体积):	
空气中	18—60
氧气中	15—90
火焰扩展的最大标准速度, cm/s	259
温度, K:	
在空气中化学计量组成的混合物的火焰	2300
在空气中化学计量组成混合物的自燃火焰	510
在空气中化学计量的混合物 25℃和 0.101MPa 时, 引燃的最小能量	0.018
熄灭火焰的最小距离, cm	0.06

分子氢无毒、无味、无嗅、无色(即它的能级之间的间隔与发射光谱的可见部份不相对应), 容易着火和燃烧, 呈发光微弱的白兰色火焰。氢几乎不溶于极性溶剂, 而易溶于非极性溶剂中。

这说明氢与极性分子之间的结合力小于极性溶剂自身分子之间的结合力,而它和非极性物质的作用想必类似于非极性物质自身分子间的作用。氢微溶于水(2:100,以体积计),提高压力氢在水中的溶解度增加。

由于氢分子量很小,符合格雷姆(Грэм)和本生(Бунзен)定律。与所有气体相比,氢具有最大的扩散能力和渗透能力。在很宽温度范围内,氢具有很大的导热率,例如 20℃和大气压力下,导热率比空气约大 6 倍,因而氢的导热率比空气大 6 倍, -80℃以下具有焦耳-汤姆逊效应。

氢冷却至 -240℃以下,压力为 1.28MPa 时,凝结成非常轻的(为水的 1/15)无色透明的流动性很好的液体,不导电,具有不大的表面张力。冷却到 -259℃时,生成固态氢——白色的泡沫状物质,密度为水的 1/12。有关所有物态的氢的物理化学性质的大量资料,在文献[93-96]中都有报导。

化学性质 氢具有元素周期表的第一和第七族元素的特征。在化合物中,氢通常是正的化合价,因为氢本身类似于碱金属。氢化物(氢与金属的化合物)中,氢离子又为负一价。这可解释为氢在元素周期表中处于两性状态。

氢与非金属的许多化合物在室温下是气体。氢与金属的化合物在通常条件下为结晶状态。氢与金属性强的元素的化合物中,氢主要以 H^{-1} 离子状态存在;而氢与另一些金属的化合物中,它所处的状态像原子氢 H ;氢在大多数非金属元素的化合物中,氢以共价键 $H-O-H$ 的形式结合。氢与许多非金属(具有接受电子趋势的元素)反应,例如与 O_2 、 Cl_2 、 S 和 N_2 反应,不形成电子完全从一个原子转移到另一个原子的离子键,而形成极性键。在极性键中,化合原子的电子对,从它们这里被单方面《吸引》到非金属原子一方。

氢具有强的还原性能。它可以从许多金属和非金属化合物中夺取氧和卤素。但在 25℃和 0.1MPa 下,它的化学活性不大。在这种情况下,它缓慢地与氧反应(而在 550℃时,这一反应带有爆炸的特性)。不加热,氢仅能与氟、氯反应(光照下)。化学上与非金属反应的活性比与金属反应的活性大些。

在高温下,氢能与很多元素化合。在光(紫外光)、电火花、放电作用下,或有催化剂存在时,以及有原子衰变的粒子作用时,它的反应能力增大。

氢分解瞬间,它的反应能力提高,可解释为:此时不仅氢分子参加了反应,而且氢原子也参与了反应。室温下,原子氢也与硫、磷、砷反应,还原很多金属的氧化物,从它们的盐中置换金属(Cu、Pb、Ag 等)。在氢参与的很多反应中,其第一个行为常常是氢分子离解成原子。这种离解需要消耗很大的能量,大致为 431.24kJ/kmol。因此,与原子氢反应可在室温下进行。

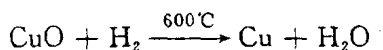
下面列举一些与氢反应的例子。

(1) 与氧的链反应:



(2) 与化合氧的反应:

· 符号 H 与常用符号 ΔH_{298}° 代表的数值相同——译者。



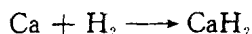
(3) 与氮和氯的反应:



(4) 与硼和元素周期表中Ⅳ—Ⅶ族的主族元素反应,生成易挥发的氢化物(硼化氢、碳氢化合物、硅氢化物、磷化氢、硫化氢、氨和卤化氢)。

硼的氢化物,像氨的氢化物和Ⅳ—Ⅶ族元素的氢化物一样,化学键是共价键或极性键。所有烃类仅有一部分是挥发性的氢化物。

(5) 与元素周期表中第Ⅰ和第Ⅱ主族元素反应,生成盐型氢化物(如 LiH 、 CaH_2 、 SrH_2 、 BaH_2):



许多金属(钠、钾、钙、镁等)和氢的化合物中,氢以 H^- 离子的形式出现。这些金属容易失去电子。在氢气中加热金属,氢能与金属发生反应。将氢和碱金属、碱土金属一起加热时,生成金属氢化物。碱性氢化物(如 LiH)中,氢以阴离子的状态出现。

(6) 络合氢化物 络合氢化物有主族元素的氢化物: $\text{Na}[\text{BH}_4]$ 、 $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ 、 $\text{Li}[\text{GaH}_4]$ 、 $\text{U}[\text{BH}_4]_4$ 、 $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ 、 $\text{Na}[\text{BH}(\text{OCH}_3)]_3$ 和过渡元素的氢化物: ReH_5^- 、 $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{ClH}]^+$ 、 $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{H}_2]^+$ 、 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}$ 、 $\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}$ 、 $\text{Re}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ 、 $\text{W}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2$ 、 $\text{Ta}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2$ 等。

(7) 与元素周期表中Ⅰ—Ⅷ副族金属反应,生成金属型氢化物——有金属性质的固体物质,化合物或非化学计量组成的固体溶液。金属型氢化物或类金属氢化物,主要是金属与氢的固体溶液。就这种氢化物化学键的性质和特征来说,它与金属相似。属于这类氢化物的有组成可变的双金属氢化物,如 TiFeH_x 。

在 10—20MPa 压力下,加热到 200°C 以上,以及有活化剂存在时,氢能从盐溶液中析出金属。高温下,氢能还原很多无机化合物、氧化物、硫化物。有催化剂时,氢能使不饱和烃和芳烃加氢。氢化作用是氢与任何物质的加成过程。通常这个过程是在高温和加压下,且有催化剂时发生(氮加氢成氨,一氧化碳加氢成甲烷或甲醇、高级醇,煤加氢得液态烃类,以及不饱和化合物和芳族化合物的加氢)。有胶体铂和钯存在时,很多加氢过程可在冷的情况下进行。

因此,氢(和它的化合物)的许多反应是强放热反应,例如与氧的反应。氢和含氢化合物常常作为燃料,其反应热效应如下:



在这方面,特别引人注意的是反应 1—3[97]。

氢与大多数化学元素生成二元化合物,与碳生成大量含碳化合物。所有的已知化合物中,含氢化合物不少于 95%。在这些化合物中,氢主要处于这些分子的周围。通常每一个氢原子只与分子中的一个原子形成牢固的键。在形成这些键时,氢原子已经与其他元素的原子存在共价结合。氢键很弱,其强度大约只有普通化学键的 1/20。产生这种弱键的原因可解释为:氢离子是带正电的质子,易拉向其他原子带负电的电子壳层,同时由于质子的电荷最小,未受到原子核的强烈排斥。