

Úloha V.P . . . fyzika v plamenech

5 bodů; průměr 3,24; řešilo 29 studentů

Na jakých fyzikálních (a chemických) parametrech závisí teplota, kterou hoří nějaká konkrétní látka? Jak? Určete tuto teplotu pro nějakou konkrétní látku.

Karel přemýšlel nad plamenem.

V řešení se budeme zabývat hořením vodíku $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, protože jde o nejjednodušší reakci hoření s nejvyšší dosahovanou teplotou. Budeme tak moci demonstrovat nejvíce efektů.

V celé úloze budeme uvažovat, že plyn má stále atmosférický tlak a že případné zvýšení tlaku bude velmi rychle kompenzováno rozepnutím daného plynu. Protože uvažujeme model ideálního plynu, tak veškerá energie je uložena v kinetické energii jednotlivých atomů či molekul. Podívejme se podrobněji na to, jakým způsobem by mohl růst v plameni tlak. Tlak vzroste proto, že kinetická energie produktů reakce bude vyšší než kinetická energie reaktantů. Tyto atomy a molekuly se vlivem Brownova pohybu rozptýlí po okolí úplně stejně, jako když si otevřete v místnosti voňavku a ta vám zavoní celý pokoj. Důležité je to, že na produkty reakce nepůsobí žádná vnější síla a proto je správné uvažovat tepelnou kapacitu za konstantního objemu, nikoli tlaku (vnější síla – závaží na pístu je zodpovědné za větší tepelnou kapacitu). Poznamenejme, že jde o nevratný děj, tzn. produkty reakce z plamenu budou odcházet, ale nebudou se do něj samovolně vracet.

Ukážeme si nejprve první odhad teploty spalin vodíku na výbuchu směsi vodíku a kyslíku smíchaných ve slučovací poměru 2 : 1. Pak jej zobecníme na případ plamene, kde ukážeme, jaké všechny vlivy mohou snižovat jeho teplotu.

Pokud smícháme vodík s kyslíkem v poměru 2 : 1, tak se veškeré spalné teplo změní na kinetickou energii produktů. Uvážíme-li spalování jednoho molu vodíku a půl molu kyslíku, získáme po reakci jeden mol vody. Tato voda se přirozeně bude vyskytovat ve formě páry, proto musíme ještě od spalného tepla odečíst její skupenské teplo varu. Výsledná veličina se pak označuje jako výhřevnost (angl. lower heating value). Měrnou molární tepelnou kapacitu vody za konstantního objemu označme¹ $c_{\text{H}_2\text{O}} = 29,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, výhřevnost vodíku vztáženou k látkovému množství² $H_{\text{H}_2} = 240 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Podělením výhřevnosti vodíku a tepelné kapacity vody dostáváme výsledek $\Delta T_a = 8\,200 \text{ K}$, tedy produkty by měly mít teplotu vyšší o ΔT_a oproti reaktantům.

První z efektů, který jsme zanedbali, je změna velikosti tepelné kapacity vodní páry. Na základě vyhledaných dat³ můžeme zkonstruovat závislost tepelné kapacity vodní páry na teplotě, viz obr. 1. Vidíme, že není vůbec lineární, ale na rozsahu teplot (0, 2000) K jej můžeme aproximovat lineární závislostí

$$\frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} \approx 22,0 + 10,8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \cdot T = A_1 + B_1 T \quad (1)$$

a na intervalu (2000, 5000) K lineární funkcí

$$\frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} \approx 38,5 + 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \cdot T = A_2 + B_2 T, \quad (2)$$

¹http://en.wikipedia.org/wiki/Heat_capacity, uvažujeme hodnotu za teploty 100 °C.

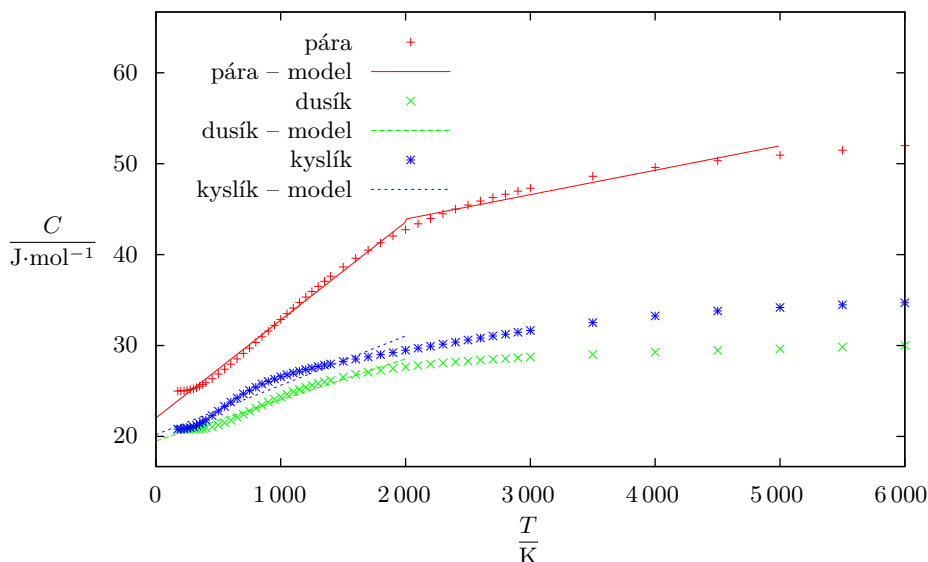
²Na <http://cs.wikipedia.org/wiki/Výhřevnost> najdeme, že výhřevnost je 120 MJ·kg⁻¹.

³http://www.engineeringtoolbox.com/water-vapor-d_979.html, od kterých musíme odečíst molární plynovou konstantu, abychom dostali tepelnou kapacitu za konstantního objemu.

kde teplotu T dosazujeme v Kelvinech. Teplu potřebné k ohřátí plynu z pokojové teploty (skupenské teplo nemůžeme uvažovat, protože reaktanty jsou plyny a produkty též) odpovídá ploše pod křivkou, tedy, při použití první aproximační křivky, můžeme položit

$$H_{H_2} = A_1(T_2 - T_1) + \frac{B_1}{2}(T_2 - T_1)^2, \quad (3)$$

kde konstanty A_1 a B_1 jsou definovány vztahem (1). Dosazením $T_1 = 273 \text{ K}$ obdržíme kvadratickou rovnici pro T_2 s řešením $T_2 = 5200 \text{ K}$, z čehož vyplývá, že nemůžeme použít pouze první vztah, protože nám vyšla teplota, která nespadá do rozsahu aproximace odpovídající vztahu (1). Musíme nejprve spočítat teplo nutné k ohřátí na teplotu 2000 K a následně určit finální teplotu páry T_b obdobným postupem, ale pro aproximaci (2).



Obr. 1: Graf závislosti molární tepelné kapacity vodní páry, dusíku a kyslíku na teplotě.

Vypočítáme nejprve energii E_1 potřebnou k ohřátí spalin na teplotu 2000 K , dosazením do (3) dostáváme $E_1 = 54,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Použitím obdobného postupu jako v (3) dostáváme odhad na finální ohřátí⁴ o $\Delta T_b = 6200 \text{ K}$, kterou se též dostáváme mimo platnost našeho modelu, ale další data bohužel nemáme.

Spalování není ideální, takže budeme uvažovat další vlivy. Všechna dále uváděná procenta jsou objemová či molární.

- Aby mohlo jít o spalování, nikoli o výbuch, musí být koncentrace vodíku menší než 67% . Pro směs s kyslíkem musí být koncentrace vodíku menší než 15% a pro směs se vzduchem $18,3\%$, pak nemůže dojít k výbuchu.⁵

⁴Wikipedia <http://cs.wikipedia.org/wiki/Vodik> uvádí hodnotu přes 3000 K . Nesoulad budeme diskutovat dále.

⁵http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=31466

- Reakce spalování není dokonalá, takže mezi produkty zůstane i nějaký nezreagovaný vodík. Tento příspěvek je již započtený v měrném spalném teple.⁶
- Část energie se vyžáří infračerveným a optickým zářením, proto nepřispěje do teploty plamene.

Spočítáme si zde oba výše uvedené případy a pro případ spalování na vzduchu i v nevýbušné směsi s kyslíkem.

Spalování směsi s kyslíkem

Je-li koncentrace vodíku 15 %, tak v reaktantech bude 7,5 % spáleného kyslíku a 77,5 % nespáleného kyslíku. Tedy pro jeden mol spáleného vodíku vznikne jeden mol vody, ale také musíme ohřát 5,17 mol kyslíku. Pro kyslík jsou hodnoty⁷ konstant $\{A\} = 20,2$ a $\{B\} = 5,4 \cdot 10^{-3}$, definice viz (1). Použitím vztahu (3), do kterého dosadíme vážené průměry molárních tepelných kapacit, dostaneme pro rozdíl teplot pouze $T_c = 1800$ K, pokud porovnáváme s výbuchem.

Spalování směsi se vzduchem

Pokud budeme spalovat směs 18,3 % vodíku ve vzduchu, tak spálíme 9,1 procentního bodu kyslíku ze vzduchu a budeme muset na každý spálený mol vodíku ohřát 3,96 mol vzduchu. Vzduch je především dusík a kyslík, z grafu⁸ na obr. 1 zjistíme ale, že tepelná kapacita dusíku i kyslíku je podobná a bude tedy odpovídat tepelné kapacitě vzduchu. Dosazením odpovídajících hodnot do vztahu (3) dostaneme výsledek $\Delta T_d = 2100$ K, což je podezřele více než pro spalování s čistým kyslíkem, ale rozdíl je způsoben vyšší bezpečnou koncentrací vodíku.

Závěr

Nejprve jsme určili nárůst teploty spalin vodíku s kyslíkem pro model konstantní tepelné kapacity s výsledkem $T_a = 8200$ K, pak jsme model zobecnili pro případ lineárně se měnící tepelné kapacity a teplota klesla na 6200 K. Dále jsem uvážili spalování „bezpečné“ směsi vodíku a kyslíku s teplotou plamene $T_c + T_0 \approx 1800$ K a pro směs vodíku se vzduchem o teplotě $T_d + T_0 \approx 2100$ K. Poznamenejme, že např. pro případy sváření či tavení kovů se používají nižší koncentrace kyslíku, kde je možnost výbuchu, ale dokud hoří směs plamenem, nemůže k výbuchu dojít. Ale snížením koncentrace kyslíku též vzroste teplota plamene, protože nemusíme „zbytečně“ ohřívát přebytečný kyslík.

Lukáš Ledvina
lukasl@fykos.cz

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením pro vnější vztahy a propagaci MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.
Pro zobrazení kopie této licence, navštivte <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.

⁶http://en.wikipedia.org/wiki/Heat_of_combustion

⁷http://www.engineeringtoolbox.com/oxygen-d_978.html

⁸http://www.engineeringtoolbox.com/nitrogen-d_977.html