

О. С. Сироткин, Д. Ю. Павлов, Р. О. Сироткин,
А. М. Павлова

О ВЛИЯНИИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ВЕЩЕСТВ НА ЭКЗО- И ЭНДОТЕРМИЧНОСТЬ РЕАКЦИЙ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Ключевые слова: химическая природа, химическая связь, химическое соединение (химическое вещество), химическое превращение, экзо- и эндотермические химические реакции.

На основании данных о соотношении компонент гомо- и гетероядерных связей или разницы ΔC_K (ΔC_M) химических веществ показано влияние особенностей их химической природы на возможность протекания экзо- и эндотермических реакций.

Key words: chemical nature, chemical bond, chemical compound (chemical substance), chemical transformation, exothermic and endothermic chemical reactions.

Based on ratio of components of homo- and heteronuclear bonds or the difference ΔC_K (ΔC_M) of chemical substances, the effect of characteristics of their chemical nature on possibility of exo- and endothermic reactions occurring was shown.

Управление химическими превращениями, всегда протекающими с выделением или поглощением тепла (экзо- и эндотермические химические реакции) имеет огромное практическое значение. Это связано с тем, что получение основной доли электро- и тепловой энергии и продуктов жизнеобеспечения человечества (материалы, питание, лекарства и т.д.) обеспечивается, прежде всего, через использование превращений одного химического вещества в другое. Например, при превращении метана и молекул кислорода в двуокись углерода и воду, других реакций горения углеводородов или же в процессе химических реакций взаимодействия одних химических соединений с другими. При этом очевидно, что от знака (плюс или минус) и величины теплового эффекта химического превращения зависит не только его характер, но и технологические особенности его сопровождения людьми при практическом использовании данного процесса для удовлетворения своих потребностей.

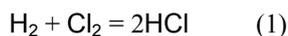
В соответствии с законом Гесса: *тепловой эффект реакции зависит только от вида (природы) и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути процесса, то есть от числа и характера промежуточных стадий* [1]. Удивительно, однако, но до сих пор не вскрыта химическая природа причин, определяющих вероятность протекания экзо- или эндотермического эффекта при протекании химических реакций. Хотя и делаются попытки утверждать, что экзотермическими реакциями являются те, при которых продукты, обладают более прочными химическими связями, чем связи в исходных веществах [2]. И далее в зависимости от характера изменения энтальпии или внутренней энергии системы или их знака делается вывод об экзо- или эндотермичности процесса [1]. То есть, делается традиционная попытка ответа на причину данного явления с позиций «универсализма» физических подходов (в данном случае термодинамического), без раскрытия индивидуальности химического превращения, определяемого спецификой химической природы исходных веществ. Таким образом, химическая природа исходного и ко-

нечного веществ, которую необходимо учитывать в соответствии с законом Гесса игнорируется. В результате, истинные причины, отвечающие за вероятность протекания химических реакций с экзо- или эндотермическим эффектом остаются завуалированными, так как не прочность химических связей исходных и конечных продуктов реакции в первую очередь отвечает за эти различия, а, прежде всего, специфика химической природы соединений. Она же в свою очередь определяется типом химической связи или уровнем и характером электронной плотности (ЭП) обобществленных электронов (ОЭ) между химически связанными элементами (ядрами или атомными остовами) [3,4]. В свою очередь, определение этой специфики, представляется сегодня достаточно сложной проблемой, ввиду отсутствия общепринятых универсальных подходов к количественной оценке уровня ЭП и характера ее распределения между элементами в любом типе гомо- или гетероядерной химической связи.

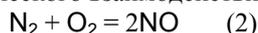
Цель настоящей работы определение влияния химической природы веществ на вероятность протекания экзо- и эндотермических реакций при их взаимодействии с друг другом. При этом под химическим превращением авторы понимают превращение, когда в качестве исходных веществ используются только химические гомо- и гетероядерные соединения, а в результате реакции образуются новые химические вещества [5].

Решение сформулированной выше проблемы в настоящей работе будет опираться на использование единой модели химической связи [2], развиваемую далее в работах, включая использование различных методик оценки соотношения двух (гомосвязь) или трех (гетеросвязь) ее компонент [3-6] в рамках этой модели.

Рассмотрим, например, классическую экзотермическую химическую реакцию образования молекулы хлористого водорода с позиций анализа разницы в химической природе исходных гомоядерных («простых») веществ (H_2 и Cl_2) и гетероядерного продукта реакции (HCl).



В работе [5], на основании анализа энергетических эффектов и разнице в энергиях связей исходных соединений (соответственно 217,5 и 121,3 кДж/моль) и конечного продукта реакции (431,6 кДж/моль), делается вывод, что эта реакция является экзотермической. То есть, если продукты реакции «обладают более прочными связями, чем исходные вещества» [5], то реакция экзотермическая, а если наоборот, то это эндотермическая реакция. И далее приводится реакция образования оксида азота, как пример эндотермического взаимодействия



Рассмотрим химический смысл или природу этих двух химических превращений. Исходные вещества и продукты этих двух разных реакций характеризуется следующим процентным соотношением химических компонент связи, определяемым через степени ковалентности (S_k), металличности (S_m) и ионности (S_i) [4-7]:

Химическая связь	$S_k/S_m/S_i$ (%)
H – H	53,2/46,8
Cl – Cl	73,8/26,2
H – Cl	57,1/32,8/10,1
N – N	78,8/21,2
O – O	89,4/10,6
N–O	81,6/15,4/3,0

Сравнение компонент химической связи исходных гомосоединений в первой и второй реакции отличаются, прежде всего, тем, что в реакции (1) разница (Δ) S_k и S_m выше, чем в реакции (2). И, следовательно, можно сделать предварительный вывод, что с ростом ΔS_k (ΔS_m) связи исходных гомоядерных химических соединений (химических веществ) при их превращении в гетероядерные вещества растет вероятность протекания экзотермических реакций. Ранее авторы [8] провели исследование влияния химической природы некоторых неорганических веществ на их энергетические характеристики. В результате исследования и сравнения ряда реакций гидрирования галогенов (молекулярных фтора, хлора, брома и йода) подобно реакции (1) были получены следующие зависимости (рис.1 и 2) влияния химической природы веществ на ΔG и ΔH° их образования.

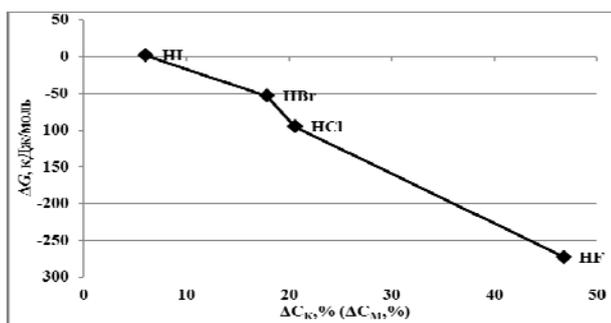


Рис. 1 - Влияние разности компонент химической связи исходных веществ на энергию образования (Гиббса) ΔG галогенидов водорода

Из рассмотренных нами данных [8], в ряду реакций образования галогенидов водорода (рис.1 и 2), в зависимости от окислителя – галогена, у которого слева направо уменьшается S_k и увеличивается S_m по группе, наблюдается увеличение значений свободной энергии Гиббса (ΔG), что говорит о снижении реакционной способности, а следовательно возможности и интенсивности протекания реакций.

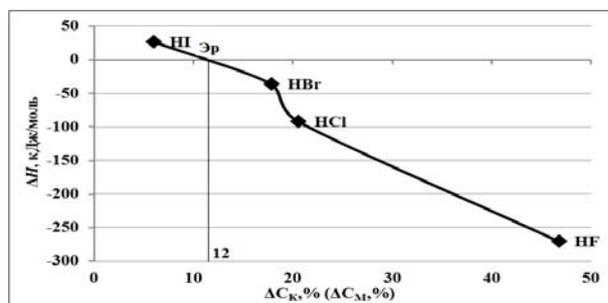


Рис. 2 - Влияние разности компонент химической связи исходных веществ на энтальпию (теплоту) образования ΔH галогенидов водорода, где Эр – порог перехода реакций из эндо- в экзотермический тип в ряду выше рассмотренных реакций образования галогенидов водорода

Чем больше разница S_k и S_m исходных веществ – ΔS_m (ΔS_k), тем интенсивней образуются галогениды - снижается энергия ΔG их образования (рис. 1), и больше тепла ΔH выделяется в результате реакции (рис. 2). Здесь знак минус говорит о выделении тепла, а плюс о поглощении. Причем по мере уменьшения ΔS_m (ΔS_k) в ряду HF, HCl, HBr, HI, с определенного значения (рис.2) ΔH меняет свой знак на противоположный (с «-» на «+»). Это говорит, что для протекания реакции получения HI, в отличие от других галогенидов водорода, необходим подвод внешнего тепла и она становится эндотермической. Этот вывод подтверждается и соответствующим знаком энергии Гиббса (ΔG) (рис.1). Кроме того из рис. 2 возможно более точное определение границы перехода реакций образования галогенидов из экзо- в эндотермический тип. Она приблизительно равна 12 единицам ΔS_m .

При этом галогениды с более ионным типом связи (HF и др.) образуют более термически устойчивые соединения, характеризующиеся меньшей ΔG [8]. Можно предположить, что с точки зрения термодинамики вновь образуемое вещество должно стремиться к существованию в виде системы с меньшей свободной энергией, по сравнению с исходными веществами, что должно обеспечиваться большей энергией химической связи (или энергией диссоциации), которая растет в исследуемом ряду галогениды симбатно изменению ионной компоненты связи.

Из рассмотренных данных следует, что чем больше разница S_k и S_m исходных веществ - ΔS_k (ΔS_m), тем больше S_i продуктов реакции и тем более вероятна возможность протекания химической реакции между ними. То есть с ростом ΔS_m термодинамическая вероятность (уменьшение ΔG) проте-

кания реакции и ее интенсивность возрастает, что сопровождается большим тепловыделением (Q) и образованием продукта реакции с большей энергией связи.

Таким образом, в результате проведенного исследования впервые показана возможность оценки (через S_k , S_m и S_i) влияния химической природы неорганических веществ на их энергетические характеристики, в частности на ΔG , ΔH и Q , определяющих возможность образования новых веществ, их реакционную способность и вероятность протекания реакций их получения с экзо – и эндотермическим эффектом.

Литература

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1988, 640с
2. Кутюлин С.А., Писиченко Г.М. Общая и неорганическая химия. Новосибирск: изд. Сам. Lab. NCD, 2001, 324с.
3. Сироткин, О. С. Начала единой химии (Унитарность как основа формирования индивидуальности, раскрытия уникальности и фундаментальности химической науки)

/ О. С. Сироткин. – Казань: изд. АН РТ «Фэн», 2003. – 252 с.

4. Сироткин О. С. Специфика электронной плотности гомоядерных связей элементов, образующих металлы и неметаллы / О. С. Сироткин, А. В. Калашников // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №7. – С. 35 – 34.
5. Сироткин О.С., Сироткин Р.О. Теоретические основы химии (индивидуальность и единство), Казань, КГЭУ, 2004, 168 с.
6. Сироткин Р.О., Сироткин О.С. Химическая связь. Казань, КГЭУ, 2010, 168 с.
7. Сироткин, О. С. Характеристики гомо- и гетероядерных связей тонкой электронно-ядерной структуры и их влияние на свойства металлических и неметаллических материалов / О. С. Сироткин, Р. О. Сироткин, А. М. Трубачева – Казань: КГЭУ, 2009. – 304 с.
8. Павлов Д.Ю., Трубачева А.М., Сироткин О.С., Сироткин Р.О. О возможности оценки влияния химической природы некоторых неорганических веществ на их энергетические характеристики. Изв. ВУЗОВ. Проблемы энергетики, 2013, №3-4, с.54-59.

© **О. С. Сироткин** - д-р техн. наук, проф., акад. РАЕ, зав. каф. материаловедения и технологии материалов КГЭУ, oleg_sirotkin@front.ru; **Д. Ю. Павлов** – асп. той же кафедры, Dmi1549@yandex.ru; **Р. О. Сироткин** - канд. хим. наук, доц. каф. химии КГЭУ, доц. каф. технологии пластических масс КНИТУ, rsir@mail.ru; **А. М. Павлова** – канд. техн. наук, доц. каф. материаловедения и технологии материалов КГЭУ, lisatrub@mail.ru.