

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 конечного 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). $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ (1) 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 $N_2 + O_2 = 2NO$ (2) 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 ($С_k$), металличности ($С_m$) и ионности ($С_i$) [4-7]: Химическая связь $С_k/С_m/С_i$ (%) $H - H$ 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) $С_k$ и $С_m$ выше, чем в реакции (2). И, следовательно, можно сделать предварительный вывод, что с ростом $\Delta С_k$ ($\Delta С_m$) связи исходных гомоядерных химических соединений (химических веществ) при их превращении в гетероядерные вещества растёт 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) DG 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 (DG), 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 ΔE_p – порог перехода реакций из эндо- в экзотермический тип в ряду вышерассмотренных реакций образования галогенидов водорода. Чем больше разница S_k и S_m исходных веществ – ΔS_m (ΔS_k), тем интенсивней образуются галогениды – снижается энергия DG 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 (DG) (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 DG [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 DG) протекания 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 DG , ΔH и Q , определяющих возможность образования новых веществ, их реакционную способность и вероятность протекания реакций их получения с экзо – и эндотермическим эффектом.