

Лекция №1

Энергетика реакции горения

1. Введение в предмет.
2. Атомы. Молекулы. Химические связи. Энергия химических связей.
3. Химическая реакция как перегруппировка атомов, связанная с разрывом химических связей реагентов и образованием новых связей продуктов реакции с участием тех же атомов, но в других сочетаниях.
4. Особенности реакций горения и взрыва. Направление и самопроизвольность процесса. Устойчивость молекул и неустойчивость системы реагентов.
5. Тепловой эффект реакции горения как разность энергий химических связей в молекулах продуктов и реагентов.

1. Первое впечатление о горении и взрыве человек получает при помощи своих органов чувств без знакомства с основами науки об этих явлениях. Характерные особенности, обращающие на себя внимание – это выделение тепловой и световой энергии при горении и световой, тепловой и механической при взрыве. Существует много различных явлений, которые сопровождаются соответствующим выделением энергии: электрический заряд, разрыв парового котла, свечение лампочки накаливания и т.д. Нас будут интересовать случаи выделения этих видов энергии, в основе которых лежат химические реакции.

2. В подавляющем большинстве, интересующие нас химические реакции происходят с участием веществ, состоящих из стабильных устойчивых молекул. Устойчивость молекул обеспечивается внутримолекулярными связями между атомами, образующими эти молекулы. Именно устойчивостью молекул объясняется тот факт, что все окружающее нас состоит из молекул. Только инертные газы существуют в виде свободных атомов. Атомы других веществ объединяются в молекулы или в другие формы организации, например, кристаллы. Связь между атомами в молекуле формируется при сближении атомов, их электронные орбиты перекрываются с образованием общей структуры электронного облака. Эта структура обладает минимумом потенциальной энергии и поэтому устойчива. (рис 1.1)

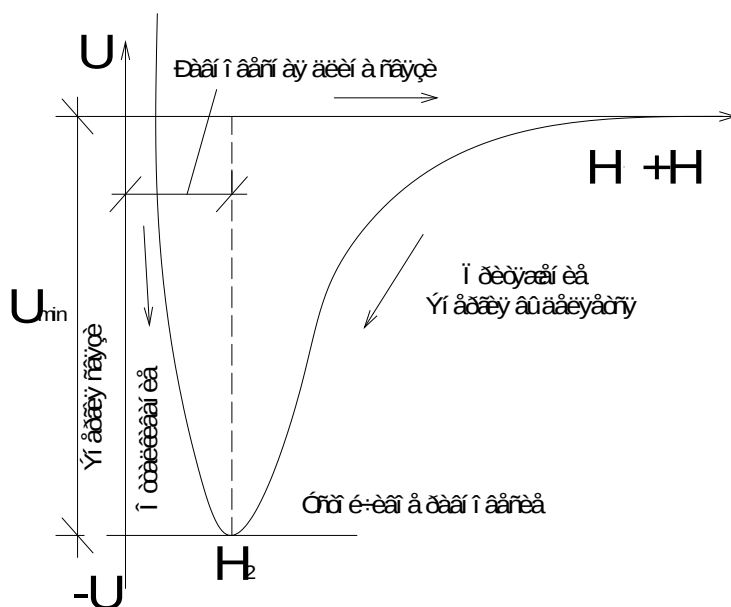


Рис. 1.1. Потенциальная энергия между двумя атомами как функция расстояния между ними.

На рис 1.1 представлена зависимость потенциальной энергии двух атомов водорода в зависимости от расстояния между ними. Из этого рисунка видно, что при больших расстояниях между атомами потенциальная энергия этой системы стремится к постоянной величине, т.к. взаимодействие между атомами на большом расстоянии друг от друга отсутствует. При сближении атомов начинает постепенно проявляться взаимодействие, а именно притяжение атомов и под действием сил притяжения атомы сближаются. При этом происходит уменьшение потенциальной энергии. При достижении расстояния r_c между центрами атомов потенциальная энергия достигает своего минимума $U_{\min}$. Минимум потенциальной энергии соответствует устойчивому положению равновесия, и чтобы вывести систему из 2 атомов (молекул) из состояния равновесия необходимо затратить работу. При сближении атомов после прохождения положения равновесия атомы уже отталкиваются друг от друга. В положении равновесия силы притяжения и отталкивания уравновешены. Если постоянную величину потенциальной энергии системы из двух атомов, удаленных друг от друга на очень большое расстояние, когда сила притяжения между ними не проявляется, принять за начало отсчета этой энергии, то потенциальная энергия системы в положении равновесия (уже молекула) будет отрицательной величиной для устойчивых молекул.

$$u_{\min} = u_{\text{пот}} < 0 \quad (1.1)$$

При сближении атомов потенциальная энергия системы уменьшается, и она перейдет в кинетическую энергию системы, но чтобы кинетическая энергия системы в нашем случае молекулы не увеличивалась необходимо от системы отводить энергию. Наоборот, если мы попытаемся теперь разорвать внутримолекулярную связь, нам придется затратить энергию, то есть к системе подвести энергию.

$$e = |u_{\min}| \quad (1.2)$$

Таким образом, при образовании химических связей энергия выделяется и поэтому потенциальная энергия получается отрицательной, т.к. она уменьшилась от 0. Величина противоположная потенциальной энергии, энергия затраченная на разрыв связи, то есть на разведение атомов на бесконечное расстояние, является величиной положительной и называется энергией связи атомов в молекуле. Если величину потенциальной энергии одной молекулы умножить на число Авогадро, то получится потенциальная энергия одного моля вещества.

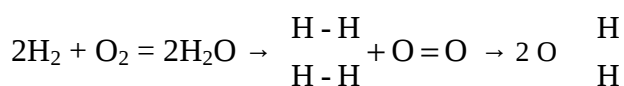
$$U \text{ (1 моль)} = u * N_A \text{ (ккал/моль)} \quad (1.3)$$

Аналогично для энергии связей

$$E = e * N_A \text{ (ккал/моль)} \quad (1.4)$$

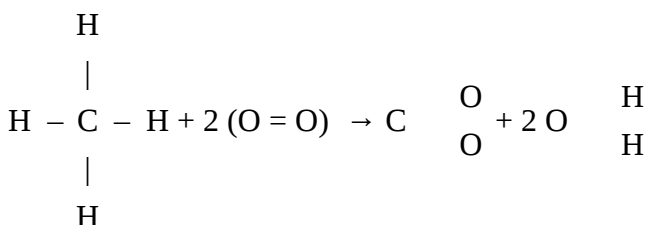
В таблице 1.1. представлены данные о величине энергии различных связей.

3. Определим химическую реакцию как разрыв одних химических связей у веществ, вступающих в реакцию, и образование новых связей с образованием новых веществ, продуктов реакции. Например реакция водорода с кислородом



В результате реакции исчезают две связи Н – Н и одна связь О = О и появляется 4 новых связи О – Н.

Другой пример $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



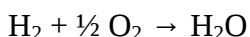
При взаимодействии метана с кислородом исчезают 4 связи С – Н и 2 (О = О), и вновь появляются связи 2 (С = О) + 4 (О – Н).

Баланс связей будем записывать следующим образом:

Реагенты 4 (С – Н) + 2 (О = О) → 2 (С = О) + 4 (О – Н) (продукты)

Необходимо отметить, что атомы элементов сохраняются и при написании балансовой реакции необходимо расставлять коэффициенты таким образом, чтобы количество атомов каждого элемента у реагентов совпадало с количеством атомов этого элемента в продуктах.

4. Приведенные выше примеры реакций являются брутто записью реакций горения водорода и метана. На примере этих реакций можно показать, что для этих реакций характерно, что сумма энергий связей молекул продуктов превышает сумму связей в молекулах реагентов. Рассмотрим баланс энергии связей для этих реакций.



Реагенты энергии и связей 1 (Н – Н) + $\frac{1}{2}$ (О = О) = 103,3 + $\frac{1}{2}$ 118 = 162,3 ккал.

Продукты 2 (О – Н) = 2 * 110 = 220 ккал.

Разница в энергии связей продуктов и реагентов при образовании одного моля воды:

$$\Delta E = E_{\text{п}} - E_{\text{р}} = 220 - 162,3 = 57,7 \text{ (ккал/моль } \text{H}_2\text{O)}$$

Аналогично для смеси $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$

$$E_{\text{р}} = E [4 (\text{C} - \text{H}) + 2 (\text{O} = \text{O})] = 4 * 98,1 + 2 * 118 = 628,4 \text{ (ккал)}$$

$$E_{\text{п}} = E [2 (\text{C} = \text{O}) + 1 P_{\text{CO}_2} + 4 (\text{O} - \text{H})] = 2 * 167 + 33 + 4 * 110 = 807 \text{ (ккал)}$$

33 – резонансная энергия.

$$\Delta E = E_{\text{п}} - E_{\text{р}} = 807 - 628,4 = 178,6 \text{ (ккал/моль } \text{CH}_4)$$

Поскольку для рассмотренных реакций энергия связей в молекулах конечных продуктов превышает энергию связей в реагентах (исходных веществ), то это значит, что энергия в данных реакциях выделяется. Это следует из того, что при образовании связей в продуктах, энергия выделяется, а при разрыве связей энергия поглощается. В результате разницы этих энергий дает тепловой эффект реакции.

4. Анализ реакций горения, приведенные два примера тому подтверждение, показывает, что для этих реакций всегда энергия связей молекул у продуктов превышает энергию связей молекул реагентов. Второе наблюдение состоит в том, что реакции горения или

взрыва начавшись идут до конца самопроизвольно. Является ли такое направление процесса следствием их экзотермичности? Да. Реакции горения экзотермичны, т.к. идут с выделением энергии. Однако, это правило не строгое, но для сильно экзотермичных реакций, а реакции горения именно такие, это правило абсолютное. В результате реакции горения получаются молекулы, суммарная энергия связей которых больше, то есть реакция, начавшись, идет до конца самопроизвольно, чем энергия связей реагентов, а это значит, что суммарно этим связи прочнее, а сама система из молекул продуктов более устойчива, чем система из молекул реагентов. То есть система из реагентов неустойчива по отношению к системе из продуктов реакции. Это обстоятельство является неким роком, который висит над нами в виде пожаров и взрывов. Следует отметить, что, несмотря на общую неустойчивость системы из реагентов, каждая связь в каждой молекуле устойчива, и поэтому системы из реагентов могут долгое время находиться в стационарном состоянии и не вступать в реакцию долгое время. Например, система лес – воздух неустойчива по отношению к продуктам горения, но она может существовать очень долго, если не произойдет затравка реакции и горения хотя бы локально в каком-то месте.

5. Из приведенных выше примеров видно, что зная энергии связей в молекулах продуктов и в молекулах исходных веществ можно вычислить тепловой эффект реакции. Для этого необходимо подсчитать энергию связей исчезнувших в результате реакции (реагента), для некоторых веществ к энергии связей необходимо прибавлять энергию взаимодействия (резонансную энергию), например для CO_2 . Резонансная энергия для некоторых веществ приведенных в продолжении таблицы 1.1.

Большинство реакций горения происходят с участием нескольких веществ: горючее и окислитель. В качестве окислителя чаще всего выступает кислород воздуха. Но есть случаи, когда в качестве реагента выступает одно вещество, связи в молекуле которого перестраиваются другим (новым) образом и образуются новые связи и новые вещества из тех же атомов.

Таблица 1.1.

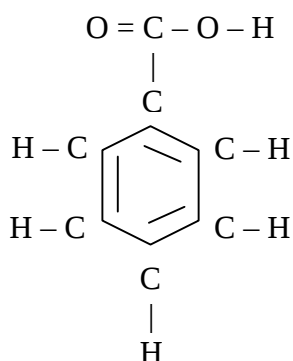
Связь	Энергия Ккал/моль	Связь	Энергия Ккал/моль	Связь	Энергия Ккал/моль
H – H	104,18	N – H	86	N – O	61 (соед.)
C – C	85,5	$\text{C}_2 \rightarrow 2\text{C}$	144,6	N = O	108 (соед.)
C – H	98,1	$\text{N} \equiv \text{N}$	225,9	Cl – Cl	57,8
O – H	109	C – O (соед.)	86	H – Cl	103,1
$\text{Ст} \rightarrow \text{Сг}$	171	$\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{O}$	257,2	$\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	25,6
C = C	143	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$	127,2	$\text{HCO} \rightarrow \text{CO} + \text{H}$	18,5
$\text{C} \equiv \text{C}$	194,3	$\text{C} = \text{O}^a$ (альд)	167	$\text{HCO} \rightarrow \text{CH} + \text{O}$	194,3
$(\text{O} = \text{O})_2$	118,86	$\text{N} = \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{O}$	150,9	C – Cl	66,5
$\text{HC} \equiv \text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	120	$\text{C} \equiv \text{N}$	210,6	O – Cl	49,3

Приложение

Соединение	Резонансная энергия Ккал/моль	Соединение	Резонансная энергия Ккал/моль
Бензол C_6H_6	48,9	Нафталин C_{10}H_8	88
COOH группа	28	Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	69,6
CO_2	33	Фурфурел $\text{C}_4\text{H}_3\text{OC-NO}$	30,1

Пример 1. Определить тепловой эффект горения бензойной кислоты:
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + 7\frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 7\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

Структурная формула:



Связи реагентов

4 (C – C) + 3 (C = C) + 5 (C – H) + 1 (C = O) + 1 (C – O) + 1 (O – H) + 7½ (O = O) + 1 (C₆H₆ – резонанс) + 1 (– COOH, резонанс)

Подставив численные значения имеем:

$$342 + 429 + 490,5 + 167 + 86 + 109 + 891,45 + 48,9 + 28 = 2591,9 \text{ ккал}$$

Связи в молекулах продуктов

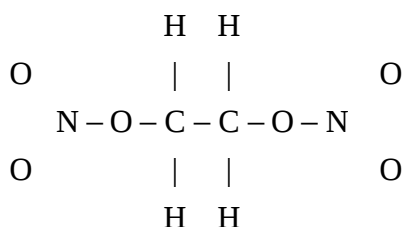
$$14 (\text{C} = \text{O}) + 6 (\text{O} - \text{H}) + 7 (\text{CO}_2 - \text{резонанс}) = 2238 + 654 + 231 = 3223 \text{ ккал.}$$

Таким образом, тепловой эффект:

$$2591,9 - 3223 = - 631,1 \text{ ккал}$$

Пример 2. Определить энергию распада молекулы динитрогликоля на N₂, 2H₂O и 2CO₂

Структурная формула:



Энергия связей исходной молекулы:

$$4 (\text{N} = \text{O}) + 4 (\text{C} - \text{H}) + 2 (\text{N} - \text{O}) + 2 (\text{C} - \text{O}) + 1 (\text{C} - \text{C}) = 4 * 108 + 4 * 98,1 + 2 * 61 + 2 * 86 + 85,5 = 1203,9 \text{ ккал/моль}$$

Энергия связей в молекулах продуктов с учетом резонансной энергии.

$$(\text{N} \equiv \text{N}) + 4 (\text{C} = \text{O}) + 2 (\text{CO}_2 - \text{резонанс}) + 4 (\text{O} - \text{H}) = 255,5 + 4 * 167 + 2 * 33 + 4 * 109 = 1395,5 \text{ ккал.}$$

$$Q = 1203,9 - 1395,5 = - 191,6 \text{ ккал/моль (тепло выделяется)}$$

Молекулярные вес M = 152 г/моль

Выделившаяся энергия на 1кг вещества

$$| Q | = 191,6 / 0,152 = 1260 \text{ ккал/кг}$$

Эта энергия сопоставима с энергией взрыва тротила, для которого $Q = 1000$ ккал/кг.

Основные результаты лекции.

1. Все вещества, встречающиеся в природе, являются устойчивыми и состоят из молекул. Молекулы являются устойчивыми частицами, так как образованы из атомов при помощи химических связей. При образовании химических связей, энергия выделяется, а при их разрыве энергия затрачивается, чем больше энергии выделяется при образовании связи, тем она прочнее, так на ее разрушение необходимо затратить больше энергии. Инертные газы в природе встречаются в виде атомов, так как их атомы обладают электронной структурой, к которой стремятся молекулы при их образовании, то есть их электронные структуры уже устойчивы.
2. Химические реакции, происходящие при взрыве и горении можно рассматривать как процесс разрыва связей молекул реагентов (веществ, вступающих в реакцию) с образованием новых связей для новых веществ (продуктов реакции). Количество атомов отдельных элементов при реакции сохраняется. То есть образуются связи между теми же элементами только в других сочетаниях. В результате, если энергия связей между атомами в продуктах сгорания больше (энергия выделяется при образовании связей), чем энергии связей в молекулах реагентов (при разрушении связей энергии затрачивается), то результирующий эффект дает выделение энергии, то есть реакция экзотермическая. Реакция горения именно такая.
3. Существуют известные сочетания веществ: углеводороды + кислород воздуха, органические вещества + кислород или нитросоединения, при взаимодействии которых в качестве реагентов происходит явление горения или взрыва. Но существуют также индивидуальные химические вещества: ацетилен, озон, тротил, динитрогликоль и т.д, молекулы которых распадаясь образуют новые вещества, а следовательно и связи, и эти перестройки связей сопротивляются горению и взрывам. Это индивидуальные горючие или взрывчатые вещества.

Вопросы для домашней работы.

1. Оценить тепловой эффект на основании энергии связей для реакций полимеризации этилена nC_2H_4 – полиэтилен и образовании бензола из ацетилена.
2. Оценить тепловой эффект реакции распада аммиачной селитры на азот, воду и кислород.
3. Как изменится тепловой эффект распада аммиачной селитры в присутствии сажи в количестве 6 г углерода на моль селитры.
4. Определить теплоту образования нормального бутана из молекулярного водорода и сажи (твердый углерод).
5. Определить теплоту образования ацетилена и дициана из сажи и H_2 и сажи и N_2 .
6. Определить теплоту образования NO из N_2 и O_2 .
7. Является ли реакция $N_2O + 3/2 O_2 = 2NO_2$ экзотермической?
8. Какая молекула устойчивее CH_4 или C_2H_2 (бутан или ацетилен)
9. Какая система обладает меньшей устойчивостью (C_2H_2 +воздух) или CH_4 +воздух.
10. Определить теплоту образования жидкой воды из элементов, используя энергии связей и теплоту конденсации.
11. Почему на испарение воды энергия затрачивается, а при конденсации пара выделяется?
12. Почему при образовании бензола из ацетилена энергия выделяется?