

## СОВРЕМЕННАЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ХИМИЯ ГАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ

Высокотемпературная химия накопила много экспериментальных факторов, а в конце прошлого века начала уже с успехом использовать глубокие интуитивные понятия об энергии, температуре, энтропии; настало время расцвета термодинамических теорий Гиббса, Лешателье, Вант Гоффа в приложении к химическим равновесиям.

Глубокое стремление человека к построению системы идей привело к открытию Д.И. Менделеевым системы элементов, освещенной впоследствии теорией Н. Бора и квантовой механикой (а также системы химических соединений с ее учениями о химической связи и о строении молекул и кристаллов).

К сожалению, до недавнего времени фактический материал по термодинамике химических равновесий и характеристике свойств соединений трудно было обобщить в свете, внесенном в науку Д.И. Менделеевым, так как проделанные измерения часто были недостаточно точны и полны для целеустремленных сопоставлений по всей системе и относились в основном не к газовым реакциям, а к более сложным для понимания случаям конденсированных, в частности растворных, систем. Типичная для минеральной химии малая летучесть многих соединений долгое время затрудняла изучение даже хлоридов металлов в газообразном состоянии, не говоря уже о еще более огнеупорных веществах, например окислах.

Фриц Хабер, опубликовавший в конце прошлого века свою классическую монографию "Термодинамика высокотемпературных газовых реакций", вынужден был использовать для своих рассуждений лишь немногие, легко переходящие в газообразное соединение при обычных температурах, соединения — воду, окись азота, аммиак, ацетилен, т.е. соединения атомов начала системы.

Текущее столетие было эпохой великих событий в науке и технике; достигло необычайного развития и экспериментальное изучение высокотемпературных газовых реакций и, что особенно важно, произошел пересмотр основ науки, обусловленный успехами электронной теории атомов и химических связей.

В то же время пережили существенную эволюцию наши представления о самой системе Д.И. Менделеева, властно потребовавшие новых экспериментальных методов, формулировок ряда оригинальных понятий и целеустремленных, систематически поставленных в этом свете исследований.

Уже в начале XX века периодическая система обогатилась законом монотонного роста ядерных зарядов, а также квантовым объяснением причин появления в ней периодов в результате экспериментально установленного сложного строения электронных оболочек. Вслед за

этим подробности строения поверхностного слоя оболочки атомов дали понимание классического учения о редокс-валентности, а Гаркинс развил идею о метрике попеременного чередования в системе нечетных и четных элементов. Наконец, учение о вторых квантовых числах привело к представлению о последовательном появлении в системе разнообразных, все более сложных, симметрий  $s, p, d$  и  $f$  электронных облаков, а также принесло в науку учение о внутренних электронных экранах. Была объяснена монотонность роста координационных чисел и поразительное многообразие типов химических связей. Учеником мendeleeвской школы Е.В. Бироном сформулировано понятие о вторичной химической периодичности в системе элементов.

За последние десятилетия на кафедре неорганической химии Ленинградского университета была развита идея о наложении на простейшую метрику системы сложной, влияющей на длины периодов ритмичности построения периодов. Речь идет прежде всего о последовательном появлении в системе кайносимметричных электронов  $1s, 2p, 3d, 4f, 5g$ , не имеющих в атомах внутренних добавочных максимумов электронной плотности, а поэтому из-за отсутствия отталкивательного псевдо-потенциала проваливающихся глубоко в остов электронной оболочки. В результате этого рождаются внутренние, глубоко лежащие экраны, влияющие на появление вторичной периодичности. Эти экраны, кроме заселенных уровней, имеют и электронные вакансии, существенно необходимые для построения комплексных соединений с высокими координационными числами, отвечающими соответствующим симметриям.

Предложенное кафедрой понятие кайносимметрии, т.е. последовательного вхождения в систему электронов новой симметрии, не имеющих добавочных внутренних максимумов электронной плотности, дало общее объяснение многим до недавнего времени разрозненным фактам; в частности оно осветило особые свойства типических (по терминологии Д.И. Менделеева) элементов, а также положение водорода и гелия как гомологов (но не аналогов) щелочных и щелочноземельных металлов. Оно дало твердую почву для соображений Д.И. Менделеева о значении четных и нечетных рядов системы (в противовес одностороннему увеличению понятия о гомологических ее группах) и в то же время послужило пониманию немонотонного хода свойств элементов во многих столбцах системы.

Кроме кайносимметричности, столь характерной для системы, яснее стали не только ритмически повторяющиеся и развивающиеся, особенно заметно в VIII периоде системы, электронные превращения: 1) IY период . . . . .  $4s$ ; 2) Y период . . . . .  $5s$ ; 3) UI период . . . . .  $6s, 5d$ ; 4) YII период . . . . .  $7s, 6d$ ; 5) VIII период . . . . .  $8s, 7d$  и  $8p^3$ , но и присутствие элементов предвестников, например  $Al, Si, P, S, Cl$  с их экстравалентными вакансиями, заселяемыми  $3d$ -электронами в молекулах, содержащих сильные электрон-акцепторы  $O$  или  $F$ . Это приводит к повышению до шестерки координационных чисел и осуществлению особых комплексов (например,  $C_2SiF_6$ ) элементами главных подгрупп, использующих при присоединении лиганд экстравакансии вместо вакансий внутренних экранов, характерных для комплексообразования в химии  $d$ -элементов.

В этой связи надо упомянуть и о заселении электронами экстравалентных  $4p$  вакансий — например у высокоспиновых комплексов  $C$  и вообще стремление к концентрациям не из 8, но из 18, валентных электронов.

Интересно и влияние экстравалентных электронов  $4f$  в химии соединений  $Sn, Sb, Te, J$ , т.е. предшественников лантаноидов.

В настоящее время стала яснее и роль представлений об отличии химического поведения ранних и поздних  $p, d$  и  $f$  элементов: роль, существенную для понимания причин особой прочности комплексов платины и ее соседей по системе.

Большое значение приобретает за последние годы учение о корреляции движений электронов, а также представление о сгущении, (в известных случаях и о расщеплении электронных уровней в более тяжелых атомах) и о кластерах, соединениях, содержащих связи металл-металл опять-таки в соединениях тяжелых атомов особенно  $U$  периода системы.

Все более осознаются теперь законы влияния атомных масс на значения энергий колебательных квантов и на динамику реакций, а также существенная роль ядерных зарядов в процессах спин-орбитальных сопряжений и в каталитических эффектах атомов.

Что касается кинетики высокотемпературных газовых реакций и химической динамики элементарных актов, в Советском Союзе выдающееся значение имели исследования Института химической физики, одним из участников первоначальной организации которого еще в Ленинграде мне посчастливилось быть полвека тому назад.

Исключительно важно для химической науки также разрешение ленинградским математиком Л. Фадеевым фундаментальной (в течение столетий не поддававшейся освоению) задачи механики системы трех тел, особенно существенное, как теперь показано, не только для астрофизики, но и для квантовой химии: ведь именно столкновение трех частиц и становится основным явлением для химической динамики элементарных процессов. Характерно в связи с этим, что за последние годы мировая пресса начала интенсивную публикацию химических работ, использующих компьютерное вычисление с помощью уравнений Фадеева.

Нельзя, конечно, одновременно не отметить важного значения теоретических работ зарубежных авторов: Кека, Бернштейна, Апплтона, Портера, Поляни и других, давших полную картину химической динамики как процессов диссоциации двухатомных молекул, так и реакций рекомбинации двух атомов с участием третьей частицы, отводящей энергетический экзоэффект реакции.

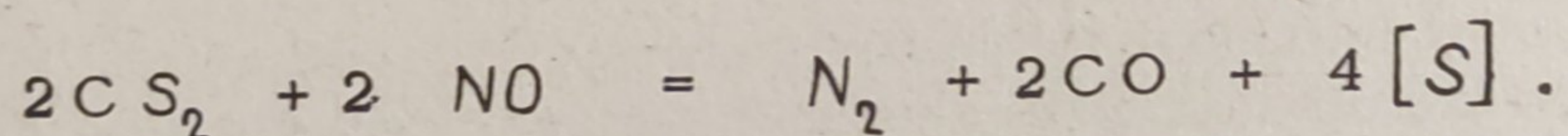
Достаточно в этом свете напомнить хотя бы последние исследования молекул  $N_2$  в широком интервале температур: от  $90^\circ K$  (рекомбинация) вплоть до  $15000^\circ K$  (диссоциация)

Авторами этих работ изучены последовательные акты накопления молекулой  $N_2$  достаточного для диссоциации запаса колебательных (около 15) и вращательных (около 5) квантов; изучены вероятности каскадного отвода экзоэнергии процесса рекомбинации атомов при многократных столкновениях с третьим телом; исследовано также влияние метастабильности первого триплетного возбужденного уровня молекулы  $N_2$ , с которого диссоциация идет вдвое скорее, чем с основного синглетного уровня. Теоретически установлена и учтена

также роль образования особых орбитальных квазимолекул ( с преобладанием планетарного вращения атомов над обычными внутримолекулярными колебаниями); проанализирована и природа активационного барьера, исследована возможность туннельного эффекта сквозь потенциальный максимум кривой вибрационной энергии при диссоциации  $N_2$ .

Современная наука и техника отличаются столь быстрым развитием, что нас сегодня не может уже удовлетворить характеристика, даваемая достижениями современной высокотемпературной химии: мы стремимся опередить время и требуем от себя планирования науки с учетом ее перспектив. Поэтому я хотел бы сегодня не ограничиться описанием достигнутого наукой состояния, но попытаться наметить некоторые из проблем, стоящих перед нами, как вехи недалекого будущего.

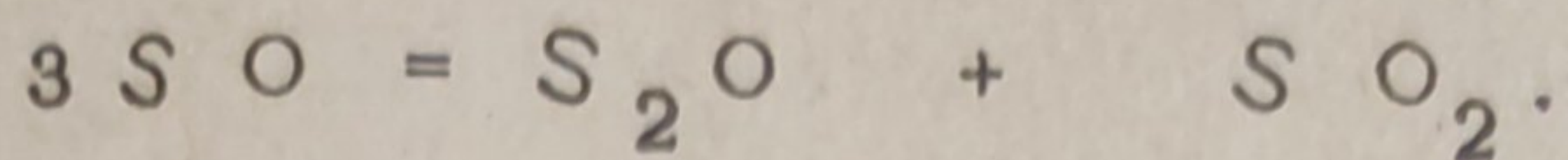
Первой из них можно назвать наметившуюся за последнее десятилетие область исследований так называемых горячих газовых реакций, протекающих в ансамбле молекул, отклоняющихся от распределения Максвелла, т.е. потерявшего классическое понятие о температуре; в частном случае могут изучаться и газы, имеющие в одно и то же время различные температуры: одну для колебательного, другую для вращательного и третью для поступательного движения молекул. Примером может служить газовая смесь молекул сероуглерода и окиси азота при ее вспышке, происходящей с ослепительным светом:



В этой важной области исследований систем с не достигнутой еще релаксацией движений следует считать поразительными по своим результатам последние работы Мэена (Mahon) и Вольфганга. Нам сейчас уже приходится считаться с коренными различиями обыкновенных "термальных реакций", протекающих в газе, содержащем молекулы, расщатываемые обычными столкновениями с энергией, достигающей значений 0,1 — 0,3 электроновольта, и "горячих реакций," для которых характерны соударения с энергиями порядка десятков и даже сотен электроновольта.

Второй проблемой развития нашей науки является необходимость изучения особых состояний молекул, характеризующихся предлагаемым мною термином "эфемерные молекулы". Такие молекулы, принципиально устойчивые в отношении реакций их диссоциации, требующей затраты энергии порядка десятков килокалорий, а в отдельных случаях превышающей даже сотню килокалорий на моль, могут обладать очень большой реакционной способностью, приводящей их либо к дисмутации, либо к быстрой полимеризации, к переходу в твердое состояние или к каким-нибудь иным, очень быстрым химическим взаимодействиям.

Ярким примером может служить предполагавшаяся еще недавно существующей при комнатной температуре моноокись серы. На самом деле оказалось, что это вещество даже в обычных условиях температуры почти мгновенно превращается в смесь  $S_2O$  и  $SO_2$ ; реакцию дисмутации можно записать следующим образом:



Эфемерными оказались и газообразные молекулы состава  $\text{CS}$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{NS}$ ,  $\text{PO} \cdot \text{ClO}$  — все содержащие в своем составе хотя бы один некайносимметричный атом элемента третьего периода системы — например,  $\text{Si}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Cl}$ . Этим они отличаются, например, от молекул  $\text{CO}$ , составленных только из двух кайносимметричных атомов второго периода системы, а поэтому обладающих очень большими, не доступными при обычных температурах энергиями возбуждения триплетных, т.е. реакционно способных, состояний. Только что перечисленные мною эфемерные частицы обладают энергиями возбуждения, имеющими величины, не превышающие 3 электронвольт, т.е. в три раза меньше, чем энергии первого возбуждения молекул окиси углерода. Кроме того, из-за присутствия в молекулах  $\text{CS}$ ,  $\text{PO}$ ,  $\text{ClO}$ ,  $\text{SiO}$ , более тяжелых атомов третьего периода системы, эти вещества автокаталитически освобождаются от спинового запрета, переходя из синглетного основного в триплетное возбужденное и реакционноспособное состояние.

В настоящее время известен целый мир эфемерных молекул, о существовании которого наука недавно ничего не знала. Эфемеры отличаются принципиальной устойчивостью к реакциям простой диссоциации от репульсивных состояний (т.е. от действительно неустойчивых, самораспадающихся молекул, не имеющих ямы на потенциальной кривой) и вместе с тем резко повышенной реакционной способностью.

Последнее обстоятельство не мешает эфемерам быть промежуточными звеньями в виде акривационных комплексов (с достаточным временем существования — порядка не менее  $10^{-14}$  секунды), чтобы произошла желаемая реакция.

Подобно тому, как мир устойчивых изотопов оказался окруженным набором изотопов радиоактивных, а основное устойчивое состояние молекул может сопровождаться потенциальными кривыми многочисленных, мимолетно существующих возбужденных состояний, мир обычных устойчивых молекул сосуществует с миром эфемеров, которые не следует рассматривать упрощенно, просто как обломки обычных молекул.

В-третьих, нельзя не высказать здесь еще одной перспективы, обсужденной на нашей кафедре — весьма относительно хронохимии, т.е. суждения, утверждающего большое значение в химии специфических, временных (статистического характера) констант, характеризующих продолжительность существования во времени определенных реакционно-способных состояний молекул.

Эти константы  $\tau$  должно сопоставить с продолжительностью молекулярных столкновений и с временами, потребными на протекание элементарных химических актов. Только при надлежащем согласовании или как бы перекрывании упомянутых времен могут протекать решающие стадии элементарных актов, от которых зависят макронаблюдаемые реакции.

Прошлый век был эпохой рождения стереохимии; конец текущего столетия, можно полагать, станет эрой новой области нашей науки — появится учение о химической хронохимии: к трем пространственным

координатам добавится четвертая — временная, как новая степень свободы.

Катализаторы — это частицы, также приспособленные к содействию реакции не только в пространственном смысле — как ключ к замку, но и как хронохимически удобный фактор.

Четвертой перспективой развития высокотемпературной газовой химии можно назвать проблему активационного барьера химических реакций. Мы уже далеко ушли от старинных, формальных представлений Аррениуса, а затем и от идей Поляни и Огга. Более современная теория Фишберга, призывающая на помощь, кроме пересечения потенциальных кривых, предварительное накопление колебательных квантов (например, при эндореакции распада  $\text{CO}_2$  на  $\text{CO} + \text{O}$ ) также не имеет общего значения, так как не затрагивает смысла горба, отвечающего обратной экзореакции соединения  $\text{CO}$  и  $\text{O}$ .

Работы Портера дают некоторое понимание путей реакций, проходящих выше или ниже активационной вершины, но не дают общего решения.

Больше надежды можно, по-видимому, возлагать на изучение горбов на потенциальных кривых вращательных квантов, но пока это еще перспектива будущего развития химии.

Пятой перспективой развития учений о газовых реакциях может служить идея о качественном переходе от теории одноатомных молекул к теории диатомов, затем к учению о низкомолекулярных мономерам, к высокомолекулярной химии и, наконец, к химии конденсированного строения.

Все эти ступени познания резко отличаются друг от друга по набору специфических понятий и теорий, что следует ясно осознавать.

В заключение следует сказать, что значение, придаваемое и сейчас, и в будущем времени учению о системе элементов, надо понимать в очень высоком смысле.

Мы теперь уже очень хорошо знаем, что в нашей Галактике периодическая система за все время существования галактического скопления звезд, т.е. за  $15 \cdot 10^9$  лет многократно рождалась при взрывах сверх новых звезд и генетически возникала около трех миллиардов раз.

В прошлом веке родился человек, который не только впервые творчески осознал существование системы элементов, но и услышал своим чутким слухом ритмическую гармонию, связывающую все элементы в одно стройное целое.

Древние греческие философы предполагали, что воображаемые ими небесные хрустальные сферы при своем вечном вращении издают гармоничные звуки, музыку небесных сфер, которую люди перестали слышать, так как привыкли к ней как к неизбежной гармонии, сопровождающей человека с момента его рождения и звучащей настолько непрерывно, что ее даже называли термином "тишина", т.е. неизбежный вечный фон ко всему, что совершается в мире.

Д.И. Менделеев первым переступил этот барьер "тишины", и с тех пор мы кое-что вслед за ним начинаем понимать в ритмике и гармонии Вселенной. В этом и красота, и величие мира и человека, познающего его, а также залог будущих успехов науки и техники на благо человечества.

Мы должны надеяться на то, что великий контрапункт трех периодичностей — протонной, нейтронной и электронной — даст будущим высокотемпературной и сверхвысокотемпературной химиям большую силу для проникновения в тайны материальной природы.