

В. А. Лишневский



НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ФИЗИКИ:

**ВЛИЯНИЕ КООПЕРАТИВНОСТИ,
ТУННЕЛИРОВАНИЯ
И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ**

В. А. Лишнеvский

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ
И ФИЗИКИ:

ВЛИЯНИЕ КООПЕРАТИВНОСТИ,
ТУННЕЛИРОВАНИЯ
И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Лишнеvский, В. А. Низкотемпературные исследования в области химической кинетики и физики: влияние кооперативности, туннелирования и фазовых переходов / В. А. Лишнеvский. – Минск : БГУ, 2008. – 215 с. – ISBN 978-985-485-885-2.

В монографии рассмотрено неизвестное ранее явление сверхвысокой специфической реакционной способности замороженных донорно-акцепторных молекулярных систем с сильным кооперативным взаимодействием реагентов, реализующейся вблизи или при температурах фазовых переходов в твердом состоянии и в широком интервале температур при смешении жидких реагентов. Изложены и обсуждены результаты исследования кинетики быстрой низкотемпературной реакции NH_3 с CO_2 в режиме химического осаждения из газовой фазы при обычных и пониженных температурах и небольших давлениях смесей, который позволяет получить численные значения кинетических величин.

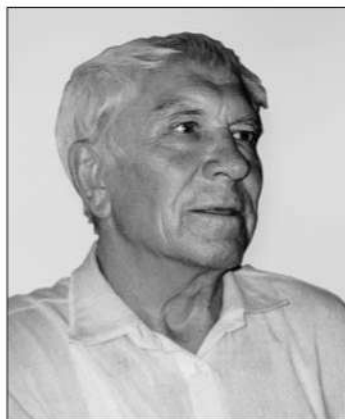
Для научных и инженерно-технических работников, преподавателей высшей школы, аспирантов, магистрантов и студентов старших курсов химических специальностей.

Табл. 14. Ил. 87. Библиогр.: 96 назв.

Научный редактор
заведующий сектором стабилизации полимеров
НИИ физико-химических проблем БГУ,
кандидат химических наук *В. П. Прокопович*

Рецензент
доктор химических наук, профессор *Г. Я. Кабо*

Владимир Анисимович ЛИШНЕВСКИЙ



Владимир Анисимович Лишневский почти 30 лет преподавал на кафедре физической химии химического факультета БГУ. Его блестящие лекции по химической кинетике оставили глубокое впечатление у многих студентов и преподавателей химического факультета.

В. А. Лишневский установил многочисленные факты протекания ряда химических реакций с неожиданно высокими скоростями при низких температурах в конденсированных средах. Им опубликовано более 70 научных работ (в том числе 2 учебных пособия) по химической кинетике и химической физике.

Работы Владимира Анисимовича получили высочайшую оценку специалистов в области химической кинетики и стали основой для развития нового научного направления — кинетика и механизмы химических реакций при низких температурах, поддержанного Государственным комитетом по науке и технологиям Совета Министров СССР.

Владимир Анисимович прожил долгую и интересную жизнь. Родился 6 мая 1928 г. в дер. Ново-Ханино Глинского (Ельнинского) района Смоленской области. Начав учебу в школе в 1935 г., он вынужден был прервать ее в 1941 г. в связи с оккупацией и только в 1950 г. возобновил учебу в вечерней школе, которую закончил с серебряной медалью. Трудовой путь начал с 10-летнего возраста в колхозе, в 1943—1944 гг. прошел военную подготовку и с 1944 по 1950 г. служил в Советской Армии.

В 1953 г. Владимир Анисимович был зачислен студентом химического факультета МГУ. По окончании с отличием МГУ в 1958 г. проходил обучение в аспирантуре. Под руководством академиков Н. Н. Семенова и

Н. М. Эммануэля он подготовил и успешно защитил в 1964 г. кандидатскую диссертацию на тему “Быстрые химические процессы в конденсированной фазе при низких температурах”.

С 1962 по 1967 г. В. А. Лишневский работал старшим научным сотрудником Всесоюзного научно-исследовательского института синтетических волокон в г. Калинин, где выполнил уникальные исследования по механохимии полимеров. С 1967 по 1995 г. Владимир Анисимович — доцент кафедры физической химии химического факультета БГУ.

Служба в Советской Армии и плодотворная научно-педагогическая деятельность ученого отмечены четырьмя правительственными наградами.

До последних дней жизни (умер в апреле 2007 г.) В. А. Лишневский трудился над настоящей монографией, в которой обобщил свои исследования в области химической кинетики и физики.

Профессор *Г. Я. Кабо*

ПРЕДИСЛОВИЕ

В монографии изложены и обсуждены результаты низкотемпературных исследований в области химической кинетики и физики, выполненных автором или под его руководством на кафедре физической химии БГУ и в секторе (позже – отделе) физикохимии низких температур НИИ физико-химических проблем. Приведены также данные работ, выполненных автором ранее в МГУ и Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетических волокон (ВНИИСВ) [1].

Предварительно кратко рассмотрены результаты работ автора по кинетике реакции газообразного хлора с металлическим серебром [1, 2], механохимии полимеров [1, 3–8], ионике [1], хроматографии разреженных газов [1, 9–16], статическому электричеству и индуцируемым им явлениям в разреженных газах при низких и обычных температурах [1, 17, 18]. Обнаружено (1971), в частности, аналогичное фарадеевской индукции явление индуцирования заряженным телом импульсных электроразрядов и световых вспышек в трубке или сосуде с разреженным газом при их (заряженного тела и трубки) относительном движении, а также явление индуцирования неподвижным заряженным телом импульсного (или непрерывного – в зависимости от условий) электроразряда и свечения в потоке разреженного газа.

Одна из основных глав книги (гл. 6) посвящена начатым в 1958 г. исследованиям в новой области химии – химии низких температур, или криохимии [1, 19–71]. Было обнаружено (1958–1959) [19–21], исследовано [1, 19–71] и обосновано [1, 22, 23, 26, 28–31, 41] неизвестное ранее явление сверхвысокой (в 10^{30} – 10^{60} раз превышающей ожидаемую при низких температурах на основе данных для газовой фазы при высоких температурах) специфической реакционной способности замороженных донорно-акцепторных молекулярных систем с сильным кооперативным взаимодействием реагентов, реализующейся вблизи или при температурах фазовых переходов в гетерогенных и твердых гомогенизированных смесях и в широком интервале температур при смешении жидких реагентов.

Было показано, что в противоречии с законом Аррениуса многие **экзотермические** химические реакции различных классов между валентно-насыщенными (часто неполярными) молекулами, не идущие из-за высоких энергий активации непосредственно в га-

зовой фазе при обычных и умеренных температурах (за исключением, возможно, реакций NO с O_2 и Cl_2), проходят самопроизвольно и очень быстро (часто как взрывные), направленно и до конца в конденсированной фазе при весьма низких (вплоть до -196°C) температурах, при которых “нормальные” химические реакции вовсе не должны были бы идти [1, 19–71]. К таким реакциям относятся: присоединение галогенов, гидрогалогенов и $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{NO}_2$ к олефинам (кроме этилена, который легко реагирует только с галогенами); замещение водорода на галоген в ароматических соединениях (кроме бензола); неорганические реакции присоединения ($\text{NO} + \text{O}_2$; $\text{NO} + \text{Cl}_2$; реакция $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ с образованием карбамата аммония), обменного замещения ($\text{HBr} + \text{Cl}_2$) и окислительно-восстановительные ($\text{N}_2\text{O}_4 + \text{HCl}$; $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NH}_3$). Наиболее быстрые реакции завершаются за малые доли секунды. Изучено более 20 реакций 7 типов.

Обобщены результаты пионерских комплексных исследований (методами низкотемпературной термографии, спектроскопии, электропроводности, хемилюминисценции, хроматографии) быстрых низкотемпературных реакций. Результаты проиллюстрированы 46 рисунками. На основе анализа новых [1, 32–71] и ранее полученных [19–31] экспериментальных данных сформулирован ряд принципиальных выводов и заключений о закономерностях и механизме рассматриваемых реакций.

В главе 7 изложены и обсуждены результаты кинетических исследований перспективной в прикладном плане реакции $2\text{NH}_3(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OCNH}_2(\text{тв})$ в режиме химического осаждения из газовой фазы при небольших давлениях газовых смесей и обычных или пониженных температурах [1, 39, 40, 48, 49, 51–54, 57, 60–62, 64, 66–71]. Проведение быстрых низкотемпературных реакций в таком режиме позволяет получить численные значения кинетических величин в изотермических условиях, которые трудно получить в опытах с замороженными гетерогенными и гомогенизированными смесями. Кроме того, результаты исследования кинетики процессов химического осаждения из газовой фазы, особенно в молекулярных донорно-акцепторных системах при обычных и пониженных температурах, представляют и большой самостоятельный интерес (химическая кристаллизация, технология тонких пленок, физика кристаллизации из паровой фазы, физика и химия поверхностей и др.).

Автор выражает благодарность доктору химических наук, профессору Г. Я. Кабо за рецензирование рукописи и полезные замечания и советы, кандидату химических наук В. С. Круку, Л. Л. Искрицкой и Л. С. Карпушенковой – за подготовку компьютерного текста рукописи, а также сотрудникам Управления редакционно-издательской работы БГУ за помощь при подготовке рукописи к печати.

РЕАКЦИИ ГАЗОВ С МЕТАЛЛАМИ

В работе “О взаимодействии молекулярного и атомарного хлора с металлическим серебром”, выполненной на кафедре химической кинетики МГУ, выяснялась возможность применения металлического серебра для обнаружения и оценки концентрации атомов хлора как активных промежуточных частиц в реакциях хлорирования [1, 2]. Выбор серебра, как возможного индикатора на атомы хлора, был обусловлен тем, что, по литературным данным на то время, металлическое серебро не реагирует при обычных температурах с сухим молекулярным хлором, но хорошо реагирует с атомарным хлором. Так как концентрации атомов хлора в реакциях, протекающих с их участием, малы, была разработана высокочувствительная методика с применением радиоактивного серебра.

Применение этой методики позволило впервые обнаружить реакцию сухого молекулярного хлора с металлическим серебром при комнатной и пониженных температурах. Поэтому возникла необходимость изучения и этой реакции, которая представляет большой самостоятельный интерес: характер и закономерности взаимодействия газов с твердыми поверхностями, кинетические закономерности и механизм гетерогенных реакций и процессов формирования тонких пленок, — все это важно для понимания коррозионных, каталитических и металлургических процессов.

Была изучена кинетика реакции с молекулярным хлором при 20 °С. Кинетические кривые в отличие от кривых для реакции атомарного хлора оказались сложными и состоящими из двух последовательных участков. При давлении хлора 10 мм рт. ст. в первые 5 мин относительно быстро реагирует в среднем около 12 атомных слоев серебра, после чего в течение примерно часа реакция практически не идет, что можно объяснить образованием сплошной аморфной пленки продукта. Последующий резкий подъем на кинетической кривой (второй участок) может быть обусловлен предварительной медленной кристаллизацией продукта с образованием островковой структуры или сплошной кристаллической пленки хлористого серебра, то есть дальнейшим протеканием реакции уже в присутствии кристаллической фазы конечного продукта. За 36 ч реагирует примерно 48 атомных слоев серебра.

Было изучено влияние давления хлора и температуры в интервале от -78° до 100°C на ход реакции на первом участке кривых. Показано, что при давлении хлора выше 100 мм рт. ст. оно не оказывает влияния на глубину реакции. Установлены математические зависимости толщины слоя продукта от давления хлора на первом участке и от времени — на обоих участках.

В противоположность реакции с молекулярным хлором в случае фотохимической реакции начальный участок кинетической кривой (давление хлора 1 мм рт. ст., температура 20°C) близок к линейному, несмотря на относительно большую толщину слоя хлористого серебра, то есть в определенных пределах скорость реакции в первом приближении не зависит от толщины образовавшейся пленки AgCl [1, 2]. Было показано также, что количество прореагировавшего серебра пропорционально концентрации атомарного хлора.

Полученные результаты могут иметь общее значение для так называемых процессов “потускнения”.

Результаты исследования впоследствии были подтверждены австралийскими учеными, использовавшими другой, оптический, метод исследования.

2

МЕХАНОХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

1. Опубликовано несколько работ по результатам исследований в области физикохимии полимеров, выполненных в 1960-е гг. и позже во ВНИИСВ и в БГУ [1, 3–8]. Эти работы положили начало новому направлению исследований в области механохимии полимеров — исследованию химических реакций, инициируемых ориентационной вытяжкой.

Ориентационная вытяжка является важной технологической стадией в производстве волокон, пленок и лент из высокомолекулярных веществ. После вытяжки полимерные материалы обладают более высокими показателями модуля упругости и прочности на разрыв. Улучшение физико-механических свойств полимеров в вытянутом состоянии обусловлено ориентацией молекулярных цепей

и, как следствие, возникновением фибриллярной структуры. Раньше в литературе по ориентационной вытяжке полимеров рассматривались только физические изменения структуры — разворачивание и ориентация макромолекул, ориентация кристаллитов, плавление и рекристаллизация кристаллитов, возникновение микротрещин или пустот и т. д. Возможность химических реакций при вытягивании полимеров не принималась во внимание. Считалось, что из-за сравнительно низких температур (обычно 0–100 °C), малых растягивающих нагрузок (<5 кГ/мм²) и кратковременности (доли секунды) механических воздействий, химические изменения макромолекул не имеют места.

С помощью метода ЭПР в 1965–1966 гг. впервые было показано, что при холодной вытяжке различных по структуре и свойствам карбо- и гетероцепных полимеров — полипропилена, поливинилхлорида, поликапролактама (капрона), полиэтилентерефталата, полиметафениленизофталамида (фенилона) — рвутся химические связи и образуются ориентированные свободные макрорадикалы (10^{15} – 10^{17} г⁻¹), концентрация которых экспоненциально растет с увеличением степени вытяжки. Растет она и с понижением температуры вытяжки. Спектры ЭПР соответствуют чисто полимерным (капрон) или перекисным радикалам со временем жизни при обычных условиях до 60 мин, либо стабильным макрорадикалам или радикалам ингибиторов. Доля разрываемых макромолекул, например, в ПВХ составляет примерно 0,001.

Для некоторых полимеров образование свободных макрорадикалов зарегистрировано также после формирования струи и фильтровой вытяжки волокон. (Интересно отметить, что спектр ЭПР легко регистрируется в некачественной писчей бумаге желтоватого цвета, если ее просто помять пальцами.)

Кроме узких линий ЭПР свободных радикалов, в вытянутых и невытянутых волокнах регистрируются очень широкие линии (ферромагнитный эффект). Проверено влияние различных факторов на эти линии. Поскольку полимеры термодинамически нестабильны относительно простых веществ, не исключено, что широкие линии частично обусловлены продуктами осмоления и обугливания. Действительно, выдержанные во времени после формирования ПЭТФ — волокна сильно разогреваются и “дымят” при холодной вытяжке [3].

Наряду с известными методами вытяжка была рекомендована как новый, простой и удобный, способ получения ориентированных свободных макрорадикалов.

Как известно, свободные радикалы способны инициировать цепные реакции. С другой стороны, при вытяжке происходит пе-

рестройка структуры по типу фазового перехода, возникают разогревы и резко увеличивается подвижность макромолекул или их сегментов. На основе этого был сделан вывод, что вытяжка может вызывать заметные химические изменения в полимерах. Предполагая, в частности, что примерно 0,01 часть радикалов рекомбинирует с образованием сшивок и разветвлений и что в реакциях окисления длина цепей порядка 100–1000, можно было ожидать образования в результате вытяжки 10^{13} – 10^{15} сшивок и разветвлений и 10^{17} – 10^{20} кислородсодержащих групп на грамм полимера.

Действительно, с помощью методов ИК-спектроскопии и бромирования было показано, что при ориентационной вытяжке волокон из ПП и ПВХ образуются новые химические группировки – связи С=С (до $4 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$), гидроксильные и карбонильные группы, – свидетельствующие о протекании цепных свободно-радикальных реакций. Полученные результаты однозначно указывают на необходимость учета механохимических явлений при формировании и ориентационной вытяжке волокон и пленок. Характер химических изменений, вызываемых вытяжкой, существенно различен для волокон и пленок, что может быть связано с сильной электризацией волокон при их вытяжке и значительным вкладом в общее изменение реакций с участием макроионов.

Были указаны возможные области практического использования обнаруженного явления.

2. Кроме применяемого в промышленности фильерного способа получения ориентированных волокон путем формирования и вытяжки нитей, в 1960-х гг. было известно несколько других способов создания ориентированных волокнистых структур, а именно: расщепление пленок, направленная твердофазная полимеризация, привитая полимеризация газообразных мономеров на поверхности готовых ориентированных волокон.

В 1966 г. совместно с сотрудниками ВНИИСВ С. А. Грибановым, Л. Н. Zubовым и В. А. Пантаевым было обнаружено образование волокнистых ориентированных структур при однонаправленном сдвиговом воздействии на порошкообразный ПВХ [8]. По-видимому, подобным же образом могут быть получены ориентированные волокнистые структуры и некоторых других полимеров. Очевидно, что волокнистая структура асбеста своим происхождением также обязана сдвиговым воздействиям на него перемещающихся в земной коре пород.

3. Совместно с другими сотрудниками ВНИИСВ были проведены также и другие исследования по структуре и физико-химиче-

ским свойствам волокнообразующих полимеров и химических волокон с использованием спектральных методов (УФ, ИКС, спектры КР): по разработке методик получения ИК-спектров синтетических волокон, влиянию температуры и условий приготовления образцов на ИК-спектры ПВХ и волокон на его основе, изучению стереорегулярности ПВХ, термической деструкции полиакрилонитрила (ПАН) в интервале 120–200 °С, исследованию систем вода-роданид натрия и диметилформамид (ДМФ)-хлористый литий. Были обнаружены нелинейные концентрационные эффекты в водных растворах роданистого натрия [1]. Результаты этих исследований были изложены в ежегодных отчетах ВНИИСВ за 1963–1967 гг.

3

ИОНИКА

Система вода – роданистый натрий применяется в промышленности как среда для полимеризации акрилонитрила и как растворитель ПАН, а система ДМФ – хлористый литий в качестве растворителя фенолона.

Исследование этих двух систем методом ИКС было продолжено в 1967–1968 гг. на кафедре физической химии БГУ [1].

Эти системы представляют интерес по следующей причине. В отличие от большинства обычных систем вода – соль – низкомолекулярный (или полимерный) органический неэлектролит, в которых растворимость полимера в воде резко снижается при добавлении соли (эффект “высаливания”), в случае системы вода – роданид натрия – ПАН (как и в системе ДМФ – хлорид лития – фенолон) имеет место обратный эффект: водонерастворимый полимер хорошо растворяется только в высококонцентрированных растворах определенных солей. Растворяющая способность таких солей сильно зависит как от катиона, так и от аниона, возрастающая при повышении поляризуемости аниона. Минимальная концентрация роданистого натрия в воде, при которой происходит растворение ПАН, составляет 43–45 вес.%. При 25 °С максимальная концентрация этой соли в воде, при которой получают прозрачные растворы, составляет 70 вес. %, что соответствует двум молекулам воды на одну “молекулу” соли.

Можно было предположить, что в водных растворах роданистого натрия (как и в случае других “растворяющих солей”) при концентрациях соли выше 43–45 вес. % изменяются тип (природа) и структура составляющих раствор частиц, которые за счет энергетического или энтропийного фактора способны растворять ПАН, характер взаимодействия между ними и структура раствора.

С целью выявления таких изменений и были изучены ИК-спектры водных растворов роданистого натрия (0–58 вес. %) в области обертонов ($4000\text{--}11000\text{ см}^{-1}$, кювета постоянной толщины) и в основной области спектра ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$). Для записи спектров в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ использовали пластинки из фтористого кальция, а также безокошечную кювету. Следует отметить, что получение спектров поглощения жидкой воды и водных растворов в ИК-области представляет значительную трудность, так как необходимы материалы (окошки для кювет), не взаимодействующие с водой и прозрачные в широком спектральном интервале. Кроме того, из-за сильного поглощения воды трудно получить количественные данные по оптической плотности полос воды в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Результаты спектроскопических исследований растворов роданистого натрия в воде и хлористого лития в ДМФ остались неопубликованными в периодической печати из-за их предварительного характера. Поэтому имеет смысл рассмотреть их здесь более подробно, так как они могут иметь важное значение для физической, полимерной и биологической химии.

Было найдено, что на кривых зависимости пиковой оптической плотности полос воды (полосы в области обертонов), их полуширины и положения максимума от концентрации соли наблюдаются экстремумы и другие отклонения от плавности в узких концентрационных интервалах. Такие аномальные изменения зарегистрированы в следующих интервалах концентраций роданида натрия: 0–1 % (в 1 % растворе на одну молекулу соли приходится 450 молекул воды, то есть их соотношение равно 1 : 450; сдвиг максимума полосы валентных колебаний молекул воды 3430 см^{-1} или полосы в целом на 15 см^{-1} в сторону коротких длин волн, ее заметное уширение с последующим сужением при более высоких концентрациях соли и другие изменения в спектре воды указывают на кооперативный характер Н-связей в кластерах жидкой воды, когда разрыв одной из Н-связей ведет к ослаблению соседних Н-связей); 20–24 % (в 24 % растворе – 1 : 14; достижение границы полной гидратации, когда все молекулы воды входят в гидратные оболочки); 36–42 % (в 36 % растворе – 1 : 8, в 42 % – 1 : 6, среднее

межионное расстояние — около 0,5 нм; сильная ассоциация ионов с образованием гидратированных ионных пар, в которых катион и анион, возможно, связаны друг с другом через одну молекулу воды); а также в областях 47 и 53 % (1 : 5 и 1 : 4, пики на кривых для полос либрационного и валентного колебаний молекул воды; дальнейшие изменения в ионных парах, тройниках и более сложных ионных кластерах, а также в структуре раствора, происходящие по мере уменьшения среднего межионного расстояния и числа молекул воды на одну “молекулу” соли, которые затрагивают и связь углерод-азот в роданид-ионе; не исключено также согласованное образование комплексных анионов $\text{NCS-H}_2\text{O}$ состава 1 : 5 и 1 : 4, так как в роданид-ионе имеются 4 неподеленные пары электронов и 2л-связи).

Полоса валентных колебаний связи $\text{CN } 2070 \text{ см}^{-1}$ в роданид-ионе начинает заметно сдвигаться в высокочастотную область и одновременно уширяться ($\Delta\nu_{1/2} = 40 \text{ см}^{-1}$) только при концентрациях соли выше 42–44 %, то есть при тех же концентрациях соли, при которых начинает растворяться ПАН. При более низких концентрациях соли никаких заметных изменений частоты и полуширины этой полосы не происходит. В этой же области концентраций (40–44 %) начинается гораздо более резкое возрастание плотности раствора с концентрацией соли, что указывает на резкое изменение структуры раствора. Сдвиг и уширение полосы 2070 см^{-1} свидетельствуют о перераспределении электронной плотности в роданид-ионе и усилении его взаимодействия с ближайшим окружением. При этом может существенно увеличиться поляризуемость аниона и сильно возрасти растворяющая способность данной соли по отношению к ПАН. Возможно, что при концентрациях соли выше 42–44% образуются частицы типа $\text{Na-N}\equiv\text{C-S}^-$, или $[\text{Na-NCS-Na}]^+$. Полезную информацию о структуре составляющих раствор частиц, по-видимому, могли бы дать спектральные и рентгенографические исследования твердого кристаллогидрата $\text{NaSCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Сравнительное изучение ИК-спектров жидкого ДМФ и его разбавленных растворов в CCl_4 показало, что в жидком ДМФ его молекулы сильно ассоциированы за счет Н-связей. Путем выкристаллизации из пересыщенных растворов были выделены твердые комплексы ДМФ — LiCl и ДМФ — NaSCN и получены их ИК-спектры. В комплексах ДМФ — LiCl координация иона лития с молекулой ДМФ осуществляется через атом кислорода, а в комплексах ДМФ — NaSCN молекула ДМФ координируется с роданид-ионом.

Все полученные данные позволили предположить, что растворимость ПАН в концентрированных водных растворах роданистого натрия обусловлена либо комплексообразованием, либо сольватацией сильно полярных нитрильных групп $C\equiv N$ полиакрилонитрила ионными парами $[Na(H_2O)_xSCN; x \leq 5]$ за счет сильного дипольного или ион-дипольного взаимодействия, а растворимость фенилона в концентрированных растворах хлористого лития в ДМФ — комплексообразованием $[Li(ДМФ)Cl]$ с амидными и, возможно, фениленовыми группами фенилона.

Полученные данные по ИК-спектрам тонких пленок воды не согласуются с моделью непрерывного распределения Н-связей, а свидетельствуют в пользу “смешанной” модели.

Отмечены различия в ИК-спектрах тонких пленок воды, полученных между двумя пластинками из фтористого кальция (статические условия) и на вращающейся капроновой сетке (безокошечная кювета, динамические условия), которые указывают на различие в структуре этих пленок.

4

ХРОМАТОГРАФИЯ РАЗРЕЖЕННЫХ ГАЗОВ

1. Развитие исследований в области криохимии потребовало разработки соответствующей аппаратуры, устройств, методов и методик исследования и модификации известных методов и методик применительно к условиям высокого вакуума и низких температур. В частности, для хроматографического анализа исходных веществ и продуктов низкотемпературных реакций, проводимых в вакуумных установках, были разработаны два устройства для дозирования проб разреженных газов или паров (с минимальным давлением 0,1 и 0,01 мм рт. ст.) в хроматограф из вакуумных установок без соприкосновения проб с атмосферой [1, 9–16].

В одном из устройств для отбора проб из вакуумных установок, переноса и ввода их в дозирующий объем крана-дозатора используется переносной герметичный пробоотборник с вакуумным краном и приваренным U-образным манометром. В другом устройстве в единый комплекс объединены дозирующий узел, газовый хроматограф и высоковакуумная стеклянная установка, все элементы соединены герметично.

В обоих устройствах минимальная величина вводимой в колонку хроматографа пробы — порядка 10^{-10} моля. Только за счет изменения давления пробы ее величину можно изменять примерно в 10^4 – 10^5 раз. Серийные же краны-дозаторы позволяли изменять ее величину всего только в 5–80 раз.

Оба устройства имеют общее назначение, так как могут применяться и при обычных давлениях. Они могут быть использованы и для анализа летучих жидких и твердых образцов, взятых в небольших количествах (при полном их испарении и смешении), для анализа насыщенных паров над жидкостями и твердыми веществами (если удастся избежать конденсации), изучения кинетики и химизма процессов с участием газовой или паровой фазы, а также для прямого дозирования при работе с капиллярными колонками.

Способ дозирования по давлению, объединяющий хроматографию с вакуумной техникой, позволяет ликвидировать пробел в прямом анализе разреженных газов и паров с таким общим давлением, когда масс-спектрометрия и традиционная газовая хроматография не могут быть использованы непосредственно и дать удовлетворительные результаты.

2. С целью выбора оптимальных условий количественного хроматографического анализа продуктов низкотемпературного хлорирования этилена изучено влияние скорости газа-носителя, температуры и длины колонки на параметры (симметричность, ширину, высоту, приведенное время удерживания) хроматографического пика 1,2-дихлорэтана и эффективность колонки. Зависимости представлены в виде графиков и выражены математически [16].

5

СТАТИЧЕСКОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСТВО И ИНДУЦИРУЕМЫЕ ИМ ЯВЛЕНИЯ В РАЗРЕЖЕННЫХ ГАЗАХ ПРИ НИЗКИХ И ОБЫЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

1. В ходе экспериментальной работы в области низкотемпературной химии совместно с Г. В. Аввакумовым в 1971 г. было обнаружено и качественно исследовано явление чрезвычайно легкого возбуждения — движением пальцев или диэлектрика вдоль стеклянной трубки без соприкосновения с ней, простым прикос-

новением или слабым трением о поверхность трубки — вспышек свечения в охлажденных жидким азотом стеклянных трубках или сосудах с разреженным газом (10^{-3} –100 мм рт. ст.) при температурах ниже 150–170 К [1, 17, 18]. Вспышки свечения легко наблюдаются визуально в темноте, при низких температурах их яркость ослабляется с повышением температуры при быстром размораживании сосуда. Свечение обусловлено электрическими разрядами (что подтверждается характерным треском в стоящем рядом радиоприемнике), вызываемыми сильной электризацией охлажденного стекла. Вспышки свечения возникают только во время резкого изменения напряженности электрического поля. Зависимость свечения от давления газа внутри сосуда аналогична зависимости, известной для газового разряда, вызываемого другими способами.

Вспышки свечения наблюдались также при вбрасывании воздуха в вакуумированный охлажденный сосуд, выкачивании воздуха из охлажденного сосуда, интенсивном вскипании жидкого азота в начале и в конце охлаждения погруженного в азот сосуда. Последний факт свидетельствует о том, что сильная электризация стекла происходит уже при погружении сосуда в жидкий азот и его охлаждении до температуры жидкого азота. В значительной мере она может быть обусловлена трением о поверхность стекла и осаждением на ней частиц льда, содержащихся в жидком азоте (трибо- и контактная электризация). Важную роль могут играть и другие факторы, в том числе низкотемпературные эффекты, например туннельный переход электронов и/или протонов через границу раздела стекло-аморфный лед.

После извлечения сосуда из жидкого азота возникает быстро движущаяся вниз и омывающая сосуд туманообразная струя холодного воздуха, содержащего отдельные молекулы и кластеры замерзшей воды (в первые секунды по стенкам сосуда стекает также пленка жидкого азота и воздуха). В результате холодная поверхность сосуда очень быстро покрывается тонкой и рыхлой пленкой коллоидного льда, содержащего некоторое количество CO_2 и, по-видимому, O_2 . Омывающая сосуд холодная воздушная струя одновременно содержит и гидратированные ионы, которые имеются в окружающем воздухе и концентрация которых составляет 10^6 – 10^7 пар ионов на 1 л атмосферного воздуха. Из них ионы определенного знака вместе с водой осаждаются на поверхности сосуда.

Таким образом, осаждающиеся из атмосферного воздуха на холодную поверхность сосуда отдельные молекулы воды и их кластеры могут играть двоякую роль. С одной стороны, образуя легко удаляемую при трении пленку аморфного льда, они могут

вызывать увеличение поверхностной плотности зарядов и усиление приобретенной в жидком азоте электризации, а с другой стороны, приводить к образованию на внешней поверхности сосуда “рубашки” из противоионов, компенсирующей исходный заряд, то есть заряд до первой вспышки свечения (на самом деле компенсация может быть неполной). При стирании с поверхности сосуда пленки аморфного льда удаляется и компенсирующая рубашка. При этом заряд стекла восстанавливается до пробойного значения и происходит очередной электрический разряд.

Импульсный характер электрических разрядов и свечения объясняется тем, что при электрическом пробое разреженного газа образующиеся в газе ионы соответствующего знака адсорбируются на внутренней поверхности сосуда, и напряженность поля вследствие этого скачкообразно падает до некоторого критического значения, ниже которого не происходит интенсивной ионизации газа вблизи заряженной поверхности и невозможен пробой.

После перехода пленки аморфного льда в кристаллическое состояние в области 150–170 К, который можно наблюдать визуально по просветлению пленки, все явления свечения сильно ослабевают при слабом трении, что может быть связано с резким различием механических и электрических свойств аморфного и кристаллического льда. Кристаллическая пленка не удаляется с поверхности сосуда при слабом трении.

При разрежении в сосуде 10^{-3} – 10^{-6} мм рт. ст. наблюдается свечение на контакте аморфный лед-стекло с послесвечением около 1 сек.

При конденсации атмосферной влаги на тех участках поверхности, с которых легким трением была удалена пленка аморфного льда, получается совершенно иная структура осадка, чем на нетронутых участках. В первом случае осадок имеет форму усов длиной до 1 см, а во втором – тонкой мелкозернистой пленки¹. Это явление и свечение на контакте аморфный лед-стекло могут быть использованы для получения видимой картины электризации.

Описанное явление можно использовать, в частности, для поджигания разряда в разрядных трубках с небольшим давлением и, возможно, для обнаружения течей в стеклянных вакуумных установках.

¹ Очень быстрый рост одиночных нитевидных кристаллов высотой до 1 см и более случайно наблюдали на поверхности дюралевой плиты, на которую была пролита ртуть и которая после сбора основной части ртути была смочена водным раствором FeCl_3 .

Таким образом, работая при низких температурах, необходимо учитывать, что даже такая операция, как заполнение охлаждаемых объемов сжиженным газом (азот и др.), может вызывать сильную электризацию контактирующих с хладагентом частей аппаратуры, которая, в свою очередь, может вызывать электрические разряды и вспышки свечения в объемах с разреженными газами, электрические явления и свечение на границах раздела, на наэлектризованных поверхностях и в объеме образцов.

Можно предполагать, что обнаруженные явления характерны не только для контакта стекло-аморфный лед (или стекло-жидкий азот?), но и для других пар веществ. Исследование свечения, возникающего при слабом трении на контакте диэлектрик-аморфный осадок и в индикаторной трубке с разреженным газом, а также структуры конденсируемого на наэлектризованную поверхность осадка дает новый метод исследования закономерностей и механизма процессов разделения электрических зарядов при трении, поверхностных состояний и барьеров, явлений переноса через границы раздела и в самих диэлектриках. Особенно перспективны низкотемпературные исследования контактной и трибоэлектризации в случае одно- и многокомпонентных аморфных осадков, конденсируемых на изолятор, и тел с “идеально” гладкими поверхностями в вакууме. Электризация и свечение хорошо проявляются при столь низких температурах и столь малых энергиях возбуждения, что структура осадков и контактирующих поверхностей может оставаться термодинамически неравновесной и сохраняющей всю свою предысторию. Эти исследования могут дать много ценного и для понимания гетерогенного катализа, а также аномального химического поведения многих донорно-акцепторных систем с сильным кооперативным взаимодействием в замороженном состоянии. В частности, можно думать, что в процессе низкотемпературной электризации, как и в низкотемпературных реакциях, важную роль играет стадия образования комплексов с переносом заряда, а также туннельный переход электронов, протонов и частиц типа NO^+ .

Сильная электризация охлажденной подложки может влиять как на структуру напыляемых на подложку твердых образцов, так и на зарождение и протекание реакций в замороженных донорно-акцепторных молекулярных смесях. В частности, образование на подложке сильно анизотропных и определенным образом ориентированных кристаллов может быть одной из причин некачественных (по сравнению с теми же образцами в расплавленном состоянии) ИК-спектров твердых образцов этилена, пропилена, HCl и некоторых двухкомпонентных смесей, например пропилен — Br_2 [23, 32].

2. В том же 1971 г. одновременно с описанными выше явлениями автором было обнаружено **аналогичное фарадеевской индукции явление индуцирования заряженным телом импульсных электроразрядов и световых вспышек в трубке или сосуде с разреженным газом при их (заряженного тела и трубки) относительном движении** (упоминание об этом явлении содержится в [18]), а также **явление индуцирования неподвижным заряженным телом импульсного (или непрерывного — в зависимости от условий) электроразряда и свечения в потоке разреженного газа** [1].

Обнаруженные явления могут найти разнообразные практические применения. В частности, они дают новые способы обнаружения статического электричества и основу для разработки соответствующих устройств [1].

Полученные результаты и дальнейшие исследования могут помочь в понимании таких явлений, как полярные сияния и возникающие при запуске космических кораблей явления свечения и нарушения радиосвязи на определенной высоте над Землей [1].

6

КРИОХИМИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СИСТЕМ

6.1. Введение

Большой цикл пионерских комплексных (методами низкотемпературной термографии, спектроскопии, электропроводности, хемилюминесценции, хроматографии и др.) и системных исследований был выполнен в новой области химии — химии низких температур, или криохимии [1, 19–71]. Работа была начата осенью 1958 г. на кафедре химической кинетики МГУ (зав. кафедрой — академик Н. Н. Семенов)². На начальном этапе работы шел поиск быстрых низкотемпературных реакций [19–21]. При этом мы исходили из предположения, что это должны быть экзо-

² В это же время на кафедре ВМС МГУ академиком В. А. Каргиным с сотрудниками были начаты исследования низкотемпературной полимеризации ряда мономеров, сконденсированных на сильно охлажденную поверхность совместно с небольшим количеством неорганического вещества — металла, соли, окисла.

термические реакции в системах с сильным донорно-акцепторным взаимодействием реагентов. В дальнейшем основное внимание уделялось выяснению характерных для быстрых низкотемпературных реакций закономерностей и причин быстрого протекания реакций при низких температурах [22–24, 26, 28–31].

Интерес к химическим реакциям при низких температурах подогревался и начатыми в 1956–1958 гг. в разных странах исследованиями по выяснению возможности накопления при низких температурах больших концентраций свободных радикалов и атомов с целью дальнейшего использования их как высококалорийного, в частности ракетного, топлива. С другой стороны, низкотемпературные химические исследования сдерживались их относительной сложностью и дороговизной, а также абсолютизацией существовавших теоретических представлений.

Большая часть идей и представлений о закономерностях протекания химических процессов и влиянии различных факторов на их скорости сформулирована на основе опытов, проводившихся в температурном интервале от 0 до 500 °C или несколько выше. Применительно к одностадийным реакциям важнейшие из них — это идея Вант-Гоффа о “нормальных” превращениях молекул как о моно-, би- или тримолекулярных процессах и закон Аррениуса $k = Ae^{-E/RT}$, связывающий константу скорости одностадийной реакции с температурой. Обычно для бимолекулярных реакций между молекулами в газовой фазе энергия активации E равна 30–60 ккал/моль.

По мере развития экспериментальной техники все большее количество данных накапливалось и накапливается по кинетике высокотемпературных процессов. В частности, в опытах со взрывающимися проволочками достигают температур вплоть до миллиона градусов.

Что же касается низкотемпературной химии, то в противоположность интенсивно развивающейся физике низких температур, где были открыты явления сверхпроводимости и сверхтекучести, она до 1958–1960 гг. практически не развивалась. Возможность протекания химических реакций с заметными скоростями при низких температурах казалась нереальной по двум причинам: во-первых, из-за резкого уменьшения множителя $e^{-E/RT}$, учитывающего необходимость преодоления частицами потенциального барьера в процессе реакции, и, во-вторых, из-за перехода веществ при понижении температуры в твердое состояние, практически исключающее возможность диффузии и столкновения

реагирующих частиц. Действительно, при понижении температуры от 500 до 100 К константа скорости реакции, подчиняющейся закону Аррениуса и требующей энергии активации $E = 30$ ккал, должна уменьшиться на 53 порядка, а при переходе от 300 к 75 К — на 65 порядков. Именно эти соображения и предшествующий практический опыт лежат в основе классического метода замораживания, широко применяемого в самых различных областях с целью резкого замедления или полного прекращения химических процессов.

В диссертации “Быстрые химические процессы в конденсированной фазе при низких температурах” [23] были изложены и детально обсуждены результаты более чем 3, 5-летних экспериментальных исследований более 20 быстрых низкотемпературных реакций 7 типов.

Было показано, что в противоречии с законом Аррениуса многие **экзотермические** химические реакции между валентнонасыщенными (часто неполярными) молекулами в донорно-акцепторных системах с сильным кооперативным взаимодействием, не идущие (за исключением, возможно, реакций NO с O_2 и Cl_2) из-за высоких энергий активации непосредственно в газовой фазе при обычных и умеренных температурах, проходят самопроизвольно (без всяких добавок) и очень быстро (часто как взрывные), направленно и нацело в конденсированной фазе при весьма низких (вплоть до -196°) температурах, при которых “нормальные” химические реакции вовсе не должны были бы идти [19–32].

К таким реакциям с аномальной температурной зависимостью скоростей относятся: присоединение галогенов, гидрогалогенов и $O=N-O-NO_2$ к олефинам (кроме этилена, который легко реагирует только с галогенами), замещение водорода на галоген в ароматических соединениях (кроме бензола), неорганические реакции присоединения ($NO + O_2$; $NO + NaL_2$), обменного замещения ($HBr + Cl_2$) и окислительно-восстановительные ($N_2O_4 + HCl$) (табл. 6.1 и 6.2). Наиболее быстрые реакции завершаются за малые доли секунды. Позже [32, 39, 41] было показано, что к таким реакциям относится и реакция присоединения NH_3 к CO_2 , дающая карбамат аммония, и могущая при определенных условиях давать простейшую из аминокислот — карбаминовую кислоту. Это новое низкотемпературное явление сравнительно быстро нашло широкое практическое применение во многих химических лабораториях в препаративных целях [72].

6.2. Методика исследований

В работе применяли в основном три методики приготовления исходных смесей: 1) поочередное намораживание отдельных компонентов друг на друга в несколько слоев (гетерогенные смеси), что позволяло избежать контакта реагентов при комнатной температуре в газовой фазе и проверить в принципе возможность спонтанного зарождения и быстрого протекания реакций непосредственно при низких температурах; 2) вымораживание газообразной смеси компонентов (гомогенизированные смеси); 3) раздельное вымораживание исходных компонентов, когда реагенты вымораживали в виде двух отдельных колец на узкой части (диаметр 6 мм, длина 13 мм) реакционного сосуда [19–26].

С самого начала в качестве основного метода исследования был использован модифицированный с учетом условий своих опытов и задач метод низкотемпературной термографии, который дает возможность непосредственно регистрировать все процессы, сопровождающиеся тепловым эффектом или изменением теплоемкости, определить температуру процесса и получить данные о скоростях процессов. Это позволило избежать в дальнейшем дискуссии о том, в какой фазе и при каких температурах идут реакции, которая имела

место в случае низкотемпературной полимеризации. Схема реакционного сосуда и термографической установки приведена на рис. 6.1.

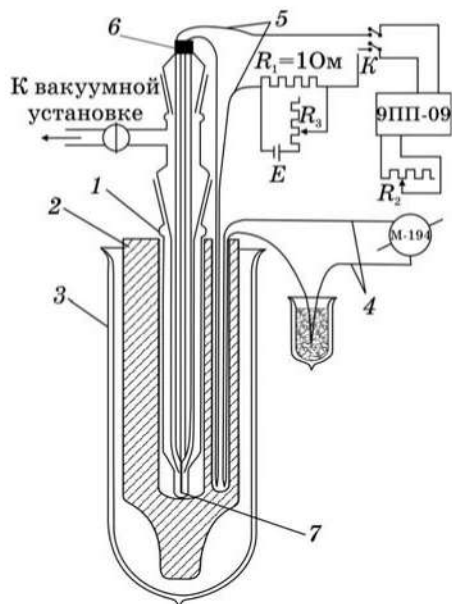


Рис. 6.1. Схема реакционного сосуда и термографической установки: 1 - реакционный сосуд (объем = 80 см³); 2 - алюминиевый блок; 3 - сосуд Дьюара; 4 - простая термopара; 5 - дифференциальная термopара; 6 - пипет; 7 - капилляр, в котором находится один спай дифференциальной термopары; K - переключатель; R₂ - магазин сопротивлений типа КМС-6 (повышение и регулировка чувствительности потенциометра путем дополнительного шунтирования реохорда); E - сухой элемент; R₃ - высокоомное переменное сопротивление (установка нуля) [21,23]

6.3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. Термографические данные. Термограммы исследованных систем приведены на рис. 6.2–6.20. Результаты термографических и других исследований гетерогенных и гомогенизированных смесей представлены в табл. 6.1 и 6.2.

Были определены **характеристические температуры** систем в интервале от -196 до 0°C (далее в этом разделе температура везде дана в $^\circ\text{C}$) и найдено, что **в твердых смесях быстрые реакции имеют место вблизи или при температурах фазовых переходов**, т. е. характеристические температуры определяются в основном физическими процессами. Оценка энергий активации по величинам предвзрывных разогревов для ряда твердофазных реакций в гомогенизированных смесях дает значения $3 \div 10$ ккал.

Непосредственно при -196° реакции взрывного характера в твердых гомогенизированных смесях с достаточной толщиной слоя осадка инициируются увеличением скорости конденсации газовой смеси реагентов, а также постукиванием по реакционно-му сосуду [23]. При наличии в системе обратимых твердофазных переходов, в том числе и при температурах ниже -196° , взрывное превращение, по-видимому, можно инициировать и путем понижения температуры исходного образца до температуры фазового перехода [23, 26].

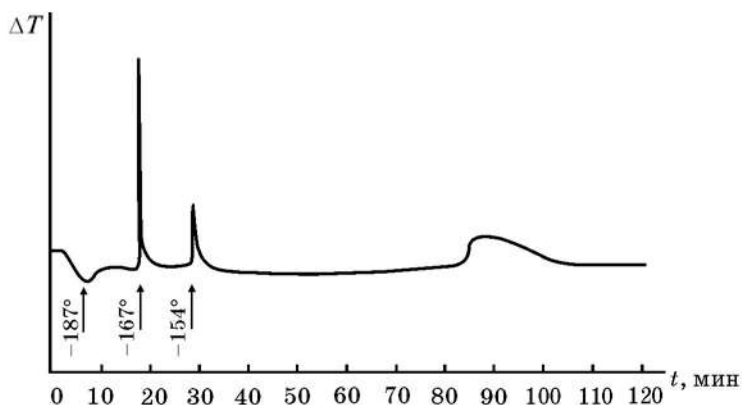


Рис. 6.2. Термограмма смеси этилен — хлор (по $7,35 \cdot 10^{-4}$ моля) при раздельном вымораживании компонентов (этилен выморожен выше хлора); эндопик при -187° обусловлен неравномерным размораживанием блока на начальном участке.

Максимальные разогревы: 37° при -167° ; 11° при -154° ; 5° при -102° [23, 26]

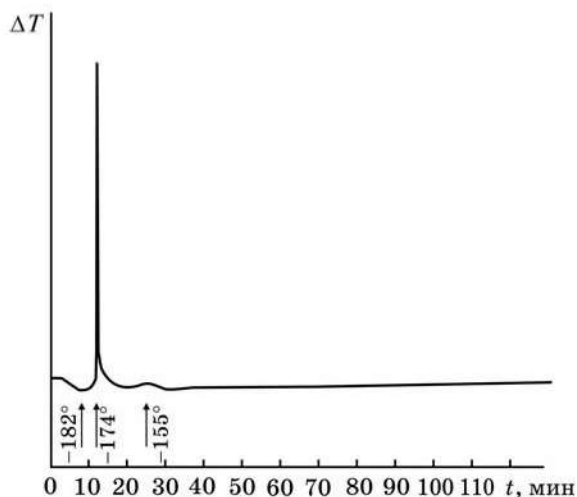


Рис. 6.3. Термограмма гомогенизированной смеси этилен – хлор (по $4,41 \cdot 10^{-4}$ моля). Количество непрореагировавшего этилена после первого размораживания смеси равно 28 % (определялось при -150°). Разогрев при -174° равен 80° [23, 26]

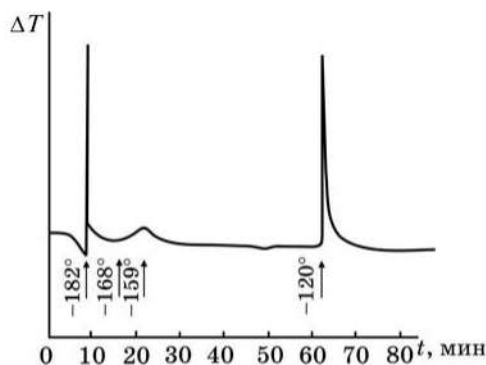


Рис. 6.4. Термограмма смеси пропилен – хлор (по $4,41 \cdot 10^{-4}$ моля) при раздельном вымораживании компонентов (пропилен выморожен выше хлора). Максимальные разогревы: 48° при -182° ; $3,5^\circ$ при -160° ; 32° при -120° [23, 26]

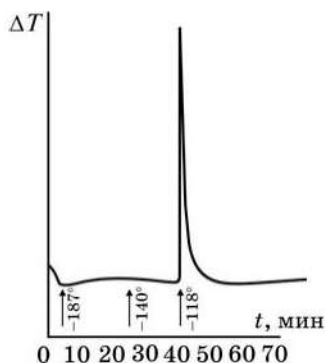


Рис. 6.5. Термограмма смеси пропилен – хлор (по $4,41 \cdot 10^{-4}$ моля) при раздельном вымораживании компонентов (хлор выморожен выше пропилена). Максимальные разогревы: 1° в области -140° ; 58° при -118° [23]

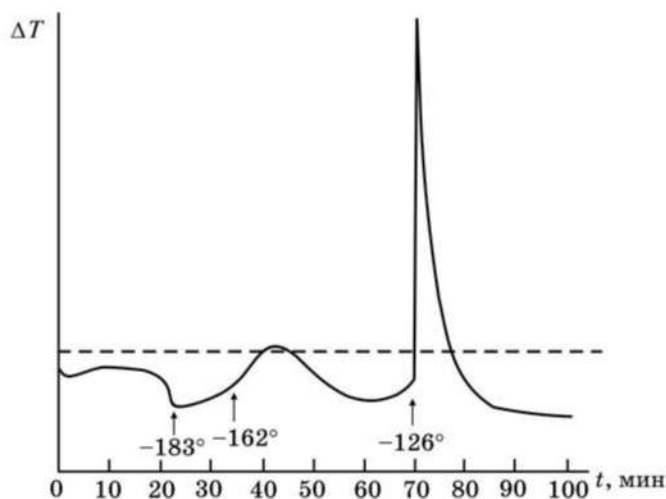


Рис. 6.6. Термограмма смеси пропилен – хлор при послойном намораживании отдельных компонентов [23]

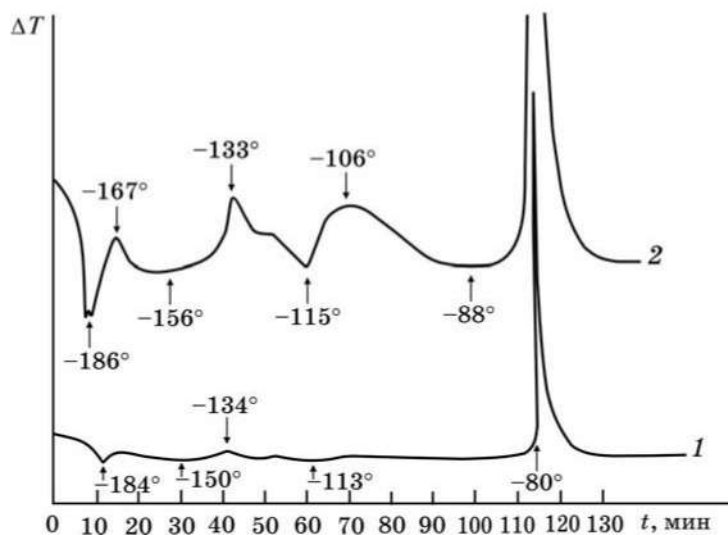


Рис. 6.7. Термограммы смеси пропилен – бром (по $8,82 \cdot 10^{-4}$ моля) при раздельном вымораживании компонентов (пропилен выморозен выше брома). Максимальные разогревы: 1 – 48° при -80° ; 2 – $1,4^\circ$ при -167° ; $2,9^\circ$ при -133° ; $2,1^\circ$ при -106° [22, 23]

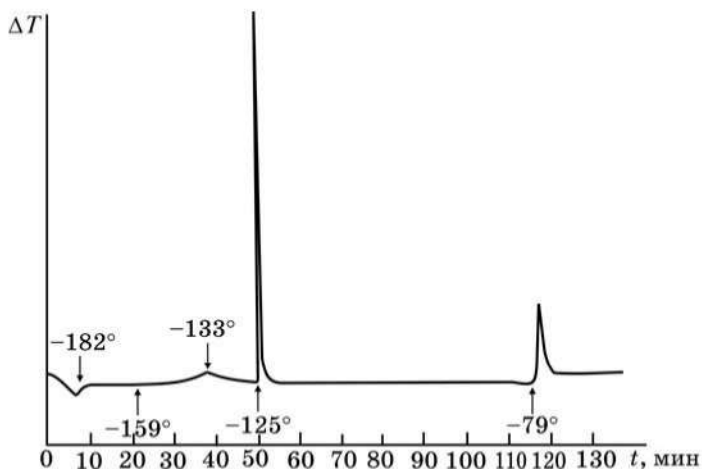


Рис. 6.8. Термограмма смеси пропилен – бром (по $4,41 \cdot 10^{-4}$ моля) после предварительного частичного перемешивания компонентов в интервале $(-196^\circ) \div (-156^\circ)$. Количество прореагировавшего пропилена $2,55 \cdot 10^{-4}$ моля (определялось по разности между давлением взятого пропилена и не вошедшего в реакцию). Максимальные разогревы: $2,0^\circ$ при -133° ; $70,0^\circ$ при -125° ; $11,0^\circ$ при -79° [21–23]

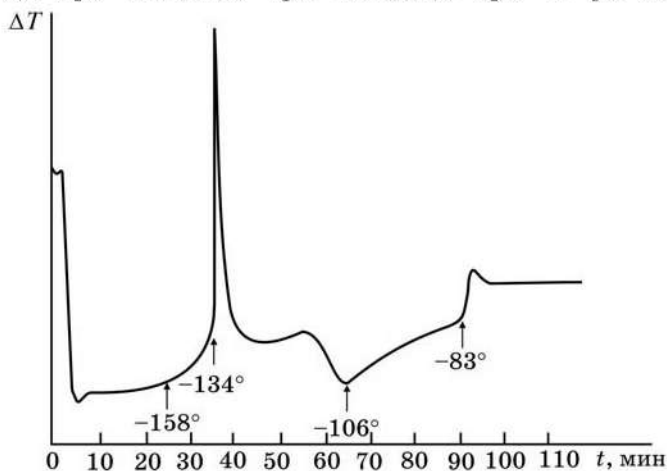


Рис. 6.9. Термограмма смеси пропилен – бром после частичного перемешивания компонентов путем многократного размораживания – замораживания в интервале $(-196^\circ) \div (-156^\circ)$ с последующей откачкой пропилена при $(-145^\circ) \div (-140^\circ)$ ($1,47 \cdot 10^{-4}$ моля пропилена и $4,41 \cdot 10^{-4}$ моля брома). Максимальные разогревы: $>18^\circ$ при -134° и $1,4^\circ$ при -83° [22, 23]

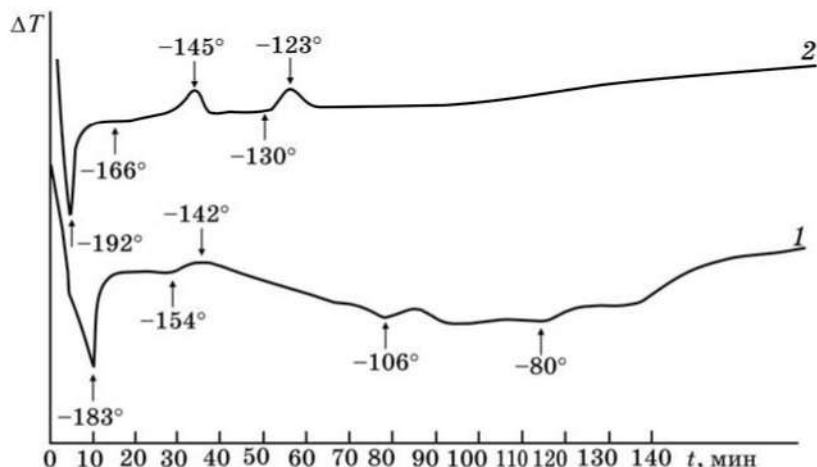


Рис. 6.10. Термограммы смесей пропилен – бром с иными, чем 1 : 1, соотношениями (пропилен выморожен выше брома): 1 – размораживание смеси, содержащей 20-кратный избыток пропилена ($8,82 \cdot 10^{-4}$ моля пропилена и $4,41 \cdot 10^{-5}$ моля брома). Максимальные разогревы: $0,4^\circ$ при -142° ; $0,3^\circ$ при -106° ; $0,15^\circ$ при -80° . 2 – размораживание смеси, содержащей 32-кратный избыток брома ($2,205 \cdot 10^{-5}$ моля пропилена и $7,056 \cdot 10^{-4}$ моля брома). Эндотик при -192° связан с неравномерным размораживанием блока на начальном участке. Максимальные разогревы: $1,0^\circ$ при -145° ; $1,0^\circ$ при -123° ; $0,6^\circ$ при -20° [22, 23]

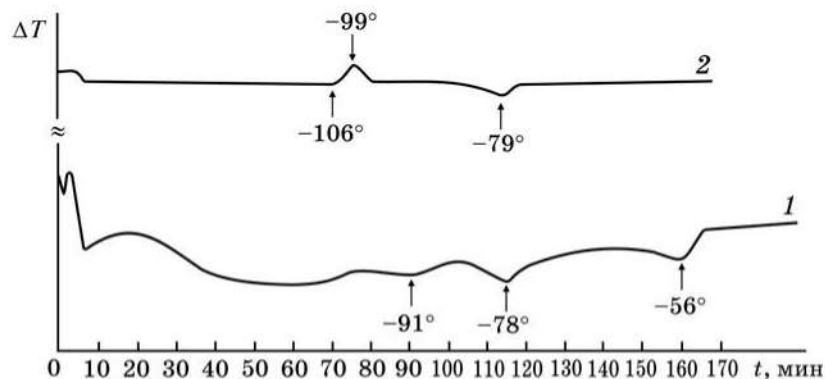


Рис. 6.11. Термограммы гомогенизированных смесей (по $7,056 \cdot 10^{-4}$ моля каждого компонента) 1, 2-дибромпропана с пропиленом (1) и с бромом (2): 1 – $\Delta T_{\text{макс}}$ равно $0,7^\circ$ при -78° ; $0,6^\circ$ при -56° ; 2 – $\Delta T_{\text{макс}}$ равно 3° при -99° ; 2° при -79° [22, 23]

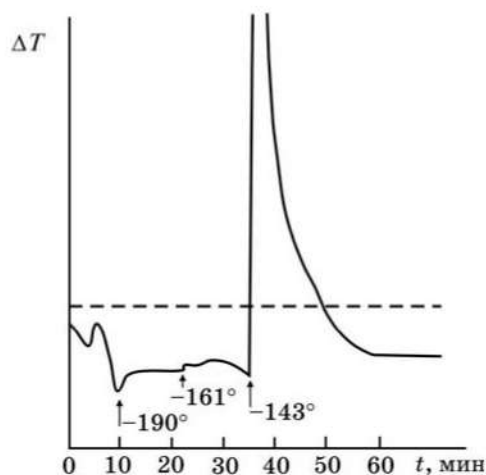


Рис. 6.12. Термограмма смеси изобутилен – хлор (1:1) при послойном намораживании отдельных компонентов [23]

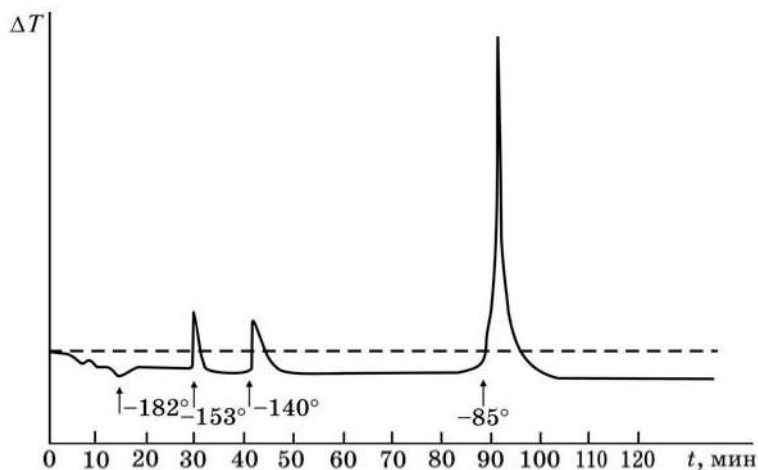


Рис. 6.13. Термограмма смеси изобутилен – бром (по $9 \cdot 10^{-4}$ моля) при послойном намораживании отдельных компонентов.
Разогрев при -85° равен 45° [23]

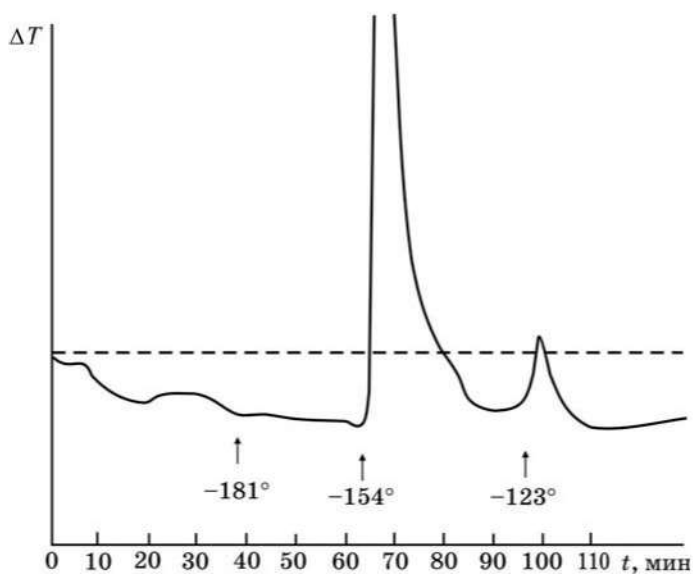


Рис. 6.14. Термограмма смеси изобутилен – HBr (1 : 1) при послойном намораживании отдельных компонентов [23]

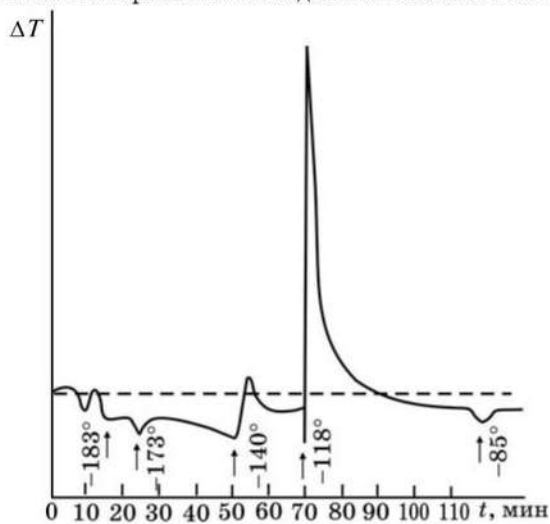


Рис. 6.15. Термограмма смеси изобутилен – HCl (по $18 \cdot 10^{-4}$ моля) при послойном намораживании отдельных компонентов. Разогрев при -118° равен 40° [23]

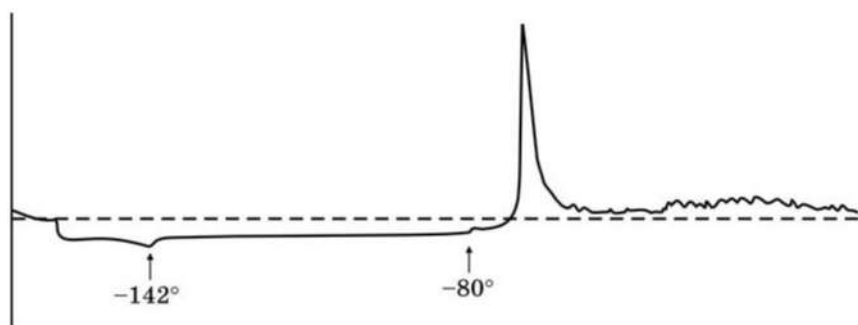


Рис. 6.16. Термограмма смеси изобутилен – N₂O₄ (по $9 \cdot 10^{-4}$ моля) при послойном намораживании отдельных компонентов. Максимальный разогрев в области -80° равен 30° [23]

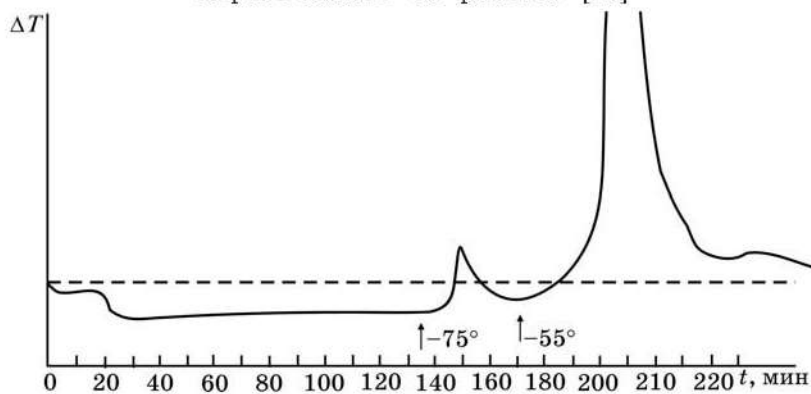


Рис. 6.17. Термограмма смеси пропилен – N₂O₄ (1 : 1) при послойном намораживании отдельных компонентов [23]

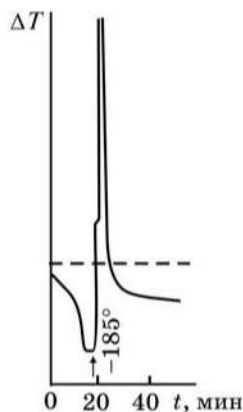
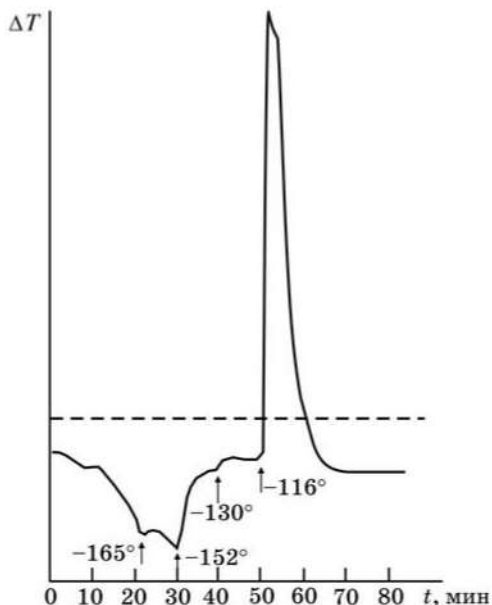


Рис. 6.18. Термограмма гетерогенной смеси твердый NO – жидкий O₂ (2 : 1) [23]

Рис. 6.19. Термограмма смеси NO ($18 \cdot 10^{-4}$ моля) — Cl₂ ($9 \cdot 10^{-4}$ моля) при послойном намораживании отдельных компонентов. Разогрев при -116 равен 33° [23]



Сравнивая данные таблиц 6.1 и 6.2, можно видеть, что в гомогенизированных смесях быстрые низкотемпературные реакции имеют место при значительно более низких температурах и, как правило, со значительно большими скоростями, чем в гетерогенных смесях.

В стехиометрических гетерогенных смесях, в отличие от гомогенизированных, некоторые реакции протекают по частям в виде вспышек при нескольких (двух — четырех) определенных температурах (вблизи или при температурах фазовых переходов, в том числе в комплексах, конечных продуктах, их смесях и т. д.), при которых молекулы реагентов приобретают некоторую подвижность и могут вступать в непосредственный контакт (см. рис. 6.2, 6.4, 6.13). Отметим, что в случае, например, реакции хлорирования этилена существенных различий в характере кривых тепловыделения на термограммах гомогенизированных смесей и смесей с раздельным вымораживанием компонентов при первой вспышке реакции (рис. 6.2 и 6.3) не наблюдается, кроме большой разницы в величинах максимальных разогревов и в значениях характеристических температур [23, 26, 32]. Необходимо также отметить, что в послойно замороженных смесях (но не при раздельном вымораживании реагентов) быстрая при данной температуре реакция часто протекает не в виде одной вспышки, а в виде нескольких последовательных кратковременных (доли секун-

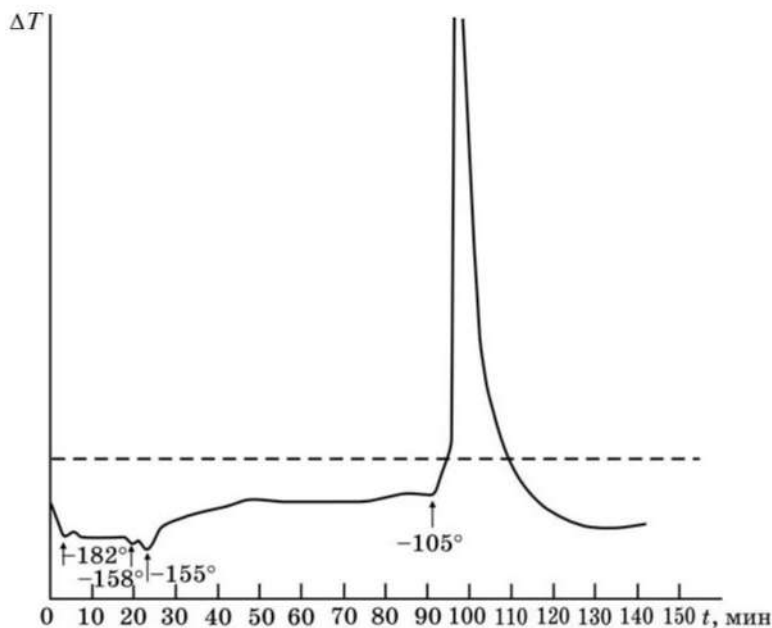


Рис. 6.20. Термограмма смеси $\text{HBr} - \text{Cl}_2$ (1 : 1) при послойном намораживании отдельных компонентов [23]

ды) вспышек (см. рис. 6.16 и 6.35). В наиболее реакционноспособных системах небольшое количество конечного продукта может образоваться на границах раздела уже во время приготовления исходных образцов при -196° .

Вероятность зарождения реакций в гетерогенных смесях по ряду причин (сильное донорно-акцепторное кооперативное взаимодействие контактирующих реагентов, высокие концентрации реагентов на границах раздела, специфика и концентрация поверхностных состояний, стимулирующее влияние электрических полей двойных электрических слоев на границах раздела), по-видимому, того же порядка, что и в гомогенизированных смесях, если не выше. При этом однако необходимо учитывать, что контакт жидкого реагента с твердым (рис. 6.3, 6.4) или жидким (рис. 6.5) реагентом неизбежно приводит к частичной гомогенизации смеси на границах раздела и в пограничных слоях за счет тепла предшествующих реакции экзопроцессов (взаимное растворение и перемешивание реагентов, комплексообразование, агрегация комплексов с энергетически выгодной их взаимной ориентацией) и самой реакции. Гомогенизация значительно расширяет реакционную зону и способствует более быстрому развитию реакции.

Таблица 6.1

**Результаты термографических и других исследований
низкотемпературных реакций при послойном намораживании
реагентов [23, 24] (Выделены температуры, при которых быстро
реагирует основная часть веществ.)**

№ п/п	Система	Температура плавления в °С		Темпера- тура быст- рой реак- ции	Продукты реакции	Выход от теор. %
		1-й комп.	2-й комп.			
1	2	3	4	5	6	7
1	Этилен – хлор* (1:1)	-169	-101	-167; -154; -102	1,2-дихлорэтан	97
2	Пропилен – хлор* (1:1)	-185	-101	-182; -162; -126	1,2-дихлор- пропан	92
3	Изобутилен – хлор (1:1)	-140	-101	-161; -143	1,2-дихлор-2- метилпропан	80
4	Циклогексен – хлор** (1:1)	-104	-101		1,2-дихлорцик- логексан	86
5	Стирол – хлор** (1:1)	-31	-101		α,β-дихлор- этилбензол	95
6	Тиофен – хлор** (1:1)	-38	-101		Смесь твер- дых и жид- ких продук- тов	100 по хлору
7	Этилен – бром (1:1)	-169	-7		1,2-дибром- этан	>90
8	Пропилен – бром (1:1)	-185	-7	-156; -115; -80	1,2-дибром- пропан	98
9	Изобутилен – бром (1:1)	-140	-7	-153; -140, -85	1,2-дибром-2- метилпропан	96
10	Циклогексен – бром (1:1)	-104	-7		1,2-дибромцик- логексан	>90

Окончание табл. 6.1.

1	2	3	4	5	6	7
11	Изобутилен – HCl*** (1:1)	-140	-114	-173; -154; -140; -118	2-хлор-2-метилпропан	93
12	Изобутилен – HBr*** (1:1)	-140	-87	-189; -154 ; -123	2-бром-2-метилпропан	98
13	Пропилен – O=N–O–NO ₂ (1:1) ****	-185	-11	-75; -55		
14	Изобутилен – O=N–O–NO ₂ (1:1) ****	-140	-11	-80		
15	NO – O ₂ (2:1)	-164	-219	-185	N ₂ O ₄	100
16	NO – Cl ₂ (2:1)	-164	-101	-165; -130; -116	NOCl	100
17	HBr – Cl ₂ (1:1)	-87	-101	-182; -105	HCl + BrCl	100
18	HCl – (O=N–O–NO ₂) (1:1)	-114	-11	-80	NOCl + HNO ₃	97
19	Толуол – Cl ₂ (1:1)	-95	-101	-142; -102	HCl + CH ₃ -C ₆ H ₄ Cl	95
20	Толуол – Br ₂ (1:1)	-95	-7	-142; -70	HBr + CH ₃ – C ₆ H ₄ Br	95
21	CO ₂ – NH ₃ (1:2) [32, 39]		-77,7	-95; -77 ; -50	Карбамат аммония	100

* Раздельное вымораживание реагентов.

** При быстром послойном намораживании веществ (по 0,004 моля) реакции протекают быстро во время конденсации второго компонента при -196°.

*** Температуры фазовых переходов в твердом HBr: -183°, -159° и -156°; в твердом HCl: -175° и -153°.

**** Попытка получить для анализа продукты реакции N₂O₄ с изобутиленом путем размораживания гетерогенной смеси (по 0,03 моля) привела к сильному взрыву.

В отличие от других типов низкотемпературных реакций окислительно-восстановительные реакции и реакции галогенирования ароматических соединений в гетерогенных системах протекают относительно медленно [23, 32].

В системе $\text{HCl} - \text{N}_2\text{O}_4$ реакция становится заметной при -80° и проходит полностью в течение примерно 30 мин по мере размораживания смеси. Разогрев во время реакции не превышает 6° .

Таблица 6.2

**Температура быстрых реакций
в гомогенизированных твердых смесях [23, 24]**

Система	Температура плавления, $^\circ\text{C}$			Температура реакции, $^\circ\text{C}$
	1-й комп.	2-й комп.	продукт реакции	
Этилен – хлор (1:1)	-169	-101	-35	-172 ± 10
Пропилен – хлор (1:1)	-185	-101	ниже -105^*	$-196 \div -190$
Изобутилен – хлор (1:1)	-140	-101	ниже -120^*	ниже -196
Этилен – бром (1:1)	-169	-7	10	$-190 \div -180$
Пропилен – бром (1:1)	-185	-7	-55	$-190 \div -180$
Изобутилен – бром (1:1)	-140	-7	-70	$-196 \div -180$
Изобутилен – HBr (1:1) [32, 44]	-140	-87	-20	-189 ± 2
Изобутилен – HCl (1:1) [32, 44]	-140	-114	-26,5	$-177; -156$
Изобутилен – $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{NO}_2$ (1:1) [37, 49]	-140	-11		-80

* При указанной температуре продукт реакции – жидкость.

Реакция бромирования толуола ($T_{\text{пл.}} = -95^\circ$) становится хорошо заметной при -70° и проходит полностью в течение примерно 1 часа; разогрев не превышает 3° . Регистрируется также быстрый

экзопроцесс с разогревом 8° при -142° , природа которого не была выяснена. Экзопроцесс при -142° регистрируется и при размораживании смесей толуол – хлор (1 : 1). Реакция хлорирования толуола начинает идти при -102° , т. е. при температуре плавления хлора, и идет медленно. (В гомогенизированных смесях реакции галогенирования толуола, можно ожидать, будут идти с большими скоростями и при более низких температурах; система $\text{HCl} - \text{N}_2\text{O}_4$ может представлять особый случай – см. подразд. 24). Отметим, что жидкофазная реакция бромирования толуола при 25° идет крайне медленно и в течение 4 суток проходит только на 67 % [73]. Следовательно, при низких температурах эта реакция идет, по крайней мере, в сотни раз быстрее.

2. Реакции между жидкими реагентами проходят быстро в широком интервале температур. На примере некоторых систем наблюдали, что при более низких температурах реакции идут быстрее [23].

3. Некоторые особенности протекания реакций в замороженных смесях. В послойно замороженных смесях и при раздельном вымораживании реагентов реакции, вероятно, протекают как гетерогенно-гомогенные, т. е. на границах соприкосновения исходных веществ и в пограничных гомогенизированных слоях. Здесь необходимо отметить следующее. Конечные продукты рассматриваемых реакций представляют собой твердые вещества с температурами плавления, обычно намного превышающими температуру, при которой происходит первая вспышка реакции, и температуру плавления того реагента, который плавится при значительно более низкой температуре, например, олефины в реакциях галогенирования (табл. 6.2). Кроме того, есть основания считать, что в большинстве исследованных систем твердый конечный продукт при низких температурах практически не растворяется в более легкоплавком реагенте, например, дихлорэтан или дибромэтан в жидком этилене. При зарождении реакции и ее развитии в твердой смеси или при температуре плавления одного из реагентов твердый конечный продукт накапливается на поверхности реагента с более высокой температурой плавления (например, дибромэтан на поверхности твердого брома, которые взаимно растворимы, по крайней мере, в жидком состоянии), пока не образуется плотная и прочная сплошная пленка, которая разделяет реагенты и препятствует их контакту и быстрой реакции. Глубина протекания реакции при температуре первой вспышки в этом случае сильно зависит, в частности, от величины теплового эффекта реакции. Если количество выделяющегося за счет реакции тепла и скорость его выделения достаточны для плавления

конечного продукта, а также реагента с более высокой температурой плавления и хотя бы частичного перемешивания реагентов, глубина реакции намного больше, чем в противном случае, когда быстрая реакция резко затухает из-за тормозящего действия пленки конечного продукта и возобновляется только при следующей характеристической для данной системы температуре (рис. 6.2, 6.4, 6.6, 6.13, 6.15). В определенных температурных интервалах быстрая реакция не имеет места даже при наличии в смеси одного из реагентов в жидком состоянии (рис. 6.2, 6.4, 6.13, 6.15) [21–23, 32]. Тормозящее действие пленок конечного продукта в гетерогенных смесях можно устранить, например, энергичным механическим растиранием всей смеси.

С другой стороны, как следует из ИК-спектров [32, 39, 41, 49, 60], исходные гомогенизированные твердые смеси стехиометрического состава, полученные путем вымораживания при -196° со скоростью порядка 10^{17} молекул/см²·с газовых смесей, также не являются полностью истинно гомогенными. Смеси содержат и микрогетерогенные области, в которых какая-то часть реагентов находится в высокодисперсном состоянии в виде отдельных фаз, а часть – в виде комплексов, т. е. **исходные гомогенизированные смеси также сильно неоднородны и неравновесны по составу и структуре**. При использовании этой методики следует учитывать также возможность медленного протекания реакции в некоторых системах на поверхности сосуда, а в случае наиболее реакционноспособных систем – и вспышек реакции на поверхности образца во время конденсации смеси.

4. Принципиально важно, что твердофазные реакции взрывного типа в гомогенизированных смесях не являются гомогенными в том смысле, что они протекают не равномерно по всему объему образца, а путем очень быстро (возможно, со сверхзвуковой скоростью, особенно в случае крупных образцов) пробегающей по образцу (вдоль его поверхности) тепловой или ударной волны [1, 32, 49]. Вследствие ударного сжатия и нагрева происходит самоускорение реакции, а выделяющаяся теплота реакции и предшествующих ей процессов «подпитывает» ударную волну и обеспечивает режим самоподдержания реакции. Не исключено, что детонатором, инициирующим распространение фронта реакции по всему образцу, может быть единственная локальная (очаговая) микровспышка реакции, происходящая в наиболее активном месте смеси. Наиболее активные места – трещины и другие дефекты [32, 49].

5. Даже при небольшом количестве исходных веществ (10^{-4} – 10^{-3} моль; площадь осадка – около 1 см², толщина – менее 0,5 мм) быстрые реакции в замороженных гомогенизированных смесях сте-

хиометрического состава сопровождаются разогревами в десятки или даже сотни градусов, испарением и разбрасыванием части смеси, резким всплеском давления в газовой фазе, звуковыми эффектами, а также сильным возрастанием электропроводности и вспышкой хемилуминесценции в области 300–600 нм [19–26, 28–41].

Звуковые эффекты, очевидно, обусловлены отрывом пленки кристаллического конечного продукта от поверхности стеклянной подложки, вызываемом сокращением объема реагирующей смеси и механическими напряжениями.

6. Быстрые низкотемпературные темновые реакции являются высокоспецифичными процессами и, что также важно, протекают в сильно неравновесных условиях, вдали от термодинамического равновесия. Галогены, например, легко реагируют с олефинами, но не реагируют с насыщенными углеводородами. Из ненасыщенных соединений этилен легко реагирует с галогенами, а ацетилен, потенциал ионизации которого значительно выше, не реагирует, хотя с точки зрения термодинамики система ацетилен – хлор намного более неустойчива, чем система этилен – хлор. Гидрогалогены очень легко реагируют с изобутиленом (сродство к $H^+ = 192$ ккал/моль) и практически не реагируют с этиленом (сродство к $H^+ = 157$ ккал/моль), хотя и образуют с ним молекулярные комплексы в твердом состоянии [23, 41].

7. Были проанализированы все имевшиеся в литературе кинетические данные по реакциям галогенирования олефинов в неполярных растворителях, а также данные по реакционной способности газовых смесей олефин-галоген при обычных и пониженных температурах, когда реакции в действительности идут на поверхности сосуда и приводят к образованию жидкой или твердой пленки конечного продукта [23, 26, 30, 41]. В обоих случаях разные авторы наблюдали сходные особенности и аномалии (рис. 6.46, 7.22).

Показано [23, 41], что при обычных и пониженных температурах эти реакции, если их условно рассматривать как бимолекулярные, **характеризуются большими отрицательными эффективными энергиями активации** (в случае этилена до $E = -23$ ккал) и **чрезвычайно малыми** (до $P = 10^{-32}$) **стерическими факторами** (весьма большими отрицательными энтропиями активации). Следовательно, скорости реакций контролируются не энергетическим, а энтропийным фактором, т. е. **реагирующая система должна преодолеть не энергетический барьер, а глубокую энтропийную яму** [23, 30, 41].

Установлено, что **скорости реакций коррелируют с потенциалами ионизации молекул олефинов**, увеличиваясь с уменьшением ионизационного потенциала [23, 41].

На основании всей совокупности полученных и литературных данных был сделан вывод, что в отсутствие света и пероксидов за-

рождение рассматриваемых реакций в неполярных растворителях и на поверхности реакционного сосуда (в случае газовых смесей) при обычных и пониженных температурах, как и в твердой фазе при низких температурах, практически полностью определяется межмолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием реагентов [23, 30, 41].

Не исключено, что и в неполярных растворителях рассматриваемые реакции в действительности протекают преимущественно на поверхности сосуда как гетерогенные и автокаталитические. Реакции предшествует стадия адсорбции и/или хемосорбции реагирующих молекул на активных центрах поверхности, в том числе на прочно связанных с поверхностью молекулах воды.

8. На примере системы пропилен – бром с помощью термографии было показано, что **низкотемпературные реакции протекают через стадию образования экзотермических молекулярных комплексов с переносом заряда (КПЗ)**. Использование низких температур позволяет разделить стадии комплексообразования и образования конечного продукта [22, 23, 32, 41].

9. **Спектры замороженных активных промежуточных состояний. Система пропилен-бром.** Были исследованы электронные спектры поглощения промежуточных комплексов пропилен – бром при низких температурах, а также спектры брома, пропилена и 1,2-дибромпропана (рис. 6.21–6.25). Обнаружено два вида комплексов с резко различными свойствами. Одни комплексы поглощают в ультрафиолетовой (полоса 274 с плечом 312,5 нм), другие – в видимой и ближней инфракрасной областях (сложная полоса 500–1000 нм). УФ-полоса приписана изолированным КПЗ пропилен – бром состава 1 : 1 и 1 : 2, а полоса в области 500–1000 нм – **кластерам** сильно связанных КПЗ состава 1 : 1 и 1 : 2, в которых имеет место коллективизация электронов и их уровней. (Отметим, что применяемая здесь методика получения исходных образцов позволяла получить твердые КПЗ в виде нескольких прослоек толщиной в несколько молекулярных слоев.) Как видно из рис. 6.25, б, при повышении температуры смеси до -175° ($T_{пл} C_3H_6 = -185^{\circ}$) с последующим охлаждением до -196° поглощение в области 500–1000 нм полностью исчезает, что указывает на протекание реакции присоединения. Полоса 277,8 нм в основном сохраняется. Эти результаты показывают, что за протекание низкотемпературной реакции брома с пропиленом ответственны промежуточные состояния (структуры), поглощающие в области 500–1000 нм [23, 31]. Длинноволновый край этой полосы лежит в области 4000 см^{-1} , что соответствует энергии возбуждения 0,5 эВ или 11,5 ккал/моль. Это так называемое вертикальное значение энергии возбуждения,

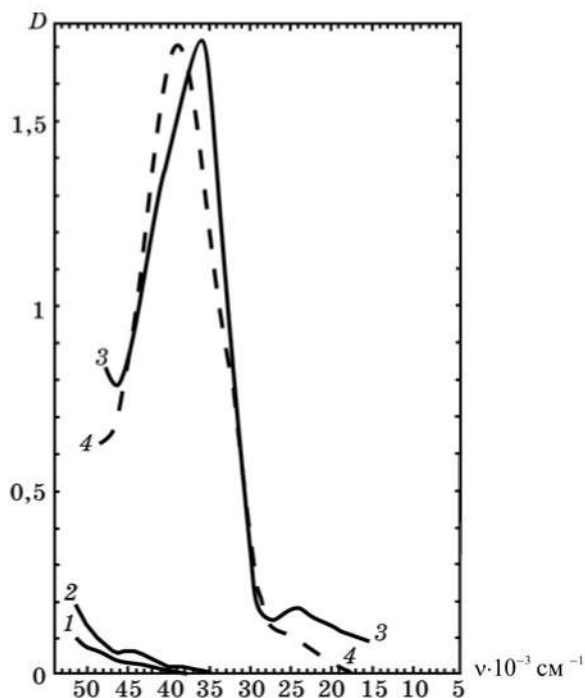


Рис. 6.21. Электронные спектры поглощения исходных компонентов системы пропилен – бром при -196° . Поглощение кюветы везде вычтено: 1 – стеклообразный пропан ($9 \cdot 10^{-4}$ моля); 2 – стеклообразный пропилен ($9 \cdot 10^{-4}$ моля; толщина пленки 0,2 мм); 3 – коллоидный бром ($8,1 \cdot 10^{-7}$ моля; толщина пленки $1 \cdot 10^{-4}$ мм); 4 – конденсат газообразной смеси брома ($1 \cdot 10^{-6}$ моля) и пропана ($9 \cdot 10^{-4}$ моля), поглощение пропана вычтено [23,31]

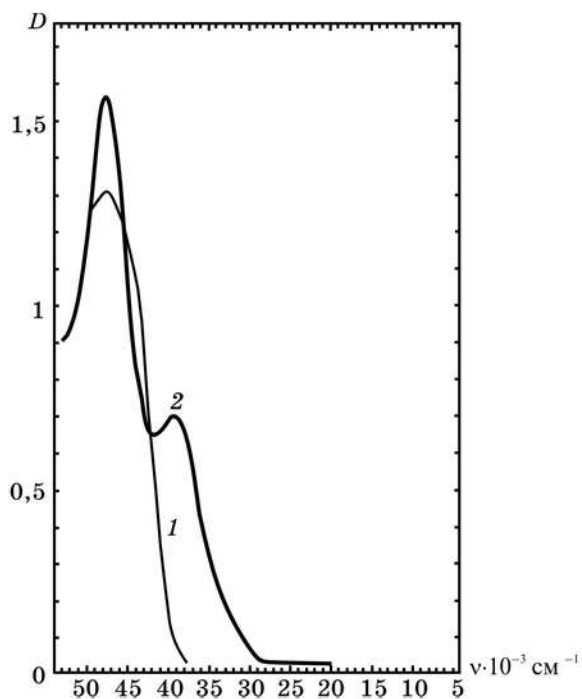


Рис. 6.22. Электронные спектры поглощения: 1 – 1,2-дибромпропан ($1,1 \cdot 10^{-4}$ моля); спектр записан в интервале $(-75^\circ) \div (-55^\circ)$; 2 – смесь 1,2-дибромпропана ($4,4 \cdot 10^{-6}$ моля) с бромом ($1,81 \cdot 10^{-7}$ моля) при -196° [23,31]

определяемое из неравновесного процесса поглощения кванта света. Энергия теплового возбуждения может быть значительно меньше. В частности, различие между адиабатическим (2,6 эВ) и вертикальным (1,2 эВ) сродством молекулы брома к электрону составляет 1,4 эВ. Поэтому можно допустить, что при низких температурах в кластерах сильно взаимодействующих КПЗ возможно самопроизвольное возникновение ионизированных состояний, благодаря которым легко зарождается последующая реакция присоединения с образованием конечного продукта [23, 30, 31].

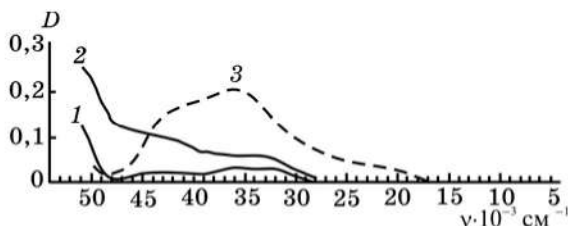


Рис. 6.23. Влияние температуры на спектр поглощения конденсата газообразной смеси брома ($1,81 \cdot 10^{-7}$ моля) с пропаном ($9 \cdot 10^{-4}$ моля): 1 – спектр записан при -196° ; 2 – тот же образец разморожен до -175° ($T_{\text{пл}}$ пропана $= -187^\circ$) и снова охлажден до -196° ; спектр, записанный в интервале $(-185^\circ) \div (-160^\circ)$, совпадает с кривой 2; 3 – тот же образец в интервале $(-150^\circ) \div (-125^\circ)$ [23]

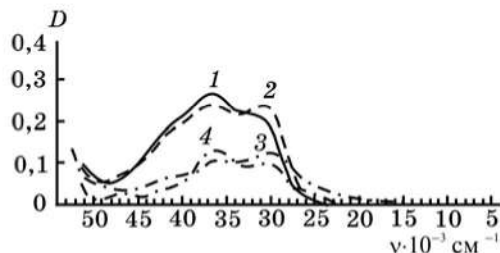


Рис. 6.24. Влияние температуры и подложки на электронный спектр поглощения осадка брома: 1 – $1,81 \cdot 10^{-7}$ моля брома выморожено непосредственно на кварцевую пластинку; спектр записан при -196° ; 2 – тот же образец в температурном интервале от -170° до -140° (при температурах выше -130° поглощение исчезает; объем кюветы $\approx 300 \text{ см}^3$); 3 – $6 \cdot 10^{-8}$ моля брома выморожено на пластинку, которая была предварительно покрыта тонкой пленкой пропана ($1 \cdot 10^{-5}$ моля); спектр записан при -196° ; поглощение пропана не вычиталось; 4 – спектр поглощения предыдущего образца в интервале от -140° до -115° [23]

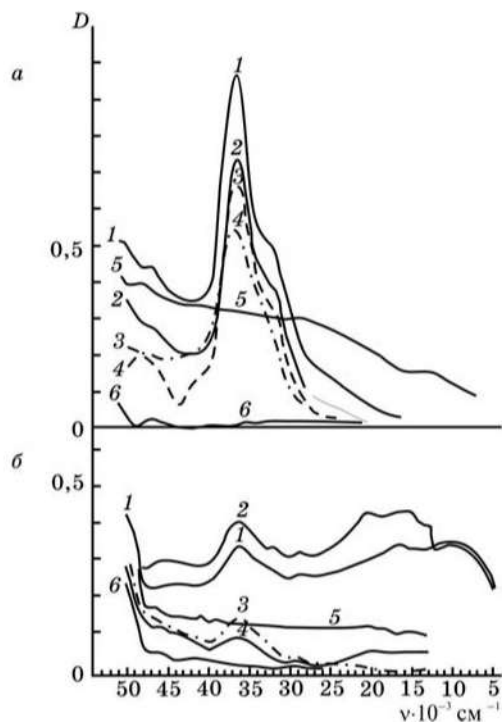


Рис. 6.25. Электронные спектры поглощения смеси пропилен ($9 \cdot 10^{-4}$ моля) – бром ($6 \cdot 10^{-8}$ моля). Поглощение кюветы, пропилена и пропана везде вычтено: а) спектры образца, полученного при вымораживании брома, разбавленного пропаном. Исходный образец стеклообразный, небольшие участки мутноваты: 1 – спектр записан при -196° ; 2 – тот же образец; смесь выдерживали 1,5 часа при -196° , а затем два раза размораживали до -175° ($T_{пл}$ пропилен = -185°) с последующим охлаждением до -196° ; 3 – $(-190^\circ) \div (-160^\circ)$; 4 – $(-150^\circ) \div (-125^\circ)$; после записи спектра на пластинке появилась пленка оранжевого цвета; 5 – $(-115^\circ) \div (-85^\circ)$; на пластинке – пленка оранжевого цвета; 6 – спектр конечной смеси, размороженной до комнатной температуры и снова вымороженной на пластинку при -196° ; б) спектры образца, полученного при вымораживании брома без разбавления пропаном. Исходный образец менее прозрачен, чем в случае (а), и слегка окрашен в буровато-желтый цвет: 1 – (-196°) ; 2 – после 1,5-часового выдерживания при -196° ; 3 – смесь разморожена до -175° и снова охлаждена до -196° ; пластинка прозрачна; 4 – $(-180^\circ) \div (-145^\circ)$; после записи на пластинке видна пленка оранжевого цвета; 5 – $(-120^\circ) \div (-90^\circ)$; на пластинке – пленка оранжевого цвета, в отдельных местах виден бесцветный конечный продукт; 6 – $(-70^\circ) \div (-50^\circ)$; на пластинке – бесцветная пленка конечного продукта [23,31]

Потенциальная кривая донорно-акцепторного взаимодействия имеет, по крайней мере, два минимума.

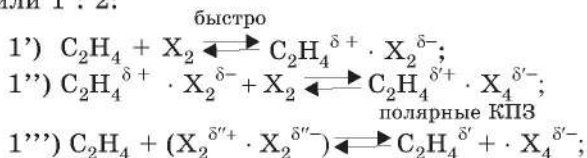
ИК-спектры комплексов сильно отличаются от спектра пропилена. Характеристические полосы комплексов: 662, 953 с перегибом 957, 1284, 1490 и 1572 см^{-1} [23, 31].

На основании исследования электронного спектра брома сделан вывод о существовании **полярных гомокомплексов Br_4** , образующихся за счет переноса заряда [23].

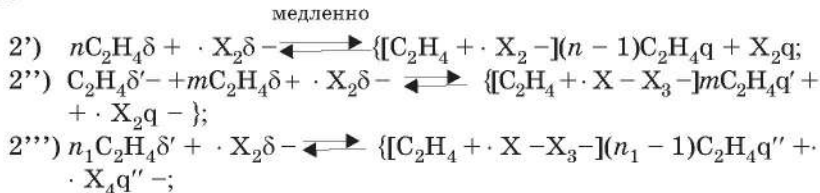
10. К вопросу о механизме темновых реакций присоединения в неполярных растворителях при обычных и пониженных температурах. Было предположено, что растворы олефинов с галогенами, гидрогалогенами или $\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{NO}_2$ в неполярных растворителях не являются истинно молекулярными и содержат (в первую очередь вблизи стенок сосуда) небольшие **кластеры** комплексов, состав, размеры, концентрация и время жизни которых сильно зависят от температуры и от концентрации растворенных компонентов [23, 28–31, 41]. На структуру раствора и кинетику реакции может оказывать влияние и накапливающийся по ходу реакции конечный продукт.

Для реакций галогенирования олефинов в неполярных растворителях или в отсутствие растворителя (когда растворителем является сам олефин или когда газовая смесь реагирует на поверхности сосуда) был предложен трехстадийный механизм [23, 28–31]:

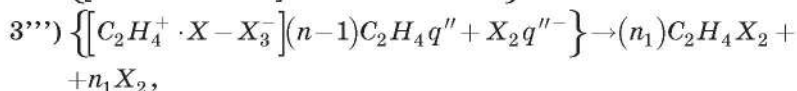
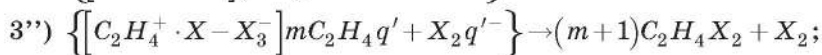
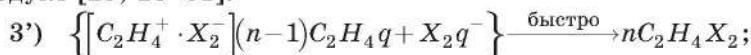
1) образование полярных КПЗ олефин – галоген состава 1:1 и/или 1 : 2:



2) образование кластеров КПЗ с сильным взаимодействием, которые могут спонтанно переходить в ионизированное состояние:

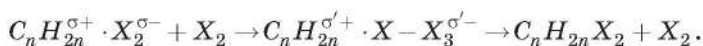


3) превращение ионизированных ассоциатов КПЗ в конечный продукт [23, 28–31]:



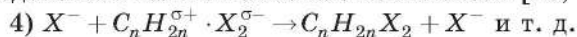
где X_2 – молекула галогена, $n \geq 3$, $n_1 \geq 3$, $m \geq 2$.

Количество комплексов, входящих в сольватную оболочку центрального комплекса, должно зависеть от потенциала ионизации олефина, размера молекул галогена и их сродства к электрону, поляризуемости участвующих в реакции связей, состава и полярности центрального комплекса. Для одного и того же галогена n и m максимальны в случае этилена и могут уменьшаться с понижением потенциала ионизации олефина. Было отмечено [23, 24, 30], что в случае олефинов с низким ионизационным потенциалом реакция может происходить уже при взаимодействии комплекса с молекулой галогена:

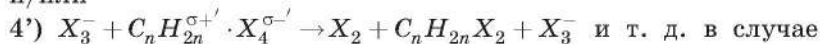


Отрицательный температурный коэффициент для таких олефинов при прочих равных условиях будет менее резко выражен, чем случаи с селеном.

Зарождение реакций непосредственно в неполярной среде или на поверхности сосуда, как и в замороженных смесях, по приведенной выше схеме может сопровождаться образованием в небольших количествах ионов X^+ и X^- (или X_3^+ и X_3^-), а также карбоний-ионов. Поэтому схему необходимо дополнить реакциями с участием ионов. Возможна, в частности, цепная ионная экзореакция при взаимодействии галоген-аниона с комплексом [23, 28, 30]:



и/или



комплексов состава 1 : 2.

Энергии активации таких реакций, по-видимому, должны быть близки к нулю. Избыточные молекулы галогена X_2 могут образовывать комплексы с продуктом присоединения $C_nH_{2n}X_2$.

Предложенная схема позволяет объяснить все основные особенности и аномалии, характерные для реакций присоединения галогенов к олефинам в неполярных растворителях и в газовой фазе при обычных и пониженных температурах: большой отрицательный температурный коэффициент, зависимость бимолекулярных констант от начальных концентраций реагентов, существование индукционных периодов, неопределенность кинетического порядка и др. [23, 41].

Важную роль в протекании этих реакций при обычных и низких температурах могут играть и содержащиеся в исходных образцах следы воды, а также поверхность реакционного сосуда, ее природа и характер.

Для выяснения некоторых важных вопросов, связанных с механизмом рассматриваемых реакций, необходимы данные тщательных анализов конечных продуктов, особенно продуктов побочных реакций, протекающих с участием активных промежуточных частиц, в частности, карбониевых и других ионов.

Дана термодинамическая характеристика отдельных стадий. На стадии 3 изменение энтропии может быть положительным, тогда как на стадиях 1 и 2 и для реакции присоединения в целом энтропия уменьшается. В целом, особенно в твердой фазе, влияние энтропийного фактора $T \cdot \Delta S$ при низких температурах сильно ослабляется [23].

11. О механизме реакций в замороженных смесях олефин – галоген. Предполагаемая для твердых КПЗ олефин – галоген цепочечная структура типа $\infty: \infty$, обеспечивающая быстрое распространение реакции по цепочке, показана на рис. 6.26 [23, 30]. При сильном кооперативном взаимодействии реагентов всю цепочку чередующихся молекул донора и акцептора, и даже весь образец, можно рассматривать как одну гигантскую молекулу. Подобные же промежуточные упорядоченные структуры могут осуществляться и в других реакциях присоединения по двойной связи.

Скорость и направление химических реакций зависят от структуры промежуточных комплексов и их взаимного расположения.

Взрывной характер низкотемпературных реакций присоединения (как и низкотемпературных реакций других типов),

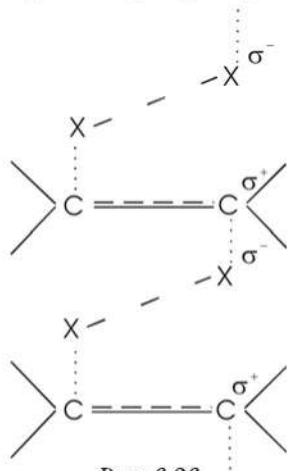


Рис. 6.26

зарождающихся и развивающихся в твердых гомогенизированных смесях вблизи или в точках фазовых переходов, на примере реакций галогенирования олефинов можно объяснить следующими причинами [23, 24, 28–30, 32]:

а) малыми энергиями активации, что является следствием сильного кооперативного донорно-акцепторного взаимодействия с образованием промежуточных ионизированных состояний, благоприятного расположения молекул и туннельного эффекта;

б) возможностью практически мгновенного превращения молекулярных цепочек (рис. 6.26) в конечный продукт путем согласованного (синхронного) разрыва π - и Hal-Hal -связей (уже поляризованных и разрыхленных) и образования C-Hal -связей (уже “завязанных”) или с помощью **цепной ионно-энергетической реакции** (с образованием колебательно- и электронно-возбужденных состояний), с **тепловым разветвлением цепей** вследствие легкости переноса энергии по цепочке сильно взаимодействующих, благоприятно ориентированных молекул;

в) ускорением реакций за счет саморазогрева, обеспечивающего возможность перераспределения ядер и фиксации их в новом положении, соответствующем продукту реакции;

г) быстрой и эффективной стабилизацией молекул конечного продукта, несущих на себе в момент образования большой избыток энергии.

Благоприятное расположение реагирующих молекул в цепочке и отсутствие их вращения будут приводить к образованию только продуктов присоединения, причем транс-присоединения.

Для твердых КПЗ состава 1 : 2 также может быть характерна цепочечная структура типа ∞ : ∞ , обеспечивающая быстрое распространение реакции по цепочкам. Перераспределение электронной плотности и взаимодействие между чередующимися в цепочке молекулами донора и акцептора, как и взаимодействие между соседними цепочками, должно быть более сильным, чем в случае КПЗ 1 : 1. Последнее обстоятельство должно приводить к увеличению скорости теплового разветвления при наличии ионно-энергетических цепей.

11.1. Основной причиной быстрого зарождения и протекания низкотемпературных твердофазных реакций вблизи или в точках фазовых переходов является резкое увеличение подвижности молекул. Благодаря этому резко облегчается протекание предшествующих реакции процессов и самой реакции (энергия активации реакции при этом скачкообразно уменьшается). Все эти стадии, сопровождаясь выделением тепла и протекая в сильно неравновесных смесях, будут взаимно ускорять друг друга.

Возможно влияние и других факторов, в частности скачкообразного увеличения диэлектрической постоянной при некоторых фазовых переходах, а также сильных фазовых и тепловых флуктуаций. Отметим, что образование молекул конечного продукта в равновесных твердых КПЗ сильно затруднено из-за необходимости преодоления упругих сил решетки для перераспределения ядер и фиксации их в новом положении, соответствующем продукту реакции [23, 26, 28–30, 32]. По этой причине и необходима некоторая энергия активации даже в случае неравновесных исходных систем.

В жидкофазных системах обычная температурная зависимость скоростей реакций сменяется аномальной зависимостью. Следовательно, состояние, непосредственно предшествующее быстрой твердофазной реакции и определяющее ее скорость, – это особое, характерное для низких температур и твердой фазы, состояние.

Полученные результаты однозначно указывают на весьма резкое изменение структуры и свойств молекул в замороженных донорно-акцепторных смесях с сильным кооперативным взаимодействием по сравнению с газовой фазой – вплоть до образования ионов, что и является основной причиной сверхвысокой реакционной способности рассматриваемых систем при низких температурах. Подобные изменения структуры и свойств молекул при переходе от газовой к конденсированной фазе наблюдаются и в случае некоторых отдельных веществ. Известно, например, что электропроводность жидких межгалогидных соединений и HCl возрастает при понижении температуры: диалектическая постоянная жидкого HCl растет с понижением температуры. В кристаллических HBr и HCl твердофазные переходы 1-го рода и процессы плавления (-183 и -174° , -88 и -115° соответственно) сопровождаются пиками электропроводности и диалектической постоянной, особенно в случае HBr при -183° [23, 41, 59, 75].

11.2. Выделяющееся в ходе экзотермической реакции тепло может играть двойную роль. С одной стороны, несомненно, что на начальном этапе саморазогрев стимулирует предшествующие реакции экзопроцессы, а также зарождение и развитие самой реакции. С другой стороны, большие разогревы (особенно если они вызывают вращение молекул) могут приводить к разрушению высокоорганизованной промежуточной молекулярной структуры, возникающей за счет кооперативного взаимодействия, и таким образом препятствовать быстрой химической реакции, если при этом не изменяется механизм реакции и система не переходит с низкотемпературной ветви реакционной способности на высокотемпературную (с

цепным свободнорадикальным механизмом и положительным температурным коэффициентом скорости реакции). Сверхравновесная колебательная и электронная энергия и при низких температурах должна благоприятствовать реакции.

Как известно, при тепловом взрыве причиной воспламенения является тепло, выделяемое в ходе реакции. При цепном взрыве выделение тепла — лишь следствие цепной лавины. Тепловому взрыву обязательно предшествует медленная, но все же идущая с вполне измеримой скоростью реакция. Цепной же (или изотермический) взрыв возникает в таких условиях, когда предшествующая реакция неизмеримо медленна. Логично предположить, что в упорядоченных (самоорганизующихся) замороженных системах с благоприятной для реакции ориентацией молекул имеет место **цепочечно** (ионно-энергетические цепи с тепловым разветвлением) — **тепловой взрыв**. Средняя длина цепей при этом может достигать значений порядка 10^6 – 10^8 и должна увеличиваться с увеличением размеров — площади поверхности и толщины — образца (размерный эффект). В отличие от газовой фазы, когда элементарные акты происходят независимо, в данном случае они тесно взаимосвязаны. Цепи в таких системах можно назвать цепями, обусловленными цепочечной структурой сильно связанных полярных КПЗ, кооперативностью (согласованностью) и экзотермичностью предшествующих реакции стадий и самой реакции. Необходимо также учитывать, что на подложке из кристаллического конечного продукта низкотемпературные реакции протекают значительно быстрее (автокатализ; см. параграф 6.14.3 и гл. 7).

Предполагается, что цепи инициируются ионами. Важное значение на стадии ионизации имеет расстояние между компонентами комплексов и время нахождения р-электрона олефина (донора, или “основания”) на разрыхляющей орбитале и молекулы галогена (акцептора или “кислоты”). Развитие цепи осуществляется путем многократного повторения одинакового звена и самоподдержания реакции, в том числе за счет химической активации. Пробегаящая по образцу тепловая или ударная волна вызывает разветвление цепей. Обрыв цепей происходит при рекомбинации противоположно заряженных ионов (что сопровождается хемилуминесценцией), а также на некоторых примесях и дефектах.

Возможно, что при цепном низкотемпературном воспламенении значительная часть энергии химической реакции временно ($\sim 10^{-9}$ с) находится в форме энергии колебательного и электронного возбуждения и что воздействию саморазогрева подвергаются в основном уже образовавшиеся молекулы конечного продукта. Воздействие тепловой или ударной волны — очень кратковременно.

11.3. Хотя этот важный вопрос специально не изучался, некоторые результаты указывают на то, что в случае реакции присоединения по двойной связи $>C=C<$ с наибольшими скоростями реагируют смеси с содержанием компонентов 1 : 1 и 1 : 2. Несомненно, что некоторый избыток галогена, гидрогалогена, а также $O=N-O-NO_2$ способствует самоионизации и зарождению реакции.

11.4. Вопрос о возможном влиянии электризации и возникающего при этом электрического поля на структуру и реакционную способность замороженных смесей (гл. 5) требует дальнейших специальных исследований.

12. Таким образом, уже в диссертационной работе [23] было обнаружено, исследовано и обосновано новое низкотемпературное явление быстрого, часто взрывного, протекания самопроизвольных экзотермических реакций в молекулярных донорно-акцепторных системах с сильным кооперативным взаимодействием реагентов, имеющих место в окрестностях температур фазовых переходов в твердом состоянии и в широком интервале температур при смешении жидких реагентов. Была предложена новая концепция в химической кинетике, учитывающая важную роль многочастичных коллективных взаимодействий и туннельного переноса заряда на зарождение и протекание реакций в конденсированной фазе [19–31]³.

Результаты работы в 1964 г. демонстрировались на ВДНХ СССР и были отмечены медалью [25], докладывались академиком Н. Н. Семеновым в июне 1960 г. на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии в Москве и в августе 1961 г. на XVIII Конгрессе Международного союза теоретической и прикладной химии в Канаде.

³ В отзыве на диссертацию официального оппонента доктора химических наук Н. С. Ениколопова от 05.04.1965 г. указывалось, что диссертантом "...поднята большая новая область химической кинетики, теоретическая и практическая значимость которой в настоящее время с трудом может быть оценена". Отмечалось также, что по объему принципиально нового для химической кинетики материала и научному уровню диссертация значительно превышает уровень требований к кандидатским диссертациям.

В протоколе заседания кафедры химической кинетики МГУ от 18.12.1973 г. было отмечено: "В выступлениях (академики Н. Н. Семенов, Н. М. Эмануэль, доктор химических наук М. Г. Кузьмин, кандидат химических наук В. С. Гурман) была дана высокая оценка проводимым В. А. Липинским исследованиям по разработке новой области химии — химии низких температур. Проводимые им исследования являются оригинальными, имеют большое теоретическое и практическое значение и заслуживают всяческой поддержки".

Работа положила начало низкотемпературной химии молекулярных донорно-акцепторных систем, а в сочетании с работами по исследованию “замороженных” свободных радикалов и низкотемпературной полимеризации – криохимии как новому научно-му направлению.

13. Эксперименты в области химии низких температур были возобновлены только в 1968–1969 гг. в БГУ и продолжались до конца 1982 г. В сентябре 1970 г. в БГУ была создана группа (6 человек) по изучению низкотемпературных реакций, а в марте 1974 г. на ее основе – сектор (позже – отдел) физикохимии низких температур.

В 1970–1982 гг. были выполнены криохимические исследования по четырем темам [32, 39, 49, 60], из них две темы [32, 39] – по Постановлениям ГКНТ СМ СССР № 301 от 22.07.1970 г. и № 270 от 21.05.1974 г. Результаты этих исследований были изложены в четырех отчетах, два из которых были переданы и в страны-члены СЭВ, в диссертации [70], в ряде статей, в тезисах докладов на Всесоюзных совещаниях и симпозиумах [9–18, 32–39, 42–49, 51–69], обобщающей статье [41]. Получено два авторских свидетельства [40, 50].

Проводимые в БГУ исследования в области химии низких температур развивались в следующих основных направлениях [49]:

- поиск и разработка новых методов и методик контроля быстрых низкотемпературных реакций;
- комплексное исследование основных закономерностей обнаруженных ранее быстрых низкотемпературных реакций и сопровождающих их эффектов и явлений;
- поиск и исследование новых быстрых низкотемпературных реакций большой прикладной значимости;
- изучение структуры замороженных молекулярных смесей, процессов комплексообразования, образования ионов или ион-радикалов;
- исследование кинетики и механизма низкотемпературных реакций;
- определение оптимальных условий проведения реакций с целью быстрого получения конечных продуктов высокой степени чистоты с количественными выходами.

С целью более глубокого исследования закономерностей, кинетики и механизма реакций, природы промежуточных частиц, состава и структуры исходных замороженных смесей, сопровождающих реакции физических явлений, а также разработки новых ме-

тодов контроля быстрых низкотемпературных реакций были впервые применены методы электропроводности и хемилюминесценции и созданы соответствующие методики и аппаратура [23, 32, 39, 49]. Разработаны методы одновременной автоматической записи термограмм, кривых электросопротивления и свечения исследуемых веществ или смесей. Для измерения сопротивления замороженных пленок использовали ячейки проводимости поверхностного типа, являющиеся составной частью низкотемпературных высоковакуумных кювет. Свечение регистрировали при помощи чувствительной фотометрической установки, работающей в режиме счета одно-электронных импульсов, с использованием малошумящего фотоумножителя ФЭУ-42. Установка позволяла одновременно вести автоматическую запись интенсивности свечения и регистрировать суммарное количество высветившихся квантов.

14. Гидрогалогенирование олефинов. Гомогенизированные смеси. Макростадийность. В работе [32] были изложены полученные к тому времени результаты исследования методами термографии, хроматографии, спектроскопии, электропроводности и хемилюминесценции реакций галогенирования и гидрогалогенирования простейших олефинов в **гомогенизированных** замороженных смесях. Были изучены электронные и колебательные спектры смесей этилен — хлор, а также ИК-спектры двухкомпонентных смесей этилена, пропилена и изобутилена с хлористым и бромистым водородом [32–38, 43, 44, 46, 59].

В эквимолекулярных смесях $\text{изо-C}_4\text{H}_8 - \text{HCl}$ относительно быстрой реакции в мезоморфной фазе при -156° (полупериод реакции — около 5 мин; $T = 16^\circ$) предшествует отдельная быстрая стадия образования экзотермических молекулярных комплексов и их упорядочения в твердой фазе при -177° ($T = 7^\circ$), т. е. реакция является **макростадийной** (рис. 6.27). Кроме того, в интервале от -170 до -160° регистрируется сравнительно медленный экзопроцесс со слабым тепловыделением, который может быть связан с образованием какого-то количества ионизированных состояний и/или с медленным протеканием реакции в твердом состоянии и образованием зародышей конечного продукта как новой фазы. Эта вторая макростадия может быть определяющей, так как от степени протекания этого процесса зависит глубина реакции присоединения при дальнейшем быстром размораживании смеси. Так, если замороженную при -196° смесь быстро разморозить без блока, то реакция проходит всего на 25 %. Если же смесь дважды разморозить от -196 до -156° в блоке, а затем позволить ей быстро разморозиться от -196° до комнатной температуры без блока, то реакция в этом случае проходит на 43 %.

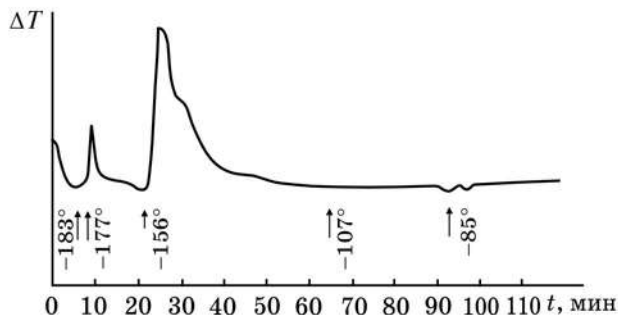


Рис. 6.27. Термограмма гомогенизированной смеси изобутилен — HCl (по $7,35 \cdot 10^{-4}$ моля). Максимальные разогревы: 7° при -177° и 16° при -156° [32]

Процесс комплексообразования и их упорядочения в области -177° протекает значительно (примерно на порядок) быстрее, чем реакция в интервале от -156 до -130° . В значительной степени комплексообразование может происходить уже при конденсации смеси, что подтверждается данными по ИК-спектрам (рис. 6.36) [32]. Визуальные наблюдения и отсутствие заметного эндопроцесса перед реакцией в области -156° указывают на то, что образующиеся при -177° комплексы являются мезоморфными и при -156° переходят в вязкотекучее (жидкокристаллическое) состояние. (Не исключено, что в этой системе может иметь место сочетание текучести и значительной упорядоченности структуры, как в жидких кристаллах). Температура реакции совпадает с температурой перехода конденсата в вязкотекучее состояние. Для реакции характерно резкое начало и последующее ускорение до достижения максимального саморазогрева, после чего величина саморазогрева уменьшается. Глубина превращения в точке максимума составляет 25 — 30 %. Важно отметить, что на ниспадающей ветви кривой тепловыделения четко фиксируется в виде отдельного небольшого максимума, ступени или перегиба экзопроцесс кристаллизации или перекристаллизации конечного продукта и вызываемое им ускорение реакции (автокатализ; см. ниже).

14.1. Визуальные наблюдения. Визуально наблюдается следующая картина. Газообразная смесь вымораживается на стенке узкой части реакционного сосуда (рис. 6.1) в виде тонкого твердого слоя. Большая часть осадка прозрачна и внешне похожа на стекло. Отдельные участки осадка непрозрачны (наблюдается опалесценция) и внешне похожи на коллоидный твердый раствор

или снег. Хорошо видны отдельные трещины. Кооперативный автоволновый процесс при -177° начинается с трещины и очень быстро распространяется в виде волны по всему образцу. Непрозрачные участки при этом почти полностью исчезают. При -156° стеклообразный конденсат размягчается, превращается в вязкую жидкость и стекает на дно сосуда. Через некоторое время (при температуре примерно $-140 \div -130^{\circ}$) на стенке образуется тонкая пленка кристаллического продукта реакции ($T_{пл.} = -27,5^{\circ}$). Одновременно пленка в виде кольца возникает на границе соприкосновения жидкости со стенкой и быстро покрывает всю поверхность жидкости. При -100° твердый продукт находится на дне сосуда. Тонкая пленка остается на стенке, где была выморожена исходная смесь. Реакция проходит на 90 – 96 % [32, 44].

14.2. Критическая концентрация HCl. Скорость реакции сильно зависит от соотношения реагентов в смеси и от количества исходной смеси (размерный эффект). Влияет также скорость размораживания смеси. При размораживании смеси, содержащей 10-кратный избыток изо- C_4H_8 , в течение 2,5 ч от -196 до -60° давление размороженной смеси практически не изменяется, т. е. реакция не идет. Никаких заметных экзопроцессов на термограмме не регистрируется. Плавление смеси происходит при -146° .

В смесях изо- C_4H_8 – 10 HCl (рис. 6.28) небольшой экзопик, как и в смеси 1 : 1, регистрируется при -177° . Реакция идет в интервале от -133 до -110° (время реакции – около 25 мин), т. е. вблизи температуры плавления HCl. Возможно, что при -133° происходит плавление эвтектики HCl и комплексов состава 1 : 1 или 1 : 2 [32, 44].

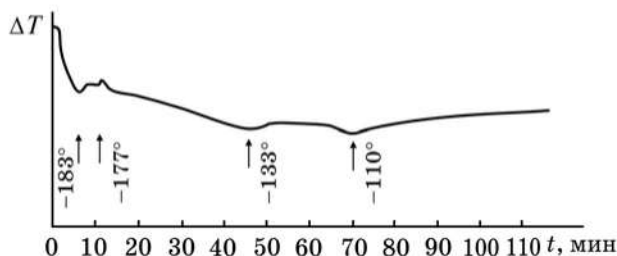


Рис. 6.28. Термограмма гомогенизированной смеси изо- C_4H_8 ($7,35 \cdot 10^{-5}$ моля) – HCl ($7,35 \cdot 10^{-4}$ моля), содержащей 10-кратный избыток HCl. Максимальные разогревы: $0,4^{\circ}$ при -177° и $0,3^{\circ}$ в интервале $(-133^{\circ}) \div (-110^{\circ})$ [32]

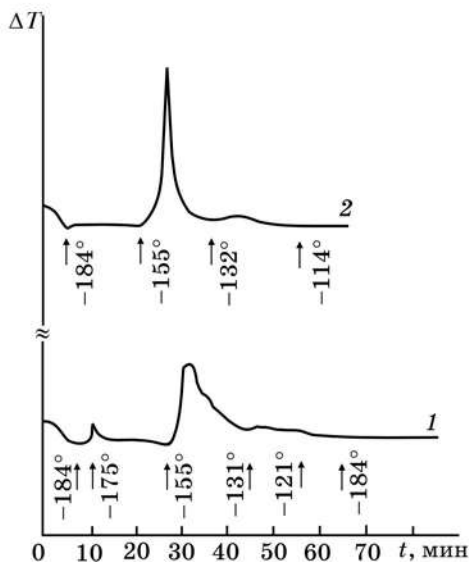
Таким образом, для протекания с заметной скоростью низкотемпературной реакции в смесях $\text{изо-C}_4\text{H}_8 - \text{HCl}$ с избытком изобутилена требуется некоторая **критическая концентрация** HCl , т. е. изолированные комплексы 1 : 1, растворенные в изобутилене, сами по себе нереакционноспособны при низких температурах. Высокая химическая активность присуща лишь совокупности сильно взаимодействующих комплексов.

В случае смеси $\text{изо-C}_4\text{H}_8 - \text{HCl}$ самопроизвольный переход с низкотемпературной ветви реакционной способности на высокотемпературную (с цепным свободнорадикальным механизмом и положительным температурным коэффициентом скорости) практически невозможен из-за большой энергии связи H-Cl (> 100 ккал/моль).

Отсутствие заметной реакции в смесях $\text{изо-C}_4\text{H}_8 - \text{HCl}$ состава 10 : 1 — еще один важный экспериментальный факт, подтверждающий, что быстрые низкотемпературные спонтанные реакции в донорно-акцепторных системах — это кооперативные процессы, протекающие по типу самоускоряющихся бездиффузионных фазовых переходов (например, экзотермический переход аморфного образца в кристаллическое состояние).

14.3. Автокатализ. Добавка в исходную смесь 10 % конечного продукта вызывает ускорение реакции, т. е. реакция является **автокаталитической** (рис. 6.29). Кривые размораживания смесей с добавками конечного продукта существенно отличаются от термограмм смесей без таких добавок. Экзопроцесс в области -175° не регистрируется. Возможно, что в этом случае исходные смеси при -196° не содержат микрокристаллов свободного HCl или же что процесс комплексообразования проходит полностью во время вымораживания смеси. При -155° реакция начинается несколько медленнее, а затем быстро ускоряется и проходит значительно быстрее, чем в смесях, изначально не содержащих конечного продукта. Максимальный саморазогрев примерно в 2 раза больше и равен 28° . Глубина реакции в точке максимума — около 50 %. Реакция проходит почти полностью в течение примерно 5 мин. Пик реакции — симметричный, без отклонений от плавности. Как и в смесях без добавок, в интервале от -130 до -120° регистрируется отдельный очень слабый экзопроцесс, который может быть связан с перекристаллизацией конечного продукта. На температуру начала реакции 10 % добавка конечного продукта не оказывает заметного влияния.

Рис. 6.29. Термограммы гомогенизированных смесей изобутилен – HCl (по $7,35 \cdot 10^{-4}$ моля). Обе кривые записаны при одинаковой чувствительности потенциометра и примерно одинаковой скорости размораживания: 1 – исходная смесь не содержит конечного продукта. Максимальные разогревы: 6° при -175° и 14° при -155° ; 2 – исходная смесь содержит 10 % ($7,35 \cdot 10^{-5}$ моля) третичного хлористого бутила. Максимальный разогрев при -155° равен 28° [32]



Автокатализ может быть обусловлен ускоряющим действием электрополя двойного электрического слоя на границе раздела кристаллический продукт реакции – непрореагировавшая смесь. Кроме того, галогенсодержащие продукты могут образовывать комплексы с галогенами и гидрогалогенами.

Энергия активации процесса комплексобразования в твердой фазе при наличии некоторой подвижности молекул близка к нулю, а для жидкофазной реакции, очевидно, не превышает 3 ккал, если считать, что в области -150° температурный коэффициент скорости реакции положителен. В газовой фазе при высоких температурах $E = 26$ ккал. Влияние температуры на скорость реакции в пентане – аномальное. Например, константа скорости рассматриваемой реакции в пентане при 0° увеличивается в 600 раз после предварительного охлаждения раствора до температуры жидкого азота [74].

На основе всех этих фактов можно сделать следующий предварительный вывод: по мере накопления и роста зародышей кристаллической фазы конечного продукта во время периода индукции нарастает автокаталитическая составляющая общей скорости реакции; **образование молекул конечного продукта и встраивание их в кристаллическую решетку продукта происходят одновременно**, т. е. при наличии в реагирующей смеси микрокристаллов продукта процессы его образования и кристаллизации тесно взаимосвязаны,

как это имеет место и при образовании твердого карбамата аммония из газовых смесей NH_3 и CO_2 при температурах ниже комнатной (гл. 7). Отметим, что в интервале $0 \div -25^\circ$ энергия активации прямой реакции на этапе моно- или многослойного роста сплошной кристаллической пленки карбамата (кооперативный процесс) отрицательна и равна $-10,5$ ккал/моль [1, 70].

14.4. Гомогенизированная смесь изо- C_4H_8 – HBr (1 : 1) реагирует при -189° практически мгновенно – примерно в 10^4 – 10^5 раз быстрее, чем смесь изо- C_4H_8 – HCl (рис. 6.30). Реакция протекает без заметного предвзрывного разогрева, практически нацело и в соответствии с правилом Марковникова, что указывает на ионный механизм [32, 44]. Частично реакция проходит во время конденсации смеси при -196° (рис. 6.36, спектр 5).

Смесь 10 изо- C_4H_8 – HBr (рис. 6.31) реагирует в интервале от -169 до -156° ($\Delta T = 0,7^\circ$; время реакции – около 10 мин). В смеси изо- C_4H_8 – 10 HBr (рис. 6.31) слабый экзопроцесс регистрируется при -152° ($\Delta T = 0,35^\circ$). Реакция протекает в интервале от -122 до -110° ($\Delta T = 0,7^\circ$).

Одна из возможных важных причин более высокой реакционной способности HBr по сравнению с HCl – меньшее сродство к протону бромид-иона по сравнению с хлорид-ионом.

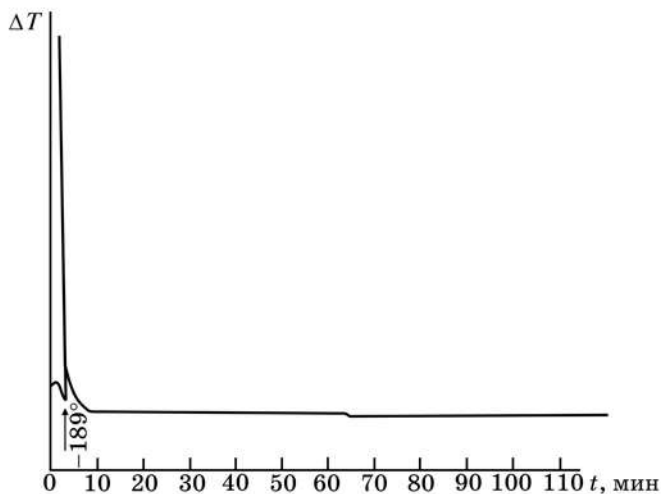


Рис. 6.30. Термограмма гомогенизированной смеси изо- C_4H_8 – HBr (по $4,41 \cdot 10^{-4}$ моля). Разогрев при -189° равен 77° [32, 44]

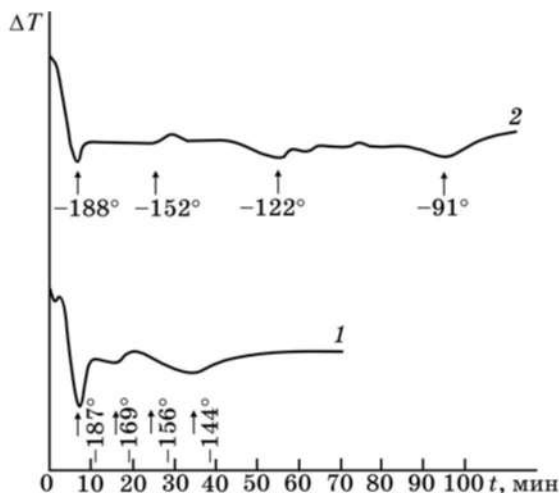


Рис. 6.31. Термограммы гомогенизированных смесей $\text{изо-C}_4\text{H}_8$ – HBr : 1 – 10-кратный избыток $\text{изо-C}_4\text{H}_8$ ($7,35 \cdot 10^{-4}$ моля $\text{изо-C}_4\text{H}_8$ и $7,35 \cdot 10^{-5}$ моля HBr); 2 – 10-кратный избыток HBr ($7,35 \cdot 10^{-4}$ моля HBr и $7,35 \cdot 10^{-5}$ моля $\text{изо-C}_4\text{H}_8$) [32]

14.5. Реакция HBr с C_3H_6 в гомогенизированных смесях идет медленно. Если смесь C_3H_6 – HBr (1:1) несколько раз разморозить-заморозить в интервале от -196° до -150° , а затем медленно (3 ч) разморозить до комнатной температуры, то образуется до 25 % изопропилбромида. Не исключено, что реакция при этом идет в основном при -188° , так как на термограммах при этой температуре постоянно регистрируется слабый экзопроцесс.

В системе C_2H_4 – HBr реакция в аналогичных условиях не идет [32, 44].

15. Галогенирование олефинов. Гомогенизированные смеси. В гомогенизированных смесях этилена с хлором (1:1) взрывная реакция имеет место в области -175° (рис. 6.3), образуется 1,2-дихлорэтан [23, 26, 32]. В интервале температур от -169° до -100° этилен и хлор, находящиеся в разных агрегатных состояниях (жидкость + твердое, жидкость + жидкость, газ + жидкость), реагируют быстро. При этом до 5 % хлора вступает в реакцию замещения.

Пропилен и изобутилен еще более реакционно-способны: реакции проходят при температуре жидкого азота во время вымора-

живания газообразных смесей. В реакции пропилена с хлором образуется 1,2-дихлорпропан с выходом 97 %, а также HCl и хлористый аллил в качестве примесей. Хлорирование изобутилена приводит к образованию смеси насыщенных и ненасыщенных хлорпроизводных [32].

Бромирование олефинов при низких температурах протекает аналогично хлорированию. Реакции замещения в этом случае выражены значительно слабее, и при бромировании неразветвленных алкенов образуются только 1,2-дибромпроизводные [32].

Обнаружено, что даже слабая освещенность (дневной рассеянный свет, электрический свет) стеклянного сосуда с газообразной смесью этилена с хлором, в том числе и зачерненного оптическим лаком, вызывает реакции присоединения и замещения. В темноте при комнатной температуре смеси с небольшим общим давлением (по 10 мм рт. ст. каждого) не реагируют, по крайней мере, в течение 36 ч. Это обстоятельство необходимо учитывать при приготовлении исходных замороженных смесей [32], а также при проведении реакций галогенирования олефинов в неполярных растворителях или в газовой фазе при обычных и пониженных температурах.

Низкотемпературные реакции галогенирования и гидрогалогенирования олефинов, как и процессы комплексообразования, протекают быстро только вблизи или при температурах фазовых переходов, приводящих к подвижности молекул в твердой фазе или к появлению жидкой фазы [21–24, 26, 32].

Установлены ряды реакционной способности олефинов и галогенов [23, 26, 32, 41, 44, 49].

16. Электропроводность. Быстрые низкотемпературные реакции в системах $C_2H_4 - Cl_2$, $изо-C_4H_8 - HCl$, $изо-C_4H_8 - HBr$ сопровождаются резким (до 8 порядков)⁴ возрастанием электропроводности, которое является прямым доказательством того, что в этих реакциях в заметных количествах образуются промежуточные заряженные частицы [32, 33, 35, 49, 59].

Основные результаты исследования электросопротивления отдельных реагентов и их смесей в интервале от -196 до 0° сводятся к следующему.

На кривых сопротивление (электропроводность – обратная ему величина) – температура наблюдаются экстремумы. Значения сопротивлений сильно зависят от состава и количества исходной смеси. Зависимость от количества смеси частично может быть связана с

⁴ При использовании высокоскоростной аппаратуры скачки электропроводности могут быть намного большими.

испарением компонентов (объем кюветы — 100 см^3) по мере размо-
раживания и изменением состава смеси.

Сопротивление твердого и жидкого этилена превышает 10^{14} Ом (верхний предел измерения прибора и собственное сопро-
тивление используемой ячейки растрового типа с напыленными
на кварцевую пластинку электродами из золота [32, 39, 49]). В
жидком пропилене регистрируются небольшие минимумы
($R_{\text{мин}} \approx 10^{12} \text{ Ом}$) в области -90 и -47° , а в твердом изобутилене —
минимум ($R_{\text{мин}} \approx 3 \cdot 10^{12} \text{ Ом}$) в области -175° . Возможно, что
столь незначительная электропроводность обусловлена С-Н-кис-
лотностью олефинов и тем, что жидкий пропилен — более силь-
ная кислота, чем этилен и изобутилен.

Сопротивление твердого и жидкого хлора, как и этилена, пре-
вышает 10^{14} Ом , кроме двух температурных интервалов (рис. 6.32).
Небольшое, примерно на порядок, уменьшение сопротивления
наблюдается в области -175° и примерно в 2 раза меньшее паде-
ние (до $6 \cdot 10^{13} \text{ Ом}$) — при плавлении хлора в области -101° . Отме-
тим, что на термограммах хлора никаких заметных процессов в
области -175° не регистрируется. Важно, что минимумы сопро-
тивления в областях -175 и -101° и максимумы в интервале
от -150 до -130° и ниже -185° наблюдаются и в эквимолекуляр-
ных смесях хлора с конечным продуктом реакции — 1,2-дихлор-

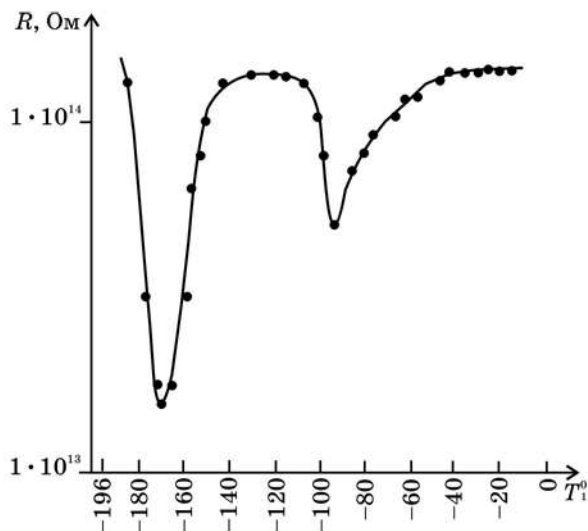


Рис. 6.32. Кривая зависимости электрического
сопротивления хлора ($4,5 \cdot 10^{-4}$ моля) от температуры [32]

этаном (ДХЭ) ($T_{\text{пл.}} = -35^\circ$). Однако в этом случае падение сопротивления (до $R \cdot 10^{11}$ Ом) составляет уже примерно 3 порядка. Такое же уменьшение сопротивления при плавлении хлора в присутствии 1,2-ДХЭ подтверждается четким перегибом на кривой резкого падения сопротивления 1,2-ДХЭ. Этот факт может свидетельствовать о том, что исходная смесь хлора с ДХЭ при -196° является микрогетерогенной, а смешение ДХЭ с хлором происходит только после плавления последнего.

Быстрая реакция в гомогенизированных твердых смесях $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{Cl}_2$ состава 1 : 1 в области -175° сопровождается скачкообразным уменьшением сопротивления до 10^6 Ом, т. е. на 8 порядков, с последующим резким увеличением до 10^{12} Ом (рис. 6.33). Еще один минимум ($5 \cdot 10^8 \div 10^9$ Ом), обусловленный температурной зависимостью сопротивления уже конечного продукта реакции, наблюдается в области -50° . Плавление конечной смеси, которая может содержать некоторые количества непрореагировавших хлора и этилена, в области -50° подтверждается визуальными

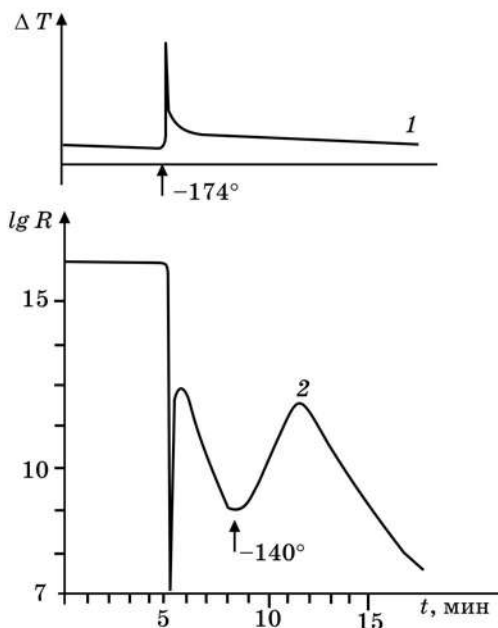


Рис. 6.33. Термограмма (1) и кривая зависимости электросопротивления гомогенизированной смеси этилен — хлор от температуры (2) [32]

ми наблюдениями. В смесях 1 : 2 температура этого минимума смещается к -70° .

Сопротивление смесей 1 : 2 в интервале от -150 до -130° на порядок ниже, чем сопротивление смесей 1 : 1, и на 3 порядка ниже сопротивления конечного продукта. Очень резкий рост сопротивления при температурах выше -50° может указывать на отрицательный температурный коэффициент электропроводности жидкого 1,2-ДХЭ и растворов хлора в нем. Такое же предположение можно высказать и относительно жидкого хлора.

Сопротивление твердого HCl резко уменьшается до 10^9 Ом в интервале от -155 до -117° и до 10^6 Ом — при температуре плавления HCl (-114°), а затем очень резко возрастает до $2 \cdot 10^{11}$ Ом (в интервале от -95 до -65°). Электропроводность жидкого HCl уменьшается с повышением температуры [75]. Еще один минимум (10^9 Ом) наблюдается в области -52° , который может быть связан с ионизацией хемосорбированных на поверхности кварца молекул HCl. Удельная электропроводность жидкого HCl при температуре его плавления примерно того же порядка, что и электропроводность воды при 25° , в которой пара противоположно заряженных ионов приходится примерно на $5 \cdot 10^8$ недиссоциированных молекул.

В смесях C_2H_4 — HCl минимальное сопротивление в интервалах $-177 \div -162^{\circ}$ и $-131 \div -115^{\circ}$, а в смесях C_3H_6 — HCl в интервале $-130 \div -115^{\circ}$ линейно уменьшается с ростом концентрации HCl, но не достигает минимального значения 10^6 Ом, характерного для жидкого HCl при температуре его плавления.

При температуре плавления комплексов $C_2H_4 \cdot HCl$ состава 1 : 1 (-165°) сопротивление равно $6 \cdot 10^{10}$ Ом, а при температуре плавления комплексов 1 : 2 (-159°) — 10^9 Ом, т. е. примерно на 1,5 порядка ниже.

Смеси $10 C_3H_6$ — HCl и $2 C_3H_6$ — HCl при -196° не кристаллизуются и длительное время остаются переохлажденными. Температуры плавления комплексов $C_3H_6 \cdot HCl$ составов 1 : 1 и 1 : 2 равны -172° и -173° соответственно.

Были получены кривые сопротивление — температура для двухкомпонентных смесей этилена, пропилена и изобутилена с HCl составов 10 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 10. На кривых наблюдается несколько (до 5) экстремумов сопротивления. Этилен и пропилен при низких температурах не реагируют с HCl. В смесях изо- C_4H_8 — HCl состава 10 : 1 заметной реакции также не наблюдается.

Растворы HCl в олефинах и олефинов в HCl менее летучи нежели отдельные компоненты. Температурные интервалы существования жидкой фазы заметно расширяются.

В смесях изо-С₄H₈ – HCl состава 1 : 1 реакция при –156° сопровождается скачкообразным уменьшением сопротивления до 10⁷ Ом, т. е. **на 7 порядков** по сравнению с сопротивлением отдельных реагентов при той же температуре.

Сопротивление конечного продукта – трет-бутилхлорида (T_{пл.} = –27,5°), содержащего остатки непрореагировавших HCl и изо-С₄H₈, составляет примерно 5·10⁸ Ом (–24°). В жидкой фазе оно очень резко возрастает при повышении температуры. Как и в случае жидкого HCl, это может быть связано с отрицательным температурным коэффициентом электропроводности жидкого трет-С₄H₉Cl и растворов HCl в нем.

Результаты исследования температурной зависимости сопротивления различных смесей суммированы в табл. 6.3. В скобках указаны температуры, при которых наблюдаются минимальные сопротивления.

Таблица 6.3

**Минимальные значения сопротивлений
для смесей олефин – HCl разного состава**

Состав смеси	R, Ом		
	C ₂ H ₄ – HCl	C ₃ H ₆ – HCl	изо-С ₄ H ₈ – HCl
10:1	4·10 ¹¹ (–115 ÷ –85°)	6·10 ⁹ (–85°)	2·10 ¹² (–157°) и 2·10 ¹³ (–90 ° ÷ –24°)
2:1	3·10 ⁹ (–115°)	4·10 ¹⁰ (–128°) и 5·10 ⁹ (–57°)	6·10 ⁹ (–101°)
1:1	2·10 ⁹ (–118°)	2·10 ⁹ (–125°)	10 ⁷ (–156°)
1:2	10 ⁸ (–118°)	5·10 ⁷ (–122°)	7·10 ⁶ (–108°)
1:10	10 ⁷ (–131°)	9·10 ⁶ (–117°)	4·10 ⁶ (–128°)

Как видно из табл. 6.3, корреляция между реакционной способностью и электропроводностью смесей с избытком олефина от-

существует. В смесях состава 1 : 1 и с избытком HCl определенная корреляция просматривается. Необходимо учитывать, что в случае $\text{изо-C}_4\text{H}_8$ 72–94 % реагентов превращаются в конечный продукт. Глубина реакции гидрохлорирования изобутилена при однократном размораживании исходных смесей соответственно составляет (в %) : 0 (смесь 10 : 1), 34 (2 : 1), 89 (1 : 1), 94 (1 : 2) и 72 (1 : 10). Одна из причин неполного протекания реакции – переход части реагентов в паровую фазу при размораживании.

Отметим, что более высокая по сравнению с изобутиленом летучесть этилена и пропилена, значительно более низкие температуры их плавления (соответственно -169 и -185°) и менее прочные комплексы с HCl – это факторы, которые могут приводить к тому, что в смесях с избытком олефина действительный состав растворов HCl в этилене и пропилене в области минимальных сопротивлений ($-128^\circ \div -57^\circ$) может отличаться (значительно большим содержанием HCl) от состава исходных смесей при -196° . Кроме того, при быстром размораживании смесей равновесия могут не устанавливаться. Напомним также, что измерялось не объемное, а поверхностное сопротивление. По этим и другим причинам приведенные в табл. 6.3 данные являются предварительными и нуждаются в уточнении.

Одно из возможных объяснений порядка изменения минимальных сопротивлений в смесях 10 : 1, когда растворителем является олефин и ни один из трех олефинов не реагирует с HCl, заключается в следующем: в случае этилена раствор неоднороден и содержит “мерцающие” кластеры (ассоциаты) комплексов, а также небольшие кластеры и/или цепочки из молекул HCl, а в случае изобутилена (полярные и более легко поляризующиеся молекулы) раствор однороден и содержит в основном более прочные и изолированные комплексы, по-видимому, состава 1 : 1. Электропроводность раствора HCl в этилене будет определяться не электропроводностью одиночных молекул HCl и комплексов, как в изобутилене, а более высокой электропроводностью кластеров и/или цепочек HCl. Кроме того, при эстафетной передаче заряда благоприятно ориентированной соседней молекуле подвижность протонов H^+ и ионов Cl^- , как и мостиковых карбокатионов, в жидком этилене может быть намного больше, чем в изобутилене, в том числе и из-за стерических препятствий. Пропилен, если судить по ИК-спектрам (рис. 6.36), занимает промежуточное, более близкое к изобутилену, чем к этилену, положение.

Данные по всем смесям позволяют высказать предположение, что в случае пропилена, особенно в смесях 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 10, мо-

жет образовываться какое-то количество мостиковых карбкатионов, которые могут давать вклад в электропроводность, но не приводят к реакции, а в случае изобутилена – какое-то количество классических карбониевых ионов с полным раскрытием π -связи, которые инициируют быструю реакцию.

17. О механизме реакций гидрогалогенирования олефинов. Предполагаемая квазикристаллическая цепочечная структура комплексов олефин-галогеноводород (HX -донор H^+) типа $\infty: \infty$ изображена на рис. 6.34.

Как и в случае галогенирования, возможны также цепные ионные реакции, в частности:

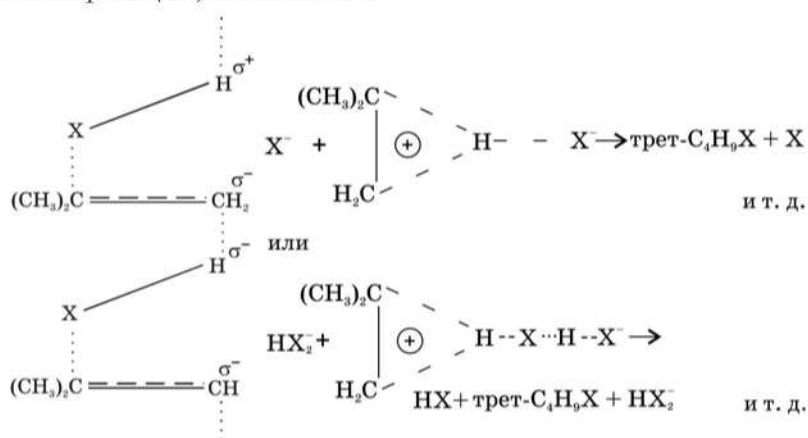


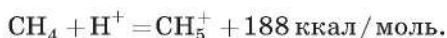
Рис. 6.34

Избыточные молекулы гидрогалогена HX могут давать комплексы с продуктом присоединения.

При заданных температуре и давлении на электропроводность систем олефин – галогеноводород и их реакционную способность при низких температурах должны влиять следующие факторы: концентрация и соотношение реагентов, полярность и поляризуемость связей $>\text{C}=\text{C}<$ и $\text{H}-\text{X}$, сродство молекул олефинов к протону, энергия полной ионизации связи $\text{H}-\text{X}$, энергия кулоновского взаимодействия противоположно заряженных ионов в “тесных” и “рыхлых” ионных парах $[\text{C}_n\text{H}_{2n} \cdots \text{H}]^+ \cdots \text{X}^-$, расстояние между центрами ионов в ионных парах, свойства и строение кристаллических и изолированных комплексов 1 : 1 и 1 : 2, диэлектрическая проницаемость растворителя или раствора, вязкость среды,

концентрация “свободных” заряженных частиц и их подвижность, наличие и напряженность сильных внутренних и внешних электрических полей. Необходимы также термодинамические данные (ΔG , ΔH , S и ΔS) по процессам образования кристаллических комплексов 1 : 1 и 1 : 2, их плавления, сольватации ионных пар и ионов, самосольватации (самоассоциации) комплексов и их самоионизации.

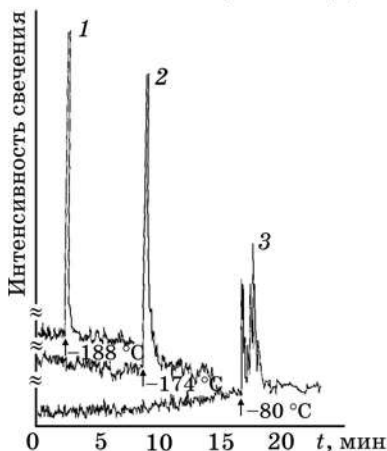
Не исключено, что в реакциях гидрогалогенирования олефинов обрыв цепей могут вызвать небольшие добавки метана — за счет нарушений цепочечной структуры комплексов и прочного связывания протонов:



Так как рассматриваемые реакции присоединения идут с уменьшением объема системы, не исключено, что присоединение HCl к этилену и пропилену при низких температурах можно стимулировать сжатием, а также электрическим полем или комбинированным воздействием давления и электрополя. Большой теоретический интерес представляет также вопрос — нельзя ли эти реакции стимулировать более глубоким охлаждением исходных смесей.

18. Хемилюминесценция. В гомогенизированных и гетерогенных смесях $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{Cl}_2$, $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{Br}_2$, изо- $\text{C}_4\text{H}_8 - \text{Cl}_2$, изо- $\text{C}_4\text{H}_8 - \text{HCl}$ или HBr , $\text{HBr} - \text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{HBr}$ (фотохимическая реакция) реакции сопровождаются свечением в области 300–600 нм, что свиде-

Рис. 6.35. Кинетические кривые хемилюминесценции в низкотемпературных реакциях гидробромирования изобутилена (1), хлорирования этилена (2) и бромирования пропилена (3). В случае системы пропилен — бром, чтобы исключить реакцию между газами на поверхности сосуда при комнатной температуре, исходную смесь готовили путем поочередного намораживания отдельных компонентов друг на друга в несколько слоев (гетерогенная смесь) [23,32,34]



тельствует об образовании в ходе этих реакций сверхравновесных электронно-возбужденных частиц (рис. 6.35). Энергия высвечиваемых квантов в 1,5–4 раза превышает тепловой эффект реакций, что указывает на кооперативный характер этих реакций. Квантовый выход составляет не менее 10^{-13} – 10^{-11} кванта на молекулу конечного продукта. Свечение регистрируется и при медленном протекании реакций в смесях, содержащих избыток олефина, когда реакции протекают в условиях, близких к изотермическим. Добавки конечного продукта в исходную смесь и проведение реакции в матрице конечного продукта способствуют свечению. Одновременно значительно улучшается воспроизводимость результатов [23, 32–34, 36–39].

В реакции нитрозирования изобутилена свечение в области 300–600 нм не регистрируется. Определенный вклад в наблюдаемое свечение, вероятно, вносит кристаллолюминесценция, обусловленная кристаллизацией конечного продукта по ходу реакции, возникновением трещин под воздействием механических напряжений и дроблением кристаллов с образованием свежей, каталитически наиболее активной кристаллической поверхности [1, 65]. Отметим, что продукты низкотемпературного нитрозирования полярных олефинов окрашены (возможно самотушение) и не кристаллизуются [49]. Кроме того, тепловой эффект реакции невелик – около 10 ккал/моль.

Таким образом, можно предполагать, что хемилуминесценция обусловлена как рекомбинацией противоположно заряженных ионов при обрыве ионно-энергетических цепей, так и кооперативными процессами моно- или многослойного автокаталитического роста сплошной кристаллической пленки конечного продукта.

19. Результаты спектроскопических исследований. В электронных спектрах смесей этилен – хлор зарегистрирована двойная полоса переноса заряда с максимумами 240 и 257 нм. ИК-спектр смесей сильно отличается от спектра этилена. Получены важные результаты по стереохимии присоединения [41]. ИК-спектры двухкомпонентных смесей этилена, пропилена и изобутилена с HCl или HBr также сильно отличаются от спектров индивидуальных веществ (рис. 6.36). Получены прямые спектроскопические доказательства образования ионов $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ (широкая полоса в области 2640 см^{-1}) и анионов HNaI_2^- (широкие полосы в области 500 – 800 см^{-1}) в заморожен-

ных смесях изобутилена с HCl или HBr [32, 41, 43, 46, 49]. На образование ионов $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ указывает также и наличие в продуктах реакции изо- C_4H_8 с HBr или HCl следов полиизобутилена (катионная полимеризация) [23, 32].

Наиболее заметное количество побочного нелетучего продукта в ходе многократных опытов образуется в реакции гидробромирования, особенно в ходе опытов с избытком HBr [32].

Таким образом, еще в 1970–1972 гг. с помощью методов электропроводности и ИК-спектроскопии были получены прямые доказательства образования ионов как промежуточных частиц в молекулярных донорно-акцепторных системах, способных легко реагировать при низких температурах [32].

20. В замороженных трехкомпонентных смесях этилен – пентан – хлор, этилен – бензол – хлор и изобутилен – пропилен – HBr реакция присоединения хлора к этилену индуцирует замещение в пентане и реакцию с бензолом, а присоединение HBr к изо- C_4H_8 – присоединение к C_3H_6 , что значительно расширяет возможности криохимии [32, 41, 44].

21. Практическое значение результатов низкотемпературных исследований [32, 39, 49]. С прикладной точки зрения важно, что интенсифицировать химические технологические процессы можно не только путем повышения температуры, применения катализаторов, излучений и других внешних воздействий, как это традиционно делается, но для некоторых классов реакций (присоединение и др.) – и путем понижения температуры или применения низких температур без использования катализаторов. Быстрые низкотемпературные реакции завершаются часто за доли секунды и одновременно характеризуются высокой селективностью и полной конверсией исходных веществ с образованием хроматографически чистых целевых продуктов (1,2-дихлорэтан, 1,2-дибромэтан, 1,2-дибромпропан, третичный хлористый бутил и др.). В то же время те же реакции галогенирования как в газовой фазе при высоких температурах, так и в растворах или в газовой фазе при обычных и умеренных температурах (если они протекают при этих условиях) дают смесь продуктов. В случае газофазного гидрогалогенирования олефинов при высоких температурах могут устанавливаться равновесия и исходные вещества расходуются не полностью.

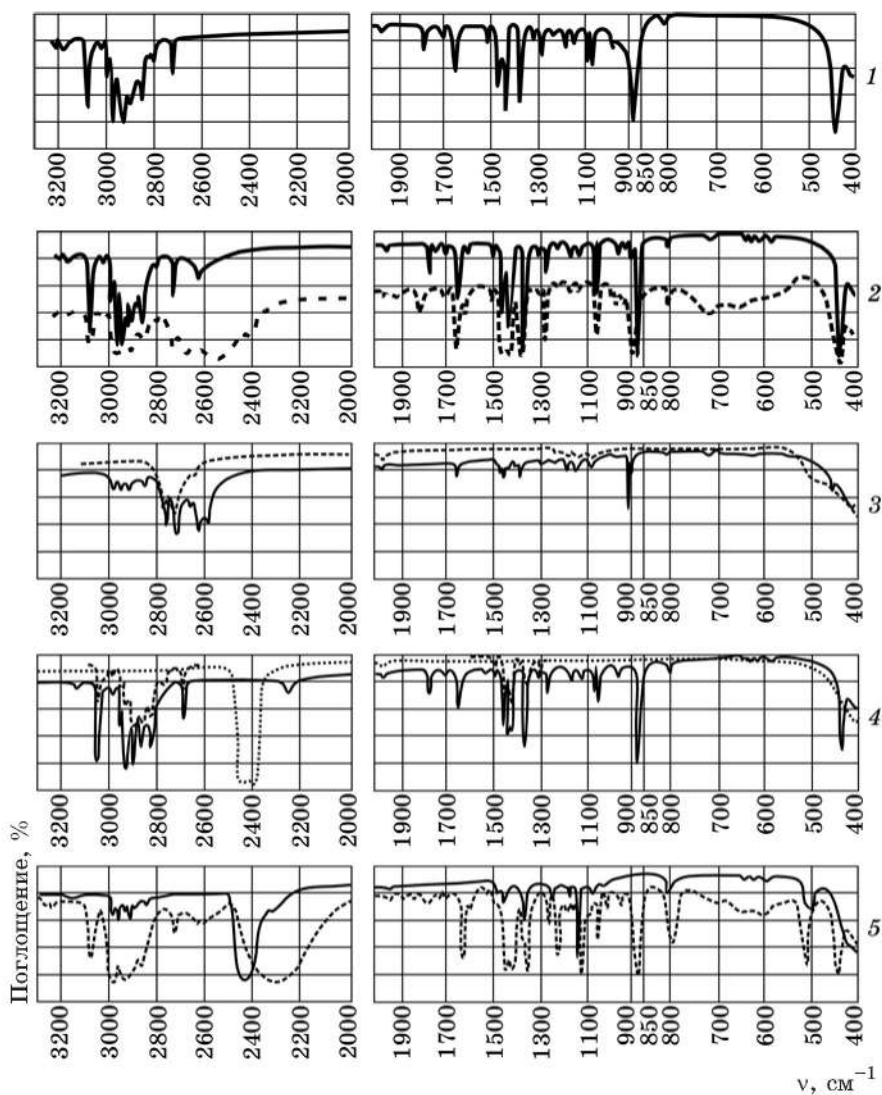


Рис. 6.36. ИК-спектры гомогенизированных смесей изобутилен – гидрогалоген при -196° : 1 – $\text{изо-C}_4\text{H}_8$; 2 – $\text{изо-C}_4\text{H}_8$ – HCl (30 : 1; 1 : 1); 3 – $\text{изо-C}_4\text{H}_8$ – HCl (1 : 20; HCl); 4 – $\text{изо-C}_4\text{H}_8$ – HBr (50 : 1; 1 : 1); 5 – $\text{изо-C}_4\text{H}_8$ – HBr (1 : 20; 1 : 1) [32]

Селективность низкотемпературных реакций является следствием того, что в силу особенностей упорядоченной структуры твердых молекулярно-ионных донорно-акцепторных систем в предреакционном состоянии и особенностей механизма реакций в таких системах энергии активации основных реакций малы, и побочные реакции, требующие значительно более высоких энергий активации, практически не идут при низких температурах. Каналы реагирования с высокими энергиями активации перекрыты при низких температурах.

При образовании одного продукта высокой степени чистоты и полном протекании реакции отпадает необходимость разделения конечной смеси продуктов, удаления катализатора (в случае гомогенного катализа) и непрореагировавших исходных веществ, выделения и очистки целевого продукта, что может упростить и удешевить производство, несмотря на применение дорогостоящих хладагентов.

Особенности низкотемпературных химических реакций могут быть использованы для разработки принципиально новых технологических процессов, удовлетворяющих современным требованиям высокой интенсивности, конверсии и селективности, а также требованиям создания безотходных и энергосберегающих технологий.

К числу важных преимуществ низкотемпературной технологии можно отнести и такие, как уменьшение коррозии аппаратуры и продление срока ее работы, использование в некоторых случаях менее дорогостоящих и дефицитных материалов, уменьшение загрязнения окружающей среды, улучшение санитарно-гигиенических условий на производстве и др. [32, 39, 49].

22. Система $2\text{NH}_3 - \text{CO}_2$. Из быстрых низкотемпературных реакций, обнаруженных и изученных позже, наибольший интерес представляет реакция углекислого газа с аммиаком, дающая карбамат аммония, который является промежуточным продуктом при синтезе карбамида и может найти важные применения как самостоятельный продукт, например как удобрение, так как он удачно сочетает две химически связанные молекулы аммиака и одну молекулу CO_2 [32, 39].

В интервале температур от -196° до комнатной было проведено детальное комплексное исследование этой реакции в замороженных гомогенизированных (с разным соотношением реагентов)

и гетерогенных смесях, а также реакции между газообразными реагентами [39–42, 48, 56].

Показано, что в гомогенизированных твердых смесях реакция протекает в области -175° очень быстро (доли секунды), селективно и нацело, сопровождается большим разогревом, всплеском электропроводности и хемилюминесценции (рис. 6.37–6.40). Частично реакция протекает в виде периодических всплесков во время вымораживания смеси при -196° [53].

В гомогенизированных смесях $\text{NH}_3 - \text{CO}_2$ состава 2 : 1, кроме скачкообразного уменьшения электросопротивления во время быстрой реакции в области -175° , регистрируются также широкие экстремумы в областях -130° ($R_{\min} \approx 10^{13}$ Ом) и $(-100^\circ) \div (-40^\circ)$ ($R_{\min} \approx 10^9$ Ом при -55°) [39].

В гетерогенных смесях при низких температурах реакция также протекает быстро. При поочередном наслаивании отдельных компонентов друг на друга в несколько слоев, а также при раздельном вымораживании реагентов (аммиак выше CO_2 и наоборот) сравнительно быстрые экзопроцессы регистрируются в областях -95 , -77 и -50° .

При температуре ниже комнатной скорость реакции между газообразными реагентами сильно возрастает с понижением температуры, причем в этом случае реакция является гетерогенной, она зарождается на поверхности сосуда, а затем протекает на поверхности продукта как автокаталитическая [68].

На основании результатов, полученных с помощью ИК-спектроскопии, предложена схема механизма реакции в конденсированной фазе, включающая стадии образования молекулярных комплексов, цвиттер-ионной и, возможно, нейтральной форм карбаминовой кислоты (характеристическая полоса 1335 см^{-1}), которая никем еще не была выделена [39, 49, 51–54].

В результате этих исследований был разработан новый перспективный способ быстрого получения чистого карбамата аммония с количественным выходом [40].

Проанализированы некоторые важные научные вопросы синтеза карбамата и карбамида.

Сформулированы основные направления дальнейших исследований в области синтеза мочевины с учетом достижений криохимии, а также рекомендации по усовершенствованию существующего промышленного способа производства мочевины [39, 49].

Рис. 6.37. Термограмма гомогенизированной смеси NH_3 ($6,4 \cdot 10^{-4}$ моля) – CO_2 ($3,2 \cdot 10^{-4}$ моля) состава 2 : 1. Разогрев в области -171° равен $35-50^\circ$ [39]

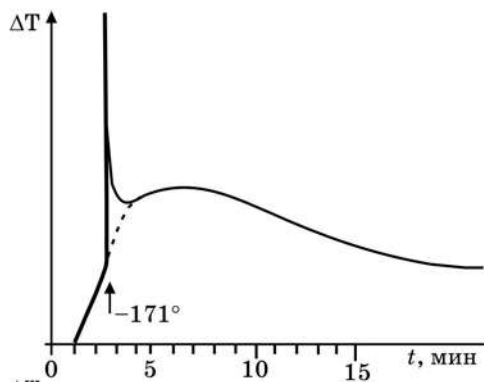


Рис. 6.38. Термограмма гомогенизированной смеси NH_3 ($9 \cdot 10^{-4}$ моля) – CO_2 ($1 \cdot 10^{-4}$ моля) состава 9 : 1. Максимальные разогревы: 8° при -176° и 2° в области -148° [39]

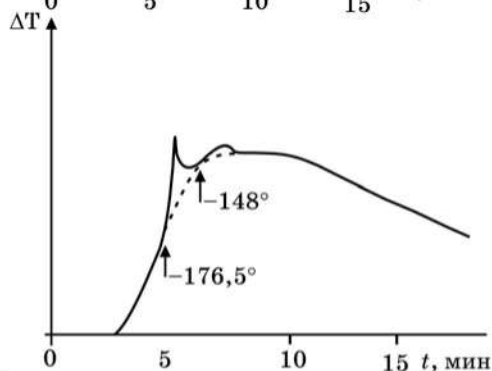
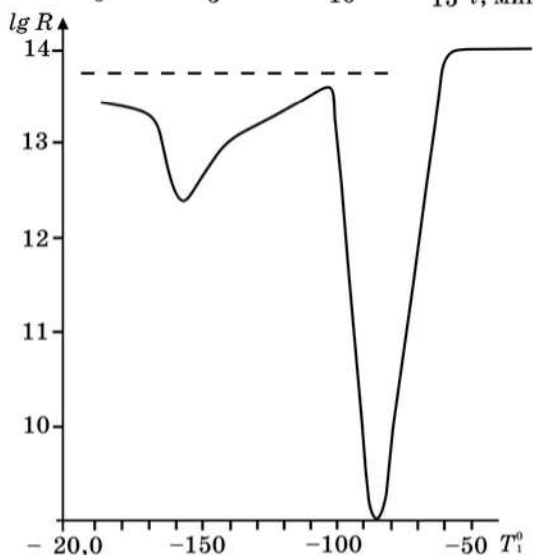


Рис. 6.39. Кривая зависимости электросопротивления пленки NH_3 ($1 \cdot 10^{-3}$ моля) от температуры ($T_{\text{пл}} \text{NH}_3 = -77,7^\circ$) [39]



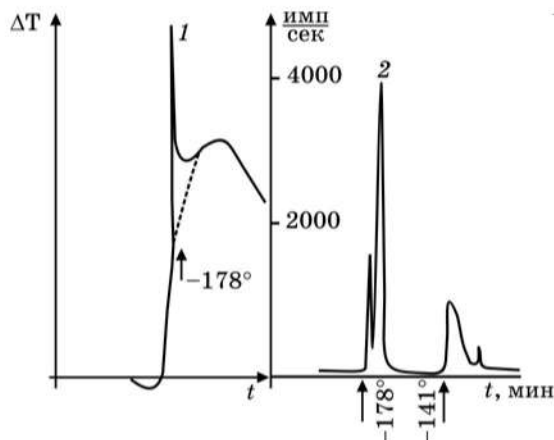
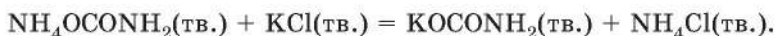


Рис. 6.40. Термограмма (1) и кривая зависимости хемилюминесценции гомогенизированной смеси NH_3 ($2 \cdot 10^{-4}$ моля) – CO_2 ($8 \cdot 10^{-4}$ моля) состава 1 : 4 от температуры (2) [39, 65]

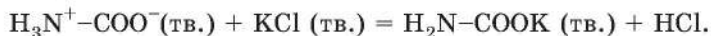
Можно предполагать, что в будущем при наличии NH_3 - и CO_2 -газопроводов синтез карбамата аммония может осуществляться не на крупных заводах, а на стационарных или передвижных установках, размещенных в определенных пунктах, с последующей доставкой продукта в места его потребления с помощью автотранспорта.

Недостатки твердого карбамата аммония (гигроскопичность и заметная диссоциация – при 20° равновесная упругость паров NH_3 и CO_2 равна 62,4 мм рт. ст.) при необходимости можно, по-видимому, устранить с помощью твердофазной обменной механохимической реакции:



При использовании в качестве удобрения водных растворов карбамата аммония технология его синтеза предельно упрощается.

Карбаминовую кислоту с количественным выходом можно, вероятно, получить из эквимолекулярных газовых смесей NH_3 – CO_2 при температурах ниже 0° и стабилизировать ее с помощью аналогичной реакции:



Реакция между аммиаком и CO_2 важна и интересна не только тем, что она дает ценные азотсодержащие соединения. Не менее важно, что одновременно – это самопроизвольный, причем сильно экзотермический, процесс химического связывания CO_2 с образованием продуктов, молекулы которых содержат атомы С, О,

N и подвижные атомы H, что позволяет использовать эти вещества для дальнейших синтезов разнообразных соединений. Проблема же синтеза ценных продуктов путем химической фиксации CO_2 имеет исключительно важное значение как в связи со все возрастающим выбросом CO_2 в атмосферу, так и особенно в связи с сокращением запасов нефти, угля и природного газа. Именно CO_2 может стать в будущем основным сырьем для промышленного органического синтеза. Наряду с другими процессами должна резко возрасти и практическая значимость процесса химической фиксации CO_2 с помощью аммиака [1, 39, 49].

Химизм и закономерности взаимодействия CO_2 с аммиаком, особенно при низких температурах, представляют большой интерес для химии земной атмосферы, химии планет и космохимии, а также для исследователей, занимающихся проблемами химической и начальной биологической эволюции. Количественное определение содержания аммиака и CO_2 в атмосфере и в материковых льдах Антарктиды на разных высотах и глубинах.

Важно отметить, что при низких температурах CO_2 образует достаточно прочные комплексы с N_2O_4 или NO_2 , которые могут найти важные практические применения.

22.1. В работе [49] основной раздел посвящен разработке научных основ синтеза карбамата аммония из газообразных смесей NH_3 с CO_2 при обычных и пониженных температурах. Проанализированы основные методологические вопросы исследования кинетики процессов типа газ + газ = твердое. Разработана и обоснована методика экспериментов. Выявлены основные кинетические закономерности реакции. Изучено влияние температуры, пересыщения газовой фазы, площади поверхности реакционного сосуда, продукта реакции. Впервые для этой реакции показано, что на начальном участке кинетические кривые имеют сложный — ступенчатый или волнообразный — характер, обусловленный сложностью и кооперативностью процессов зарождения и роста пленок (адсорбция, поверхностная диффузия, комплексообразование, образование карбаминовой кислоты, карбамата, зародышей новой фазы, последовательные стадии формирования сплошной пленки и ее послыдного роста). Реакция относится к числу автоколебательных. На основании кинетических и ИКС-исследований был предложен механизм реакции [51–54] (гл. 7).

Проанализированы возможные области и масштабы применения карбамата аммония. Совместно с кафедрой физиологии растений БГУ проведены лабораторные вегетационные опыты по сравнительному изучению эффективности карбамата аммония как удобрения. Получены положительные результаты.

В других разделах описаны результаты термографического исследования фазовых переходов в твердом аммиаке [55], кратко суммированы основные результаты исследования промежуточных продуктов в замороженных смесях аммиак-диоксид углерода, олефин-галоген, олефин-галогеноводород методами спектроскопии и электропроводности [43, 46, 56, 59, 63]; обобщены результаты выполненных в Белгосуниверситете и более ранних исследований специфической реакционной способности замороженных молекулярных донорно-акцепторных систем [41].

22.2. В ряде работ обобщены полученные к тому времени результаты по кинетике и механизму низкотемпературного ($+10 \div -78^\circ$) синтеза твердого карбамата аммония из газообразных смесей аммиака с CO_2 [57, 60, 61, 64, 66–69], а также по ИК-спектроскопическому исследованию промежуточных частиц и продуктов в низкотемпературной реакции аммиака с CO_2 [56, 63].

23. Система $\text{NH}_3 - \text{Na} - \text{CO}$. Важная проблема – поиск новых способов химического связывания оксида углерода. Достаточно сказать, что только на факельных установках Гродненского химкомбината бесполезно сжигается 10–12 тыс. кубометров CO в час. При этом не только теряется ценное сырье и тепло, но и наносится вред окружающей среде. В то же время только за счет использования сжигаемого одним заводом CO можно было бы, например, дополнительно получить около 200 тыс. т карбамида в год.

При температурах от -34 до -78° было проведено предварительное исследование взаимодействия газообразного CO ($p = 100\text{--}200$ мм рт. ст.) с сухим жидким аммиаком, содержащим растворенный натрий. Полученные данные показывают, что эта или аналогичная система представляет практический интерес. На ее основе может быть разработан способ химической фиксации CO и синтеза ценных продуктов, в том числе карбамида, и полупродуктов [49, 58].

24. Системы олефин – N_2O_4 . Результаты изучения методами термографии, ИК-спектроскопии и электропроводности реакции между изобутиленом и N_2O_4 в гомогенизированных смесях, полученных путем вымораживания газовых смесей, изложены также в работе 49. Изучено влияние соотношения реагентов и количества вымороженной смеси. Описаны результаты визуальных наблюдений. Для сравнения параллельно изучены смеси N_2O_4 с этиленом, пропиленом, насыщенным углеводородом (гексан и циклогексан) [1, 37, 45, 47].

Предварительно отметим следующее. Системы олефин – N_2O_4 оказались гораздо более сложными и трудными для выяснения и

понимания происходящих в них изменений, чем другие системы. Это вызвано большим разнообразием возможных последовательно-параллельных реакций и частиц, которые может давать N_2O_4 (NO_2 , O_2N-NO_2 , $ONONO_2$ или $NO^+NO_3^-$, N_2O_3 , NO^+ , NO_3^- , NO_2^+ , NO_2^- , N_2O-NO , HNO_2 , HNO_3), особенно при низких температурах и в присутствии олефина — донора электрона (или акцептора NO^+). Образование NO , HNO_2 и HNO_3 возможно за счет химического взаимодействия NO_2 с молекулами воды, прочно удерживаемыми поверхностью стекла, и с поверхностными гидроксильными группами. При этом не исключено влияние света и других излучений.

Основная форма O_2N-NO_2 кристаллического N_2O_4 вследствие относительно прочной связи N—N (15 ккал/моль) и стерических препятствий практически нерастворима в жидких олефинах при низких температурах [23, 49]. Процесс растворения энергетически невыгоден, $\Delta H > 0$. Роль энтропийного фактора $T \cdot \Delta S$ при низких температурах невелика. Высокая реакционная способность систем типа изо- $C_4H_8 - N_2O_4$ при низких температурах определяется химически более активными формами: полярной $ONONO_2$ и ионной парой $ON^+ \cdot ONO_2^-$.

Тепловой эффект реакции образования нитрозонитрата в отличие от динитропроизводного (48–55 ккал/моль) невелик — 5–15 ккал/моль [76].

Оксиды азота и продукты взаимодействия $O=N-O-NO_2$ с олефинами термодинамически крайне неустойчивы и могут распадаться на простые вещества.

24.1. Термографические данные. Впервые обнаружено, что в смесях изобутилен — N_2O_4 , содержащих избыток N_2O_4 , быстрой реакции в области -80° предшествует необратимый экзопроцесс взрывного характера в области -175° ($-180 \div -160^\circ$) и последующий медленный экзопроцесс в интервале от -160 до -100° (рис. 6.41). (Формально подобная термограмма характерна и для системы изобутилен — HCl состава 1 : 1.) Быстрый процесс в области -175° протекает без заметного предвзрывного разогрева. Величина разогрева при варьировании условий изменяется от 0 до 60° . При постоянном общем количестве смеси она возрастает с увеличением избытка N_2O_4 , а при постоянном соотношении реагентов (1 : 3) — с увеличением количества смеси (S-образная кривая).

В смесях 2 : 1 и 1 : 1 при -175° термopара фиксирует слабый, но четко воспроизводимый экзопик. Кроме того, вместо слабого тепловыделения в интервале $-160 \div -100^\circ$ регистрируется два эн-

допика: при -162° (возможно, испарение NO) и при -144° (плавление свободного изо- C_4H_8) (рис. 6.41).

В отличие от систем с другими акцепторами электрона или донорами протона низкотемпературная реакция изобутилена с N_2O_4 как в гомогенизированных, так и в гетерогенных смесях протекает быстро практически при одной и той же температуре – в области -80° ($-81 \div -77^{\circ}$), т. е. примерно на 100° выше температуры первого быстрого экзопроцесса.

Величина разогрева в области -80° при постоянном количестве смеси медленно увеличивается от 22 до 27° с увеличением избытка N_2O_4 , достигает максимума при соотношении $1 : 2$, а затем падает. При постоянном соотношении реагентов величина разогрева возрастает от 2 до 30° с увеличением количества смеси. Оценка энергии активации по предвзрывному разогреву дает величину 10 ккал/моль.

В смесях с избытком N_2O_4 регистрируется еще один экзопроцесс в области $-60 \div -55^{\circ}$ и выше, обусловленный, вероятно, реакциями окисления первичного продукта присоединения избыточным N_2O_4 или NO_2 . Возможна также изомеризация нитрозонитрата в 2-нитратоизобутилоксим – $(CH_3)_2C(ONO_2)CH=NOH$.

В смесях $C_2H_4 - N_2O_4$ также наблюдается быстрый экзопроцесс в области -165° , причем только в смесях $1 : 5$ и выше. Величина разогрева при варьировании условий изменяется от 0 до 20° . Заметной реакции в интервале $-196 \div -70^{\circ}$ не наблюдается. Не исключено однако, что в области плавления N_2O_4 (-11°) и выше медленно протекают реакции нитрования и окисления этилена молекулами NO_2 . Пики плавления N_2O_4 в смесях состава $1 : 5$,

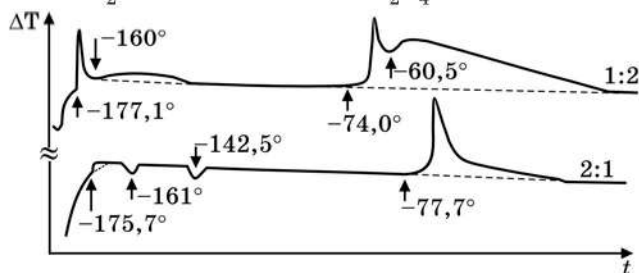


Рис. 6.41. Термограммы изначально гомогенизированных смесей изо- $C_4H_8 - N_2O_4$ состава $2 : 1$ ($7,6 \cdot 10^{-4}$ моля и $3,8 \cdot 10^{-4}$ моля соответственно) и $1 : 2$ ($3,8 \cdot 10^{-4}$ моля и $7,6 \cdot 10^{-4}$ моля соответственно) [49]

1 : 10 и 1 : 15 регистрируются на фоне широкой полосы тепловыделения в интервале от -60 до 0° . Температура плавления N_2O_4 в смесях с этиленом понижается на несколько градусов по сравнению с чистой N_2O_4 , например в смесях 1 : 5 — на 8° .

При размораживании смесей N_2O_4 с предельными углеводородами экзопроцессы и реакция не наблюдаются.

В послойно замороженной смеси изо- $C_4H_8 - N_2O_4$ состава 1 : 1 быстрой реакции в области -80° непосредственно предшествует резкий всплеск температуры ($\Delta T = 23^{\circ}$, предвзрывной разогрев — около 8°), который частично регистрируется в виде отдельного пика и может быть обусловлен стадией комплексообразования (рис. 6.16). Разогрев во время реакции — $30-40^{\circ}$, т. е. примерно такой же, как и в случае гомогенизированных смесей (независимо от того, регистрируется или нет экзопроцесс в области -175°). Полупериоды реакции также примерно одинаковы — около 5–6 мин [21, 23, 32, 49].

В гетерогенной смеси $C_3H_6 - N_2O_4$ быстрой реакции, начинающейся при -55° , предшествует небольшой экзопик в области -70° (рис. 6.17). Пропилен реагирует в 4–5 раз медленнее изобутилена [21, 23, 32].

24.2. Степень протекания реакции при одноразовом размораживании смесей изо- $C_4H_8 - N_2O_4$ (1 : 1) составляет 60–67 %. Она зависит от объема паровой фазы. В паровой фазе при 0° , кроме непрореагировавших изобутилена и NO_2 , в небольших количествах содержатся N_2 , CO , NO , CO_2 и, возможно, H_2O (или N_2O) либо летучий продукт присоединения или окисления. С помощью тонкослойной хроматографии показано, что в жидкой фазе, кроме основного продукта присоединения, в виде примесей присутствуют 3 (гомогенизированные исходные смеси) либо 2 (послойное намораживание реагентов) побочных продукта. Состав паровой фазы также зависит от способа приготовления исходной смеси. При послойном намораживании реагентов в паровой фазе содержится значительно меньше CO_2 и неидентифицированного вещества. Этот факт можно объяснить тем, что при послойном намораживании устраняется контакт реагентов в газовой фазе при комнатной температуре и возможные реакции на поверхности сосуда, в том числе реакции окисления.

24.3. С помощью многократного повторения циклов размораживание-замораживание в интервалах $-196 \div -150^{\circ}$ и $-196 \div -100^{\circ}$ выявлены температуры обратимых эндотермических фазовых переходов в смесях изо- $C_4H_8 - N_2O_4$ и $C_2H_4 - N_2O_4$ различного состава.

Результаты суммированы в табл. 6.4. В скобках указаны верхние значения температуры интервала размораживания смеси.

Отметим следующее. Эндопроцесс в области -163° в обеих системах не всегда воспроизводится и, возможно, необратим. Эндопик в области -174° в смесях $C_2H_4 - N_2O_4$, вероятно, обусловлен плавлением свободного этилена.

Быстрые экзопроцессы в области -175° в смесях изо- C_4H_8 и в области -165° в смесях C_2H_4 с избытком N_2O_4 протекают вблизи или при температуре фазового перехода. Эти процессы необратимы.

Медленный экзопроцесс в смесях изо- $C_4H_8 - N_2O_4$ (например, 1 : 3,3) в интервале от -160 до -100° , в котором имеют место два эндотермических фазовых перехода, также необратим и регистрируется только при первом размораживании. Эндопики при этом не регистрируются, возможно, из-за того, что тепла выделяется больше, чем поглощается в эндопроцессах.

Таблица 6.4

**Температура эндотермических фазовых переходов
в замороженных смесях изо- $C_4H_8 - N_2O_4$ и $C_2H_4 - N_2O_4$
различного состава**

Номер цикла	Пик 1	Пик 2	Номер цикла	Пик 1	Пик 2	Пик 3
изо- $C_4H_8 - N_2O_4$ (2:1)			изо- $C_4H_8 - N_2O_4$ (1:1)			
1 (0°)	-162	-144	1 (0°)	-162	-144	—
1 (-100°)	-162	-143	1 (-150°)	-164	—	—
2 (-100°)	—	-144	5 (-150°)	-169	—	—
6 (0°)	—	-146	6 (-100°)	-168	-144	-124
1 (-150°)	-163	—	7 (-100°)	-158	-146	-129
2 (-150°)	-172	—	10 (0°)	-158	-146	-125
7 (-100°)	-170	-145	изо- $C_4H_8 - N_2O_4$ (1:3,3)			
8 (-150°)	-163	-146	1 (-100°)	—	—	—

Номер цикла	Пик 1	Пик 2	Номер цикла	Пик 1	Пик 2	Пик 3
11 (0°)	-160	-146	2 (-100°)	-174	-146	-128
$C_2H_4 - N_2O_4$ (1:5)			4 (0°)	-174	-145	-127
1 (-150°)	-174	-144	$C_2H_4 - N_2O_4$ (1:10)			
2 (-150°)	-172	-143	1 (-150°)	—	—	—
3 (0°)	-172	-142	2 (-150°)	-175	-163	—
			3 (0°)	-175	—	—

В случае изначально гомогенизированных смесей $iso-C_4H_8 - N_2O_4$ состава 2 : 1 и 1 : 1 многократное повторение циклов не оказывает существенного влияния на характер протекания реакции в области -80° по сравнению со случаем одноразового размораживания. Наблюдается только понижение температуры начала реакции на 4° . По-видимому, уже при первом размораживании твердая N_2O_4 в результате медленной реакции в интервале $-175 \div -100^\circ$ покрывается сплошной тонкой пленкой твердого конечного продукта (нитрозонитрат и его димер), которая препятствует контакту реагентов и реакции. Расплавленный $iso-C_4H_8$ и твердый нитрозонитрат или его димер, очевидно, взаимно нерастворимы.

В смесях 1 : 3,3, если опыты проводить без циклов, конечное давление составляет 43 % от исходного, а с циклами — 35 %, т. е. во втором случае степень протекания реакции выше.

24.4. В опытах со смесями 1 : 1,5 свободный и слабосвязанный $iso-C_4H_8$ после первого цикла удаляли из смеси путем откачки в течение 3 ч. при -100° . Найдено, что доля неоткачивающегося $iso-C_4H_8$ составляет не менее 20 %. Никаких пиков в интервале $-196 \div -82^\circ$ в этом случае не регистрируется. Температура начала реакции равна -81° (в исходных смесях 1 : 10 = -76°). При температурах выше -81° термограмма подобна термограмме исходной смеси 1 : 10. Эндопик при -34° связан, очевидно, с плавлением смеси N_2O_4 с продуктами присоединения $NO^+ONO_2^-$ и последующего их окисления избыточным N_2O_4 . В смесях 1 : 10 аналогичный пик регистрируется при -21° .

Отсутствие на этих термограммах пика плавления комплексов $\text{изо-C}_4\text{H}_8 \cdot \text{NO}^+ \text{ONO}_2^-$ может указывать на то, что эти комплексы, как и комплексы $\text{изо-C}_4\text{H}_8 \cdot \text{HCl}$, являются мезоморфными и в области -80° размягчаются и переходят в вязкотекучее (жидкокристаллическое) состояние.

24.5. Визуально наблюдается следующая картина. Смеси $\text{изо-C}_4\text{H}_8\text{-N}_2\text{O}_4$ вымораживаются на стеклянную подложку в виде полупрозрачного осадка желтовато-зеленого (1 : 2; 1 : 3,3; 1 : 10), желтовато-бурого (2 : 1; 1 : 1; 1 : 1,5) или зеленовато-бурого (этилен с избытком N_2O_4) цвета. Во время первого экзопроцесса в интервале $-180 \div -160^\circ$ происходит практически мгновенный переход окраски в голубую в смесях с избытком N_2O_4 или постепенный в темно-зеленую в случае смесей 2 : 1; 1 : 1 и 1 : 1,5, в которых быстрый экзопроцесс при -175° на термограммах не регистрируется (термопара фиксирует только намеки на экзопроцесс). Аналогичные изменения происходят и в случае смесей этилена. Переход обычно начинается около спая термопары, а затем в виде волны быстро распространяется по всему образцу. Во время всплеска температуры при -175° часть изобутилена выделяется в отдельную фазу и тут же застывает в виде небольших белых бугорков.

Во время второго (медленного) экзопроцесса в интервале $-160 \div -100^\circ$ голубая окраска смесей с избытком N_2O_4 слабеет либо усиливается (этилен), а в случае смесей 2 : 1, 1 : 1 и 1 : 1,5 зеленая окраска переходит в голубовато-белую.

Непосредственно перед реакцией в области -80° во всех смесях наблюдается слабое позеленение конденсата. Смесь размягчается и переходит в вязкотекучее состояние.

Реакция в области -80° начинается в центре образца, около термопары. Первоначально возникает бурое пятнышко, которое в смесях с быстро ускоряющейся реакцией в течение 2–3 сек оформляется в бурное извержение столба бурого газа (NO_2). В других смесях оно разрастается медленнее. Спустя некоторое время наблюдается вспучивание смеси с выделением бесцветных пузырьков.

Таким образом, быстрой реакции в области -80° предшествует переход в аморфной пленке конечного продукта, покрывающей твердый N_2O_4 и разделяющей реагенты, в вязкотекучее состояние. Кроме того, пленка конечного продукта разрушается под действием давления паров NO_2 , накапливающихся на границе раздела N_2O_4 –пленка продукта. В результате возобновляется не-

посредственный контакт между непрореагировавшими реагентами, становятся возможными их взаимодействия с образованием промежуточных структур и быстрая реакция.

В смесях с избытком N_2O_4 при температуре начала четвертого сравнительно медленного экзопроцесса ($-60 \div -55^\circ$) бесцветные пузырьки становятся зелеными. Их выделение усиливается, смесь вспенивается, увеличиваясь в объеме в 5–10 раз. Одновременно с этим в кювете появляются бурые пары NO_2 . Постепенно ослабевая, пенообразование продолжается вплоть до 0° .

Конечный продукт при комнатной температуре представляет собой жидкость зеленого цвета с высокой вязкостью и низкой упругостью паров (10^{-2} – 10^{-3} мм рт. ст.). При хранении в вакуумной установке продуктов взаимодействия $ON-O-NO_2$ с изо- C_4H_8 и C_3H_6 из них постепенно выделяется нескжжающийся при -196° газ — N_2 и, возможно, CO [23].

24.6. ИК-спектры. В ИК-спектрах исходных смесей изо- $C_4H_8 - N_2O_4$ (1 : 1) при -196° регистрируются интенсивные полосы 900 и 910 см^{-1} , которые являются характеристическими полосами комплексов. Свободный изо- C_4H_8 поглощает при 885 см^{-1} . Эта полоса относится к неплоским деформационным колебаниям атомов H у двойной связи $>C=CH_2$. Смещение полосы в высокочастотную область указывает на образование молекулярных комплексов. Интегральная интенсивность этой полосы в комплексах возрастает в 1,6 раза по сравнению со свободным изобутиленом. Дублетный характер полосы связан или с образованием двух типов комплексов, или с расщеплением полосы за счет кристаллического поля.

Интегральная интенсивность полосы валентных ассиметричных колебаний $=CH_2$ 3080 см^{-1} уменьшается в смеси с N_2O_4 в 2,4 раза по сравнению с некомплексованным изо- C_4H_8 , что также указывает на наличие сильного межмолекулярного взаимодействия в системе.

Наряду с изменениями в области деформационных и валентных колебаний $=CH_2$ -групп изобутилена обнаружена новая широкая полоса с максимумом 2100 и перегибом при 2180 см^{-1} , которая отсутствует в спектрах изо- C_4H_8 , N_2O_4 и конечных продуктов. Полоса является сложной и вытянута в сторону высоких частот. Эту полосу можно отнести к колебанию NO^+ в комплексах изо- $C_4H_8 \cdot NO^+ ONO_2^-$, так как известно, что NO^+ поглощает в области 2150 – 2400 см^{-1} .

После повышения температуры смеси до -165° в спектрах обнаружены полоса поглощения свободного изо- C_4H_8 885 см^{-1} (средней интенсивности), полоса закомплексованного изо- C_4H_8 910 см^{-1} и слабые полосы продукта реакции – нитрозонитрата изобутилена и его димера. Возникновение полос свободного изо- C_4H_8 и исчезновение полосы 900 см^{-1} (предположительно, полосы комплекса изо- $C_4H_8 \cdot NO_2$) указывают на то, что быстрый экзопроцесс в области -175° , регистрируемый термографически в смесях с избытком N_2O_4 , частично обусловлен переходом сильно неравновесной по составу и структуре твердой смеси в энергетически более выгодное равновесное состояние, например: $\text{изо-}C_4H_8 \cdot NO_2 + NO_2 \rightarrow \text{изо-}C_4H_8 \cdot N(O)-O-NO_2$ с последующим выделением компонентов смеси в отдельные фазы. Гомогенизированная смесь скачкообразно переходит в гетерогенную. (Фазовая диаграмма этой системы, вероятно, сложная).

После быстрого экзопроцесса в области -175° наблюдаются сужение, расщепление и сдвиги полос, что указывает на протекание процессов упорядочения и кристаллизации. Вместо полосы 2100 см^{-1} возникают полосы 2000 и 2235 см^{-1} .

При размораживании смеси в интервале $-165 \div -100^{\circ}$ (второй, медленный экзопроцесс) интенсивность полос комплексов уменьшается и одновременно растет интенсивность полос конечного продукта. Отметим, что в отличие от смесей 1:1 в смесях 1:20 полосы закомплексованного изо- C_4H_8 900 и 910 см^{-1} регистрируются даже при -70° .

Некоторое различие спектральных и термографических данных относительно температуры начала реакции образования конечного продукта может быть обусловлено влиянием подложки ионного типа (KBr) и ИК-света. Обнаружено, что в области -143° твердый N_2O_4 энергично реагирует с поверхностью пластинки KBr. Имеет место быстрая ионная реакция обмена с образованием KNO_3 и, очевидно, $NOBr$. Аналогичная реакция наблюдается и при размораживании смесей олефин–тетраоксид азота.

Полосы поглощения нитрогруппы $-NO_2$ 1555 и 1355 см^{-1} появляются в спектрах только после длительного хранения конечной смеси в вакуумной установке при комнатной температуре, по-видимому, за счет окисления $C-NO$ до $C-NO_2$ под действием непрореагировавшего NO_2 .

Таким образом, первичным продуктом реакции в замороженных смесях $\text{изо-C}_4\text{H}_8 - \text{N}_2\text{O}_4$ является нитрозонитрат, что свидетельствует о гетеролитическом присоединении N_2O_4 по ионному механизму через форму $\text{NO}^+\text{ONO}_2^-$. Присоединение происходит по правилу Марковникова. Ионный механизм подтверждается и данными по электропроводности. Комплексы образуются, по крайней мере, частично, непосредственно в ходе конденсации газообразных смесей при -196° .

В исходной смеси $\text{C}_3\text{H}_6 - \text{N}_2\text{O}_4$ полоса пропилена 915 см^{-1} смещается к 922 см^{-1} (перегиб при 918 см^{-1}), т. е. взаимодействие более слабое, чем в случае изобутилена. Интегральные интенсивности полос 922 и 3080 см^{-1} изменяются так же, как и в случае $\text{изо-C}_4\text{H}_8$. Имеется также широкая полоса 2200 см^{-1} с перегибом при 2175 см^{-1} . Полоса более интенсивна и симметрична по сравнению с изобутиленом и несколько вытянута в сторону длинных волн.

В исходной смеси $\text{C}_2\text{H}_4 - \text{N}_2\text{O}_4$ (1 : 20) имеется двойная полоса с максимумами 1590 и 1630 см^{-1} , полоса 1865 и 2000 см^{-1} , вытянутая в сторону длинных волн. После протекания быстрого экзопроцесса в области -165° исчезают или сильно ослабевают полосы в области 1450 см^{-1} и появляется запрещенная полоса 1385 см^{-1} с плечом 1345 см^{-1} . При дальнейшем повышении температуры интенсивность полос в области 1600 и 1865 см^{-1} растет, а полосы 2140 см^{-1} в длинноволновой части — падает. Поглощение при 2000 см^{-1} исчезает. Одновременно сдвигаются максимумы полос. После повышения температуры до -143° они наблюдаются при 1600 , 1840 и 2220 см^{-1} . Полоса 2220 см^{-1} значительно сужается и становится симметричной. Поглощение при 1630 см^{-1} можно отнести к комплексу $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, а при 2220 см^{-1} — к комплексу $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N(O)-ONO}_2$. Ни те ни другие не приводят к образованию стабильных продуктов присоединения в интервале $-196 \div -70^\circ$.

Взаимодействие олефинов с $\text{NO}^+\text{ONO}_2^-$ в некоторых отношениях аналогично взаимодействию с галогеноводородами.

24.7. Предполагаемая цепочечная структура твердых комплексов олефин $\cdot \text{N(O)}^+\text{ONO}_2^-$ типа $\infty : \infty$ изображена на рис. 6.42.

Возможны также цепные ионные реакции, в частности:

Избыточные молекулы $\text{O}_2\text{NO-NO}$ могут давать комплексы с продуктом присоединения.

при -135 , -75 и -55° , указывающие на наличие фазовых переходов в твердом образце (рис. 6.43). Переходы могут быть обусловлены присутствием в образце аморфной и метастабильных фаз.

В случае быстро сконденсированных образцов падение сопротивления в интервале $-196 \div -75^\circ$ более слабое, а при температурах выше -75° — более резкое; минимум при -135° отсутствует, небольшой (но резкий) минимум при -75° регистрируется на фоне широкой полосы с минимумом при -55° . В остальном кривые примерно совпадают. Отметим, что уже при -50° заметно присутствие в кювете бурого NO_2 .

Согласно литературным данным [77], удельное сопротивление жидкого N_2O_4 при 17° равно $5 \cdot 10^{12}$ Ом·см, т. е. примерно в 500 раз больше, чем при температуре плавления. Следовательно, электропроводность жидкого N_2O_4 резко уменьшается при повышении температуры от -11 до 17° .

Сопротивление смесей изо- $\text{C}_4\text{H}_8 - \text{N}_2\text{O}_4$ (1 : 3,3) скачкообразно уменьшается на 2 порядка при -165° (т. е. при температуре первого быстрого экзопроцесса), а затем резко падает до $5 \cdot 10^6$ Ом при повышении температуры до 0° (рис. 6.44). Во время сравнительно быстрой реакции присоединения $\text{ON}-\text{ONO}_2$ в области -75° сопротивление быстро уменьшается на порядок. При повторном размораживании той же смеси сопротивление резко (на 2,2 порядка) падает до $8 \cdot 10^{11}$ Ом в области -140° , остается постоянным в ин-

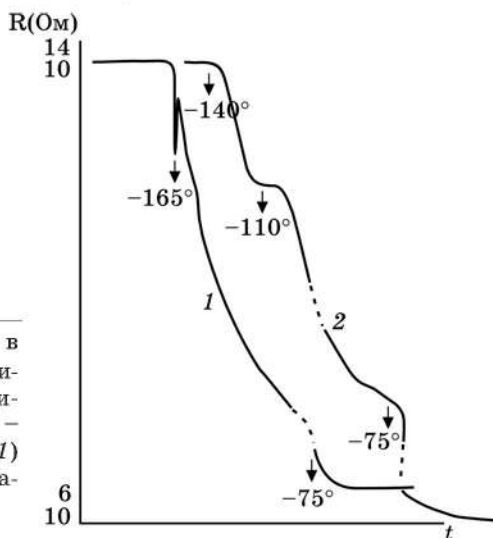


Рис. 6.44. Кривые изменения в интервале от -196 до 0° электрического сопротивления гомогенизированной смеси изо- $\text{C}_4\text{H}_8 - \text{N}_2\text{O}_4$ состава 1 : 3 при первом (1) и повторном (2) размораживаниях [49]

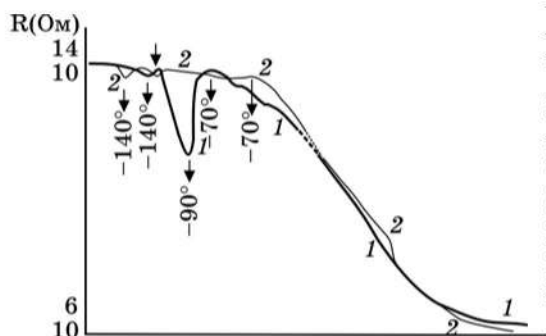


Рис. 6.45. Кривые изменения в интервале от -196° до 0° электрического сопротивления продуктов низкотемпературной реакции в изначально гомогенизированной смеси $\text{изо-C}_4\text{H}_8 - \text{N}_2\text{O}_4$ состава 1 : 3 после предварительного удаления непрореагировавших $\text{изо-C}_4\text{H}_8$ и N_2O_4 путем их откачки [49]

тервале $-115 \div -105^{\circ}$, снова резко падает до $8 \cdot 10^7$ Ом в интервале от -105 до -75° , скачкообразно уменьшается примерно на 1,5 порядка в области -75° и, наконец, медленно падает до 10^6 Ом при 0° .

В интервале от -196 до 0° были получены также кривые сопротивления конечных продуктов — температура после удаления (путем откачки при 20°) из конечных смесей непрореагировавших $\text{изо-C}_4\text{H}_8$ и N_2O_4 (рис. 6.45). На кривых регистрируются очень слабый минимум в области -140° и минимум средней интенсивности ($R_{\min} = 10^{11}$ Ом) при -90° . В некоторых опытах минимум при -90° выражен очень слабо (кривая 2). В этом случае одновременно изменяется и характер хода кривой в области -45° : вместо плавного хода регистрируется скачкообразное падение сопротивления примерно на порядок. Минимумы сопротивления могут указывать на наличие фазовых переходов в конечных твердых продуктах. Не исключено, однако, что эти минимумы могут быть вызваны изменениями не в основном продукте, а в продуктах побочных реакций.

В отличие от смесей $\text{изо-C}_4\text{H}_8 - \text{N}_2\text{O}_4$, в которых резкое падение сопротивления происходит при температурах -165° и выше, в конечных продуктах резкие (от 10^{14} до 10^6 Ом) изменения сопротивления наблюдаются только при температурах выше -70° , а в твердом N_2O_4 (от 10^{14} до 10^{10} Ом) — выше -75° . При -80° сопротивление смесей $\text{изо-C}_4\text{H}_8 - \text{N}_2\text{O}_4$ (1 : 3,3) составляет $6 \cdot 10^7 - 10^8$ Ом, т. е. примерно на 6 порядков ниже сопротивления отдельных реагентов и конечных продуктов реакции при той же температуре.

24.9. Быстрый экзопроцесс вблизи температуры жидкого азота в гомогенизированных смесях со значительным избытком N_2O_4 и тот факт, что он вызывает выделение части олефина в отдельную фазу, можно объяснить, в частности, следующим образом. При низких температурах кристаллический $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2$ очень пло-

хо растворим в расплавленных олефинах, что указывает на неспособность молекул O_2N-NO_2 к прочному комплексообразованию с молекулами олефинов. В газообразной смеси реагентов при комнатной температуре и общем давлении в несколько миллиметров ртутного столба содержатся в основном молекулы NO_2 . При избытке N_2O_4 замороженная смесь как матрица будет более жесткой, чем без избытка. При вымораживании газовой смеси молекулы олефина и NO_2 вблизи и на поверхности осадка могут образовывать (с теплотой образования в несколько килокалорий) комплексы олефин· NO_2 , которые, как и некомплексованные молекулы олефина, будут распределяться в избыточном N_2O_4 и замораживаться в сверхравновесных для кристаллического N_2O_4 при -196° концентрациях. (При низких температурах гомолитический процесс присоединения с участием квазирадикалов NO_2 и комплексов олефин· NO_2 , очевидно, кинетически затруднен по сравнению с гетеролитическим процессом и не реализуется).

Кроме того, замороженная смесь может быть аморфной и содержать значительное количество NO_2 . При размораживании смеси и появлении подвижности частиц будет происходить димеризация NO_2 (с образованием O_2N-NO_2 и $ON-O-NO_2$ со связью $ON-O-$, энергия которой составляет, предположительно, около 40 ккал/моль) с последующим выделением некомплексованных реагентов, комплексов и, возможно, $ONONO_2$ в отдельные фазы, их кристаллизацией и образованием микрогетерогенной смеси, что будет сопровождаться значительным тепловыделением.

Эти процессы могут инициировать другие экзопроцессы в смеси, включая частичное протекание реакции присоединения и дополнительное образование более прочных и реакционноспособных комплексов олефин· $NO^+ONO_2^-$ (олефин· $NO_2 + NO_2 \rightarrow$ олефин· $NONO_3$; олефин + $ONONO_2 \rightarrow$ олефин· $NONO_3$) и их агрегацию, т. е. сыграть роль своего рода спускового крючка.

В смесях без избытка N_2O_4 все эти процессы могут происходить в основном уже во время конденсации смесей, поэтому быстрый экзопроцесс с большим разогревом в области -175° отсутствует. В пользу этого предположения свидетельствуют данные по ИК-спектрам смесей, приведенные выше данные по разогревам и временам реакции в области -80° для гомогенизированных и гетерогенных смесей, отсутствие быстрого экзопроцесса, непосредственно предшествующего пику реакции в области -80° , как это наблюдается в некоторых опытах в случае изначально гетерогенных смесей.

24.10. Сильный взрыв при размораживании гетерогенной смеси $iso-C_4H_8 - N_2O_4$ (по 0,03 моля) [21, 23] можно объяснить

следующим образом. При количестве смеси, превышающей некоторое критическое значение, температура реагирующей смеси за счет прогрессирующего саморазогрева может достигать высоких значений. Особенно большими могут быть локальные разогревы, которые при температуре максимального разогрева смеси могут инициировать разложение термодинамически неустойчивого нитрозонитрата и тепловой или цепочечно-тепловой взрыв $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{ONO}_2)\text{C}(\text{NO})\text{H}_{2(\text{конд.})} = \text{N}_{2(\text{г})} + 4\text{CO}_{(\text{г})} + 4\text{H}_{2(\text{г})} + \text{энергия}$.

Температура самовоспламенения нитросоединений лежит обычно в области $200\text{--}300^\circ$.

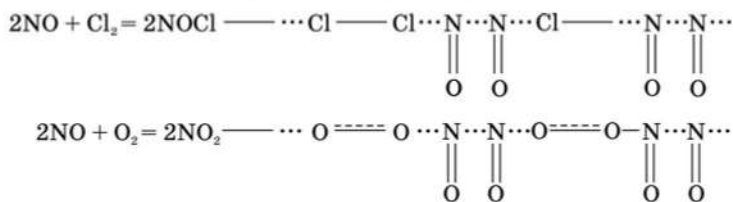
Другое возможное объяснение: в ходе реакции, особенно при температуре максимального саморазогрева смеси, может измениться механизм реакции, и система перейдет с низкотемпературной ветви реакционной способности на высокотемпературную, когда основной исходный нитрующий агент – квазирадикалы NO_2 , а первичный продукт – динитросоединение. Тепловой эффект этой реакции в несколько раз больше, чем реакции с образованием нитрозонитрата. Температурный коэффициент скорости реакции – положителен, энергия активации – около 15 ккал/моль. Вероятность возникновения сильных локальных разогревов и взрыва в конденсированной смеси в этом случае должна резко возрасти.

Вероятность взрыва в области -175° , очевидно, намного меньше, чем в области -80° .

Указаны возможные области практического использования низкотемпературных реакций N_2O_4 с олефинами [49].

25. Ниже приведены предполагаемые цепочечные структуры твердых донорно-акцепторных комплексов типа $\infty : \infty$ для других типов быстрых низкотемпературных реакций.

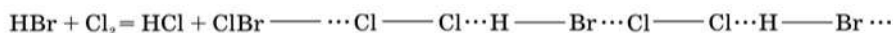
А. Неорганические реакции присоединения:



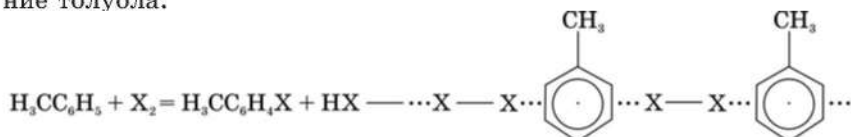
$\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CO}_2^-$ (твердая карбаминовая кислота) –



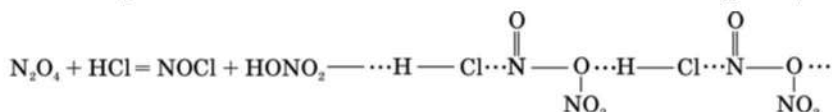
Б. Неорганические реакции обменного замещения:



В. Замещение в ароматических соединениях – галогенирование толуола:



Г. Неорганические окислительно-восстановительные реакции:



26. Как уже отмечалось, в твердых гомогенизированных смесях при толщине слоя осадка, превышающей критическое значение, как быстрая реакция, так и предшествующий некоторым реакциям быстрый процесс комплексообразования, регистрируемый в виде отдельной макростадии, протекают не равномерно по всему объему образца, а в виде быстро бегущей по образцу самоподдерживающейся волны [1, 32, 49], зарождающейся обычно в трещине или около спая термопары, если он контактирует непосредственно со смесью. Одна из возможных причин такого распространения фронта реакции – цепочечная структура комплексов типа $\infty : \infty$, ее сильная анизотропия. На направление теплового потока может влиять также отслаивание пленки конечного продукта от подложки, обусловленное сокращением объема системы в ходе реакции.

В случае очень тонких пленок, когда тепло экзопроцесса быстро отводится к подложке и процесс при -196° (в отсутствие фазового перехода) идет медленно, реакция также начинается в трещине, и пленка постепенно «прорастает» продуктом в виде дендритов [23, 32, 41].

Реагирующие системы не являются однородными. В первом случае во время реакции неодинаковы в пространстве концентрации веществ и температура, во втором случае неодинаковы концентрации веществ.

27. Следует ожидать, что при наличии в системах фазовых переходов или при инициировании реакции другим путем, например с помощью локального теплового импульса, рассматриваемые реакции будут протекать и при температурах ниже темпера-

туры жидкого азота, причем с более высокими скоростями [23, 26, 41]. При тщательном приготовлении исходных образцов — “заготовок” — низкотемпературные самопроизвольные реакции присоединения характеризуются, по-видимому, максимальными для этих реакций значениями скоростей.

28. Кримиохимия и химическая эволюция. Несомненно, что низкотемпературные реакции широко распространены в Космосе (молекулярные облака, космическая пыль, кометы и другие объекты), в холодных слоях или зонах планетных атмосфер, на планетах с низкими температурами и играют важную роль в процессах химической и начальной биологической эволюции Вселенной [1, 41].

На эволюцию отдельных планет сильное ускоряющее влияние могут оказывать естественные сезонные и суточные колебания температуры, вызывающие фазовые переходы, в частности, в водных или аммиачных растворах, и резкое ускорение реакций в точках фазовых переходов, а также за счет концентрирования растворенных в воде или аммиаке веществ — потенциальных реагентов — при охлаждении растворов и выкристаллизации растворителя. При этом в замороженных растворах могут иметь место сопряженные процессы, когда за счет свободной энергии самопроизвольно идущих реакций могут происходить и реакции, которые сами по себе термодинамически невозможны при данных условиях [1].

Можно полагать, что легко образующиеся в замороженных смесях олефинов с галогенами или гидрогалогенами алкилгалогениды вызывают резкое ускорение хода химической эволюции, способствуя синтезу спиртов, простых эфиров, альдегидов, кетон, сложных эфиров, кислот, аминов, аминокислот и органических соединений других типов.

6.4. Заключение

1. Выполненные ранее [19–31] и продолженные в БГУ [1, 32–71] низкотемпературные исследования позволили установить неизвестное ранее явление сверхвысокой (в 10^{30} – 10^{60} раз превышающей ожидаемую при низких температурах на основе данных для газовой фазы при высоких температурах) специфической реакционной способности замороженных донорно-акцепторных молекулярных систем с сильным кооперативным взаимодействием реагентов, реализующейся вблизи или при температурах фазовых переходов в гетерогенных и твердых гомогенизированных смесях и в широком интервале температур при смешении жидких реагентов [1, 19–24, 26, 28–30, 41].

Показано, что при переходе от газовой к твердой фазе суммарная эффективность ускоряющего влияния комплексообразования и кол-

лективных взаимодействий в твердой фазе, низких температур и фазовых переходов на десятки порядков превосходит известную эффективность гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа [1, 41]. Одновременно наблюдается высокая селективность процессов.

Это новое явление в химии можно рассматривать как макромасштабное проявление квантово-механических эффектов при низких температурах. В отличие от известных физических явлений сверхпроводимости и сверхтекучести, оно имеет место в значительно более широком температурном интервале – сотни градусов [1, 41].

Классические представления о химических превращениях молекул как о моно-, би- или тримолекулярных процессах и о необходимости сильных столкновений не оправдываются при низких температурах [1, 41]. Предложена новая концепция в химической кинетике, учитывающая важную роль многочастичных коллективных взаимодействий и туннельного эффекта на зарождение и протекание реакций в конденсированной фазе [1, 23, 30, 41].

При низких температурах, когда тепловая энергия молекул составляет только малую долю от квантово-механической нулевой энергии и энергии межмолекулярного взаимодействия и малые изменения энтропийного фактора, влияние прочного комплексобразования и коллективных взаимодействий на реакционную способность проявляется особенно четко и ярко в виде макроэффекта, причем без добавления в системы каких-либо посторонних веществ [41]. При температурах выше критических (порядка 400 К) эти качественно новые закономерности подавляются сильным тепловым движением молекул, хотя более простые ассоциаты и при этих условиях могут играть важную кинетическую роль [1, 23, 41].

Зависимость скоростей рассматриваемых реакций от температуры схематически в обобщенном виде показана на рис. 6.46.

Наиболее полно результаты проведенных низкотемпературных исследований и их значимость были рассмотрены в обобщающей статье [41].

2. Выполненные работы имели основополагающий характер и внесли определяющий вклад в становление нового научного направления в химии – криохимии молекулярных систем [1, 23, 30, 41].

Результаты низкотемпературных исследований молекулярных систем донорно-акцепторного типа и реакций полимеризации коренным образом изменили традиционные представления о значении низких температур для химии, о влиянии температуры, межмолекулярного взаимодействия, фазового состояния, фазовых переходов, концентрации реагентов, кооперативности и туннелирования на протекание самопроизвольных реакций в моле-

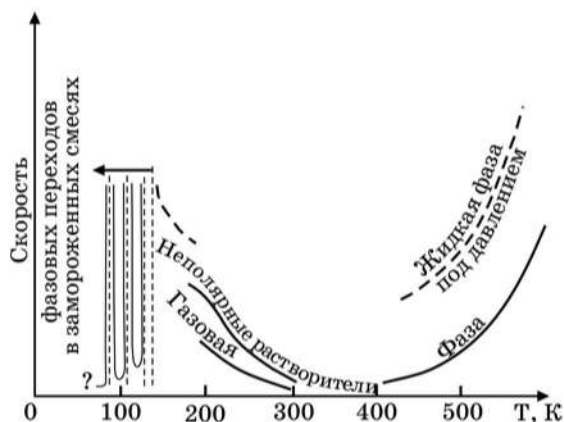


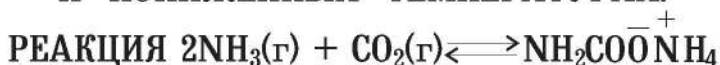
Рис. 6.46. Типичная температурная зависимость скоростей химических реакций в молекулярных донорно-акцепторных системах с сильным кооперативным взаимодействием [41]

кулярных донорно-акцепторных системах; резко расширили температурные границы химических исследований в сторону абсолютного нуля и наши знания о процессах, происходящих в природе, в том числе имеющих отношение к окружающей среде и к химии земной атмосферы; позволили по-новому взглянуть и на некоторые общие вопросы естествознания, связанные, например, с проблемами химической и начальной биологической эволюции [1, 41, 49].

Они стимулировали исследования других низкотемпературных реакций, других физико-химических процессов при низких температурах, молекулярных комплексов и комплексов с переносом заряда и их роли в реакциях; существенно повлияли на формирование современных представлений о механизме и закономерностях протекания реакций в конденсированной фазе; оказали определенное влияние на исследования химической активации при обычных условиях молекулярного азота, СО, насыщенных углеводородов; способствовали выяснению и устранению причин взрывов на низкотемпературных линиях азотнотуковых и других заводов, а также созданию научного задела и научных основ для разработки принципиально новых технологических процессов [1, 32, 39, 49, 60].

На их основе разработаны принципиально новые лабораторные препаративные методы быстрого и направленного синтеза чистых ди- и моногалогенсодержащих соединений, а также карбамата аммония с количественными выходами и полным использованием исходных веществ [32, 39, 40, 49, 60, 72].

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ДОНОРНО- АКЦЕПТОРНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ОБЫЧНЫХ И ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ.



7.1. Введение

Реакцию между газообразными CO_2 и NH_3 можно рассматривать как модельную важного, в том числе и в прикладном отношении, класса реакций типа газ + газ = твердое (химическое осаждение из газовой фазы). Кинетические закономерности и механизм реакций такого типа в донорно-акцепторных системах систематически не исследовались, и отсутствует их теория.

Основные термодинамические величины процесса синтеза кристаллического карбамата аммония из газообразных смесей аммиака с CO_2 при $T = 298 \text{ К}$: $\Delta H^\circ = -38,28 \text{ ккал/моль}$; $\Delta S^\circ = -111,23 \text{ ккал/моль}\cdot\text{К}$; $\Delta G^\circ = -5,11 \text{ ккал/моль}$ карбамата. Приведенное в известном справочнике [78] значение ккал/моль·К для кристаллического карбамата, очевидно, завышено на 8–10 единиц и требует уточнения, как и значение ккал/моль для процесса получения кристаллического карбамата из простых веществ.

Согласно литературным данным [70], карбамат аммония образуется в виде белых хлопьев или мелкого порошка, состоящего из лепестков, призм, пластинок.

Теплота плавления кристаллического карбамата аммония, по данным разных авторов, составляет 4,85–18,6 ккал/моль [70].

Результаты исследования кинетики этой реакции [39, 40, 48, 49, 51–54, 57, 60, 61, 64] совместно с Т. А. Мадзиевской были проанализированы и обобщены в [70].

7.2 Методика исследования

Разработана и обоснована методика исследования манометрическим методом (ртутный и мембранный манометры, чувствительность последнего $\approx 0,05$ торр) при обычных и понижен-

ных температурах кинетики прямой и обратной реакций в системе $\text{NH}_3 - \text{CO}_2$ — карбамат аммония при общем давлении газов до 100 торр с использованием объемной паровой фазы в замкнутой системе постоянного объема с двумя температурными зонами [1, 39, 60, 69, 70].

Проанализированы основные методологические вопросы исследования кинетики процессов типа *газ + газ = твердое* — о верхнем предельном давлении исходных газовых стехиометрических смесей (100–150 торр), о времени ввода газовых смесей в охлажденный реактор и выравнивания давления в системе (8–10 сек; при необходимости это время может быть уменьшено), о времени охлаждения газовой смеси до температуры реактора (< 1 сек).

Необходимо учитывать, что при использовании ртутного манометра, давлении газовой смеси больше 100–150 торр и комнатной температуре реакция может зарождаться и протекать на отрицательно наэлектризованной поверхности стекла, контактирующей с жидкой ртутью. Например, при 293К и давлении газовой смеси 100 торр заметной убыли давления не наблюдается в течение часа. За 15 ч давление уменьшается на 8 торр. При этом на границе контакта стекло-ртуть сначала образуется тонкое кольцо твердого карбамата, которое постепенно утолщается и уширяется, достигая ширины около 2 см. Образование кольца легко наблюдать визуально. На поверхности ртути продукта не видно. Эти наблюдения позволяют сделать вывод, что отрицательно наэлектризованная поверхность стекла сильно облегчает образование зародышей карбамата и их рост. Одновременно эти наблюдения указывают на ионный механизм реакции.

Методика может быть использована для изучения кинетики других родственных реакций типа *газ + газ = твердое*, ускоряющихся при понижении температуры, в том числе реакции образования карбаминовой кислоты, а также физических процессов конденсации.

Опыты проводили при температурах 195–283 К. Исходные газы очищали путем многократной низкотемпературной перегонки в вакууме (10^{-4} – 10^{-6} торр), причем использовали только среднюю фракцию. Содержание воды в CO_2 — не более 10^{-4} мольных %, в NH_3 — не более 10^{-3} %.

С целью разложения возможных остатков твердого карбамата аммония после предыдущего опыта, устранения зародышей карбамата как новой фазы, удаления адсорбированных на поверхности реактора газов реактор (цилиндрической формы из молибденового стекла, диаметр = 8 см, высота = 16,5 см) предварительно

подвергали термообработке при 423 К в течение 15–30 мин с одновременной откачкой диффузионным насосом, а затем термостатировали.

Заранее перемешанную газовую смесь стехиометрического состава, не реагирующую при комнатной температуре, быстро вводили в охлажденный реактор (объем реактора и охлажденной газовой смеси – 660 см³; объем неохлажденной газовой смеси – 440 см³; общий объем газовой смеси – 1100 см³; геометрическая площадь внутренней поверхности реактора $S_0 = 380 \text{ см}^2$; $S_0/V = 0,35$).

В условиях наших опытов убыль давления стехиометрической смеси за счет реакции в 1 торр (1 торр = 1 мм рт. ст.) при 273 К соответствует образованию на стенке реактора пленки твердого карбамата толщиной в 70 монослоев (при 195 К – 86 монослоев), если считать, что толщина пленки одинакова на всей охлажденной поверхности. Площадь поверхности пленки продукта принимали равной геометрической площади внутренней поверхности реактора, а поверхностную плотность молекул кристаллического карбамата равной $5 \cdot 10^{14}$ молекул · см⁻². Отметим, что в газовой фазе при обычных условиях молекулы карбамата аммония не существуют.

Значения скоростей реакции везде даны в *торр смеси/мин*. При переходе к другим единицам использовали следующие соотношения:

$$\begin{aligned} 1 \frac{\text{торр}_{\text{смеси}}}{\text{мин}} &= \frac{1 \text{ торр}_{\text{карбамата}}}{3 \text{ мин}} = 70 \frac{\text{монослоев}_{\text{карбамата}}}{\text{мин}} = 315 \cdot 10^{-8} \frac{\text{см}}{\text{мин}} = \\ &= 70 \cdot 5 \cdot 10^{14} \cdot 380 \frac{\text{молекул}_{\text{карбамата}}}{\text{мин}} = 1,3 \cdot 10^{19} \frac{\text{молекул}_{\text{карбамата}}}{\text{мин}} = \\ &= 350 \cdot 10^{14} \frac{\text{молекул}_{\text{карбамата}}}{\text{см}^2 \cdot \text{мин}} = 5,8 \cdot 10^{14} \frac{\text{молекул}_{\text{карбамата}}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}}. \end{aligned}$$

За период индукции принимали интервал времени, в течение которого давление газовой смеси не изменяется в пределах точности измерений. Предполагая, что при 273 К и $S = S_0$ за период индукции реагирует 0,2 торр газовой смеси и что убыль давления происходит равномерно во времени, среднюю скорость зародышеобразования условно (неизвестны поверхностная плотность зародышей и их распределение по размерам) можно определить как

$$\bar{v}_1 = \frac{0,2 \text{ торр}_{\text{смеси}}}{\tau_{\text{инд}} \text{ сек}} \text{ или } \bar{v}_1 = \frac{7 \cdot 10^{15} \text{ молекул}_{\text{карбамата}}}{\tau_{\text{инд}} \text{ см}^2 \cdot \text{мин}}$$

при всех начальных давлениях P_0 за время $\tau_{\text{инд}}$ образуется $7 \cdot 10^{15}$ молекул карбамата/см² (14 монослоев карбамата, если он

равномерно покрывает всю поверхность и истинная площадь поверхности равна геометрической).

Значения скоростей находили путем графического дифференцирования кинетических кривых. При обработке результатов использовали метод наименьших квадратов.

Обработку результатов и их анализ проводили на основе молекулярно-кинетической теории газов и атомистической теории зарождения новой фазы.

При количественной обработке кинетических кривых определяли следующие параметры на отдельных участках кривых (рис. 7.1 и 7.2):

1-й участок – продолжительность периода индукции и оценочную среднюю скорость зародышеобразования в предположении, что изменения происходят равномерно во времени;

2-й участок – расход газов и глубину превращения на участке, продолжительность участка, среднюю скорость на всем участке, максимальные скорости в точке перегиба каждой небольшой s-ветви и среднюю скорость для каждой s-ветви;

3-й участок – расход газов от начала участка до точки перегиба, глубину превращения в точке перегиба, максимальную скорость в точке перегиба и скорости реакции при определенных давлениях или глубинах.

Для реакций типа $\Gamma + \Gamma = \Gamma_v$, очевидно, нельзя ожидать такой же высокой воспроизводимости, как в случае гомогенных систем. Хуже всего воспроизводится продолжительность 2-го участка, стандартная ошибка составляет 40 %, для других параметров она ≤ 25 %.

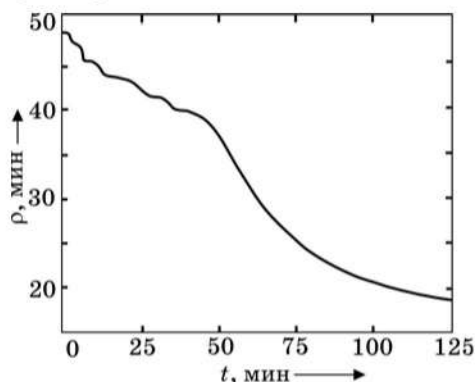


Рис. 7.1. Типичная кинетическая кривая образования твердого карбамата аммония из газовых стехиометрических смесей $2\text{NH}_3 - \text{CO}_2$ при 273 К и $P_0 = 48$ торр. Третья серия опытов [70]

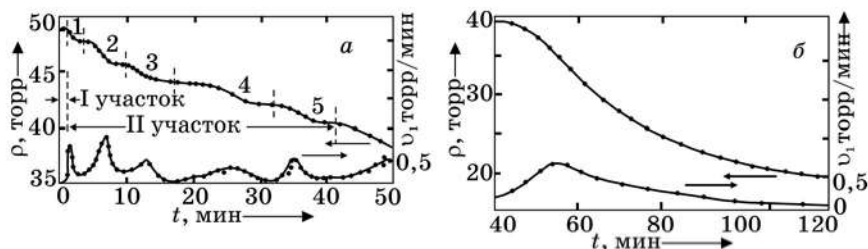
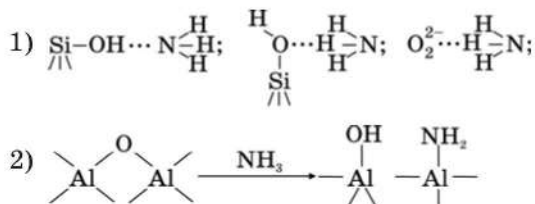


Рис. 7.2. Отдельные участки кинетической кривой, приведенной на рис. 7.1, и зависимость скорости реакции от времени: а) 1-й и 2-й участки; б) 3-й участок [70]

Методика позволяет проводить опыты на одинаково термообработанной поверхности реактора, избежать температурной неопределенности, работать с газовыми смесями известного состава, а также использовать полученные в ходе прямой реакции образцы с известной предысторией для изучения кинетики обратной реакции.

7.3. Сложный характер кинетических кривых. Колебания скорости осаждения

Известно [79, 80], что аммиак хорошо хемосорбируется при обычных и низких температурах на полярных поверхностях, а CO_2 – на влажных поверхностях и поверхностях, содержащих ионы кислорода, с образованием поверхностного карбоната. Хемосорбция на стекле протекает быстро, энергии активации близки к нулю. Теплота адсорбции составляет примерно 8 ккал/моль, а время установления адсорбционного равновесия при обычной температуре – порядка 10^{-7} сек [79]. Согласно [80], аммиак может адсорбироваться на поверхности стекла с образованием водородной (1) и ковалентной (2) связей:



Кривая электросопротивление – температура для пленки NH_3 на кварцевой подложке приведена на рис. 6.39. В некоторых опытах с замороженными пленками CO_2 на кварцевой подложке

регистрировались небольшие пики электропроводности в области 173 и 223 К [39]. Новые химические группировки на поверхности стекла, образующиеся при хемосорбции NH_3 и CO_2 , могут быть более активными центрами зародышеобразования, чем центры исходного стекла.

В интервале 273–248 К конечным продуктом реакции является карбамат аммония, а при 195 К – ситуация более сложная.

Впервые было показано [49, 51, 53, 60, 70], что кинетические кривые рассматриваемой реакции (рис. 7.1 и 7.2) имеют более сложный характер, чем, например, известные кривые для автокаталитических и топохимических реакций. На кривых можно выделить **3 основных участка** и связать их соответственно с этапами гетерогенного зародышеобразования и предшествующих ему физических (адсорбция, поверхностная диффузия) и химических (образование промежуточных комплексов состава 1 : 1 и 1 : 2 и их кластеров, карбаминовой кислоты и трехмерных критических зародышей карбамата) процессов (**1-й участок – период индукции**); относительно быстрого бокового (тангенциального) островкового роста первичных и вторичных зародышей сверхкритических размеров и последующих стадий (коалесценция мелких и крупных островков, заполнение каналов, пустот, дыр), приводящих к формированию сплошной пленки продукта (**2-й участок** сложной формы); и, наконец, быстрого моно- или многослойного роста сплошной пленки продукта (**3-й участок**, имеющий форму большой s-образной ветви).

Учитывая сложный состав, крупный размер и ионный характер молекул твердого карбамата, можно ожидать, что при его осаждении сначала возникает аморфная пленка, внутри которой затем образуются зародыши кристаллитов, т. е. процесс зародышеобразования идет по схеме: пар \rightarrow аморфная фаза \rightarrow кристаллиты (ПА[К] – механизм).

Особенностью 2-го участка является то, что после периода индукции (90 сек при 273 К и $P_0 = 48$ торр) на нем на фоне медленного уменьшения давления регистрируется 2–5 небольших s-ветвей, т. е. имеют место колебания скорости осаждения. Выявлены некоторые закономерности в изменении параметров этих s-ветвей при варьировании условий опытов (см. ниже).

Как известно [81, 82], в зависимости от стадии роста пленка может быть островковой или гранулированной (т. е. состоящей из дискретных частиц), пористой (сетчатой) или сплошной.

Визуальные наблюдения указывают на то, что первоначально образуется островковая структура осадка. Присутствие твердых

частичек продукта на внутренней поверхности реактора при 273К и $P_0 = 48$ торр становится хорошо заметным через 8–10 мин после ввода смеси в реактор, когда убыль давления составляет приблизительно 3 торр (≈ 210 монослоев карбамата, средняя толщина осадка $\approx 945 \text{ \AA}$), т. е. только после регистрации 2-й s-ветви. Важно отметить, что первые островки продукта в разных опытах появляются в одних и тех же местах поверхности стекла (в местах царапин и других дефектов), что указывает на гетерогенный характер процесса и важную роль поверхностных дефектов подложки в зарождении и протекании реакции. Через 12–15 мин при $\Delta P = 4\text{--}5$ торр, т. е. после регистрации 3-й s-ветви осадок приобретает перламутровый оттенок, наблюдается опалесценция. По прошествии 28–30 мин при $\Delta P \approx 7$ торр, т. е. после регистрации 4-й s-ветви, осадок снова становится серовато-белым, а опалесценция исчезает, что, по-видимому, связано с укрупнением кристаллических зерен продукта (коалесценция II). При этом визуально трудно определить, образовалась ли сплошная пленка. Следовательно, регистрация каждой s-ветви (начиная со 2-й) на 2-м участке кинетических кривых сопровождается такими изменениями структуры осадка, которые можно наблюдать даже визуально. Под микроскопом (X 600) при комнатной температуре в тонкостенной кювете после 3-й s-ветви видны расположенные в определенном порядке отдельные продолговатые островки с нерезкой огранкой (волокнистая текстура), в некоторых местах между островками заметны перемычки. После завершения реакции при 273 К на поверхности реактора видна сплошная, неоднородная по толщине пленка с зернистой структурой. Все эти наблюдения подтверждают предположение, что сначала образуется островковая, а затем сплошная пленка.

Согласно представлениям физики тонких пленок [81, 82], специфика структуры и физических свойств напыленных на подложку тонких пленок определяется **размерными эффектами** и **неравновесностью** концентрационных, фазовых, структурных и субструктурных состояний, порождаемой особенностями получения пленок в условиях сильного переохлаждения и значительного пересыщения, а также специфичностью механизмов образования высокодисперсных структур. Отметим, в частности, что с уменьшением толщины металлических пленок на сотни градусов снижается температура их плавления. В тонких пленках возможны эффекты, например туннелирование электронов в гранулированных пленках, отсутствующие в массивных материалах [81].

Предполагаемые (с учетом результатов физических исследований зарождения, роста и структуры тонких пленок [81, 82]) характерные последовательные стадии роста пленок химически осаждаемого карбамата аммония:

1. Сначала на наиболее активных центрах подложки из кластеров адсорбированных промежуточных комплексов $(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2$ с сильным донорно-акцепторным взаимодействием и благоприятной для реакции ориентацией исходных молекул образуются кластеры карбамата и возникают трехмерные критические зародыши фазы продукта (**1-й участок — период индукции — стадия зародышеобразования**). При 273 К и $P_0 = 48$ торр плотность (на единицу площади) критических зародышей сравнительно быстро (90 с) достигает насыщения и может достигать значений порядка 10^{10} см^{-2} .

Как будет видно из дальнейшего, продолжительность периода индукции зависит от методики очистки (осушки) исходных газов, условий термообработки реактора, от степени пересыщения и переохлаждения паровой фазы, природы и величины реакционной поверхности.

Связь периода индукции со стадией зародышеобразования фазы карбамата аммония подтверждают следующие факты. При вводе газовой смеси в чистый сосуд при 273 К и $P_0 = 48$ торр $\tau_{\text{инд}} = 90$ сек (рис. 7.2); если стенки сосуда предварительно покрыты слоем продукта, то период индукции отсутствует. Кроме того, при 291 К и $P_0 = 90$ торр в системе не наблюдается заметного изменения давления в течение 2,5 ч, хотя за это время в колене ртутного манометра на поверхности стекла, контактирующей с жидкой ртутью, медленно образуется тонкое, хорошо видимое невооруженным глазом узкое кольцо карбамата аммония. Эти факты показывают, что для протекания реакции с заметной скоростью необходимо некоторое вполне определенное (критическое) количество способных к дальнейшему росту зародышей новой фазы и свидетельствуют об определяющей роли этапа зародышеобразования на 1-м участке кинетических кривых.

2. Относительно быстрый рост возникших во время периода индукции первичных зародышей до определенных размеров (после чего их рост прекращается или сильно затормаживается) с образованием островков, форма которых зависит от величины поверхностной энергии и от условий осаждения (**1-я s-ветвь 2-го участка**). Эта стадия разрастания лимитируется поверхностной диффузией и сопровождается обеднением адсорбированными частицами зон захвата вокруг зародышей. Адчастицы и докритиче-

ские их кластеры мигрируют по поверхности подложки до тех пор пока их не захватит стабильный островок. Конкурирующим процессом на данном этапе может являться образование критических зародышей на площадях, не обедненных адчастицами.

3. По мере разрастания мелких островков и уменьшения просветов между ними наступает момент, когда они начинают сливаться в более крупные островки, занимающие меньшую площадь, чем сумма площадей островков до слияния (**коалесценция I; 2-я s-ветвь** 2-го участка). Это приводит к увеличению свободной поверхности подложки. Плотность крупных островков монотонно снижается по закону, который зависит от условий осаждения. На этой стадии значительная часть массопереноса еще обеспечивается диффузией материала в промежутках между островками.

4. Молекулы газа адсорбируются на этих вновь освободившихся участках и наступает процесс “вторичного” образования зародышей и их роста (**3-я s-ветвь**).

5. Когда распределение островков достигает некоторого “критического” состояния, происходит медленное массовое слияние островков с образованием единой сетки, причем островки уплотняются, увеличивая степень покрытия поверхности (**коалесценция II; 4-я s-ветвь**). Сетка содержит множество пустых каналов или полостей.

6. На последней стадии образования непрерывной пленки пустоты (каналы, полости, дыры) постепенно заполняются, для чего требуется значительное количество материала (**5-я s-ветвь**). Если благодаря коалесценции освобождается достаточно большой участок подложки, то происходит вторичное зародышеобразование, причем новые зародыши обычно разрастаются и сливаются очень медленно.

Процесс коалесценции оказывает заметное влияние на структуру и состав конденсированных пленок, поскольку он сопровождается перекристаллизацией, укрупнением зерен, изменениями ориентации, захватом и оттеснением примесей [81].

В случае аморфных конденсатов процесс кристаллизации начинается, когда подложка покрывается почти сплошной пленкой [82]. При определенных условиях имеет место эстафетная кристаллизация: начавшись в одной частице, кристаллизация захватывает затем соседнюю, благодаря чему образуются цепочки закристаллизовавшихся частиц. Такой механизм роста определяет образование игольчатых кристаллов, составляющих в конечном счете сферолит.

Согласно [83], мелкие островки обладают подвижностью и способностью к вращениям и трансляциям, поэтому при их слия-

нии образуется гораздо меньше дислокаций, чем при слиянии крупных островков, препятствующих образованию сплошной пленки. Дислокации начинают регулярно образовываться только тогда, когда островки становятся настолько большими, что теряют подвижность. Плотность дислокаций быстро возрастает (по крайней мере, примерно на порядок) на конечной стадии, когда благодаря слиянию крупных островков пленка становится сплошной. Предположено, что появление большого числа зародышевых дислокаций (когда образуется пленка с сетчатой структурой) обусловлено напряжениями в растущей пленке и возникновением в результате этого упругой деформации.

Как видно из рис. 7.1 и 7.2, второй участок (**периодический островковый рост пленки**) начинается сразу после периода индукции и завершается в области, после которой регистрируется 3-й участок в виде большой s-образной ветви. Убыль давления на каждой s-ветви 2-го участка и их продолжительность соответственно равны:

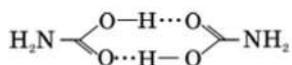
1-я ветвь	≈1 торр	3,5 мин
2-я — // —	≈2,5 — // —	6,8 — // —
3-я — // —	≈1,5 — // —	9 — // —
4-я — // —	≈2,5 — // —	14 — // —
5-я — // —	≈1,5 — // —	10 — // —

Видно, что продолжительность каждой последующей s-ветви возрастает и наблюдается периодическое изменение скорости осаждения. Наиболее резкие изменения скорости происходят на первых двух s-ветвях (большие и узкие пики скорости).

Общий расход газов на участке составляет около 9 торр, что соответствует образованию в среднем 630 монослоев карбамата (2835\AA ; при неполном покрытии поверхности реактора средняя толщина пленки должна быть соответственно больше). Продолжительность участка — 40–43 мин. Глубина реакции в конце участка ≈0,28.

На начальных отрезках всех s-ветвей (кроме 4-й) 2-го участка наблюдается быстрое (экспоненциальное) нарастание скорости, а затем наступает быстрый спад, что может быть связано с влиянием примесей (атомы ртути и летучие продукты разложения вакуумного масла и вакуумной смазки, остаточные газы в вакуумной установке, в частности кислород), адсорбирующихся на растущих гранях кристаллитов продукта и тормозящих или вовсе останавливающих

ливающих (временно) их рост. Тормозящее влияние могут оказывать циклические димеры карбаминовой кислоты с двумя Н-связями, а также кластеры аммиака $(\text{NH}_3)_n$, особенно с циклической структурой.



Даже при теплотах адсорбции всего 5 ккал/моль примесь в количестве 10^{-3} мольных % в состоянии отравить заметную долю изломов ступенек и снизить скорость роста на порядок [84]. Некоторый вклад в колебания скорости реакции могут вносить и возможные периодические изменения общей площади как поверхности осадка, так и свободной поверхности подложки.

Подобный колебательный характер реакции на 2-м участке хорошо проявляется и при 273 К и $P_0 = 40$ торр (рис. 7.16). После периода индукции (13 мин) регистрируется 4 небольшие s-ветви, после чего следует отрезок, близкий к линейному. На каждой из ветвей расходуется около 1,8 торр смеси. Продолжительность ветвей примерно в 2 раза больше, чем при $P_0 = 48$ торр. За 200 мин реагирует 13 торр смеси. Переход к 3-му участку не наблюдается в течение 6 ч, т. е. при небольших пересыщениях сплошная пленка не образуется во время опыта. С понижением начального пересыщения повышается барьер зародышеобразования, увеличивается размер критических зародышей, уменьшается их плотность и скорость химической реакции, затрудняется вторичное зародышеобразование, усиливается влияние обратной реакции. Малая скорость роста зародышей и островков должна благоприятствовать образованию менее дефектных и более крупных кристаллитов. Все это приводит к тому, что сплошная пленка не образуется.

При $P_0 = 35,5$ торр период индукции возрастает до 150 мин (рис. 7.16). Визуальные наблюдения показывают, что при общем расходе газов $\Delta P = 4$ торр (273 К, $P_0 = 35,5$ торр) осадок продукта покрывает поверхность реактора неполностью и неравномерно — в виде редко расположенных островков длиной 1–2 мм (возможно, типа колонок или столбиков). Эти наблюдения подтверждают островковый характер осадка на 2-м участке. В пользу этого свидетельствуют и закономерности изменения параметров этого участка при варьировании начального пересыщения или переохлаждения паровой фазы (см. ниже).

Третий участок (**быстрый послыйный рост сплошной пленки**) на кинетических кривых является самым продолжительным по времени, основным по количеству реагирующей смеси и проявля-

ет себя ускорением в уже развившемся процессе, когда значительная часть газовой смеси уже прореагировала. В целом участок имеет вид большой s-образной ветви. Он начинается с постепенного нарастания скорости, которая достигает максимального значения в точке перегиба, а затем постепенно уменьшается по мере расходования газовой смеси. Как правило, на этом участке наблюдается самая высокая скорость осаждения, хотя в точке перегиба давление газовой смеси значительно меньше исходного. Глубина реакции на этом участке изменяется от 0,28 до 0,84 сек учетом равновесного давления. (Табличное значение равновесного давления паров NH_3 и CO_2 над кристаллическим карбаматом аммония при 273 К равно $P_{\text{дисс}} = 12,6$ торр). Конечное давление, достигаемое за 320 мин, равно 14,8 торр. Оно на 16–20 % больше равновесного, что может быть связано с высокой неравновесностью фазовых, структурных и субструктурных состояний в осадке (аморфные включения, высокая дисперсность частиц, сильная шероховатость, наличие механических напряжений, дислокаций и других дефектов).

От начала 3-го участка до точки перегиба расходуеться 4,8 торр газовой смеси (336 монослоев карбамата), что составляет половину от общего расхода смеси на всем 2-м участке. Продолжительность периода нарастания скорости – 9,5 мин.

Рост скорости при переходе от 2-го к 3-му участку, видимо, обусловлен резким изменением структуры и свойств осадка, особенно его приповерхностного слоя, при окончательном формировании сетчатой, а затем непрерывной пленки – постепенным переходом от островкового к послойному росту сплошной пленки, что и вызывает увеличение скорости. Коалесценция II, как и коалесценция I, может сопровождаться рекристаллизацией, изменением формы кристаллитов и их ориентации. При рекристаллизации возможно также и частичное исчезновение аморфных областей, которые образовались на 2-м участке и каталитическая активность которых может быть низкой.

Структура и свойства осадка могут сильно отличаться от структуры и свойств массивного материала, особенно если толщина пленки невелика и если пленкообразующим веществом является соль типа карбамата аммония. Чтобы проявились ионные связи, критические группировки должны содержать сотни и более молекул.

Некоторые затруднения вызывает вопрос, когда именно образуется непрерывная пленка. С одной стороны, логично считать, что она окончательно формируется только к моменту, когда на

3-м участке наблюдается точка перегиба, а скорость реакции максимальна. Дальнейшее уменьшение скорости связано с уменьшением давления газовой смеси по ходу реакции. С другой стороны, не исключено, что сплошная пленка образуется в конце 2-го участка, но для развития механизма моно- или многослойного роста на уже образовавшейся сплошной пленке (например, формирование эшелона ступеней роста или сплошного приповерхностного неравновесного слоя на поверхности раздела осадок-пар) требуется определенный расход газов и определенное время. Этот вопрос требует специальных исследований. К нему мы вернемся при обсуждении результатов опытов по вводу газовых смесей в реактор с продуктом.

Из других возможных конкретных причин ускорения реакции на начальном отрезке 3-го участка назовем следующие: резкое (для металлических пленок примерно на порядок — до 10^{10} см^{-2}) возрастание с увеличением толщины пленки плотности дислокаций на стадиях образования сетчатой (коалесценция II) и сплошной пленки, а также линейное возрастание площади поверхности и шероховатости с утолщением пленки. Для металлических пленок коэффициент шероховатости может достигать значений в несколько десятков единиц, что свидетельствует о пористости внутренней структуры пленки [81].

Необходимо отметить, что при 273 К и $P_0 = 48$ торр существенное влияние на характер и параметры кинетической кривой на всех трех участках может оказывать обратная реакция. При более высоких пересыщениях или переохлаждениях паровой фазы влияние обратной реакции должно сильно ослабляться. Важное значение должны иметь также ионный характер конечного продукта и сильная экзотермичность реакции. Как и в случае быстрых реакций в замороженных смесях (разд. 6), определяющую роль в протекании данной химической реакции играют сильное кооперативное донорно-акцепторное взаимодействие реагентов, ионно-энергетические цепи и туннелирование.

Комплексы $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{CO}_2$ и $(\text{H}_3\text{N})_2 \cdot \text{CO}_2$ в небольших количествах могут образовываться уже в паровой фазе непосредственно над поверхностью подложки и осадка.

Отметим, что в некоторых опытах отдельные небольшие s-ветви проявляются и на 3-м участке, т. е. не исключено, что 3-й участок также имеет колебательный характер, хотя выявление колебаний на этом участке, особенно в области точки перегиба, затруднительно из-за сравнительно быстрой реакции. В некоторых опытах колебания проявляются в области точки перегиба, в

других опытах – на более глубоких степенях превращения, когда пересыщение и скорость реакции невелики. На некоторых кривых в конце реакции (когда реакция уже близка к завершению, хотя положение истинного равновесия при этом не достигается) после практически полного ее прекращения наблюдается вдруг заметное увеличение скорости с последующим ее уменьшением. По-видимому, эти колебания не являются случайными, а отражают какую-то особенность роста сплошной пленки, которая может оказаться важной для понимания кинетики и механизма роста сплошной пленки, а также ее структуры.

В качестве примера одна из таких кривых с s-ветвями приведена на рис. 7.3. Видно, что после достижения глубины реакции 70 % (спустя 42 мин после начала 3-го участка) на последующем отрезке кривой достаточно отчетливо просматриваются 4 последовательные небольшие s-ветви. Начало и конец каждой ветви на рисунке отмечены вертикальными линиями. Расход газов на каждой ветви практически одинаков и составляет примерно 2 торр (140 монослоев карбамата или 630 \AA). Из-за уменьшения общей скорости продолжительность каждой последующей ветви возрастает и соответственно равна 10, 14, 36 и 170 мин.

Создается впечатление, что в действительности весь 3-й участок кривой на рис. 7.3 состоит из последовательных небольших s-ветвей с расходом газов на каждой ветви около 2 торр. На первых 2/3 частях этого участка эти s-ветви могут не проявляться из-за большой скорости реакции и малой продолжительности s-ветвей (менее 10 мин, причем продолжительность каждой предыдущей ветви должна уменьшаться). Если это так, то сплошная пленка растет путем периодического отложения отдельных полислоев продукта толщиной 140 монослоев (на самом деле из-за

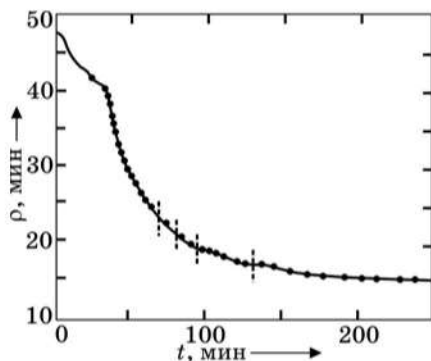


Рис. 7.3. Кинетическая кривая с s-ветвями на 3-м участке (273 К; $P_0 = 48$ торр) [70]

большой шероховатости количество монослоев может быть значительно меньшим), т. е. имеет место ритмический рост пленки.

Периодический рост сплошной пленки, очевидно, указывает на многослойный ее рост, т. е. высота ступеней роста должна быть равна примерно 140 монослоям (точнее, какой-то части от 140), а не одному монослою. Такой рост может быть обусловлен предшествующей реакции стадией многослойной адсорбции полярных комплексов с сильным кооперативным взаимодействием. Возможно и влияние примесей.

Отметим также, что в некоторых опытах при 273 К и $P_0 = 90$ торр 3-й участок регистрируется в виде двух больших s-ветвей. По каким-то причинам рост первоначальных зерен (кристаллитов) сильно затормаживается или вовсе прекращается и начинается рост новых.

7.4. Гетерогенный характер реакции

Как следует из приведенных выше данных, реакция между газообразными NH_3 и CO_2 при небольших давлениях стехиометрических смесей является гетерогенной и зарождается на поверхности реактора, а в дальнейшем протекает на поверхности продукта как автокаталитическая. Этот вывод подтверждают результаты опытов по влиянию на характер и параметры кинетических кривых условий термообработки реактора и методик очистки (осушки) исходных газов, природы и величины площади реакционной поверхности S , объема газовой фазы, продукта реакции и его "отжига", толщины слоя осадка. О гетерогенном характере реакции свидетельствуют также визуальные и микроскопические наблюдения, отсутствие периода индукции при вводе газовой смеси в реактор с осадком продукта на поверхности и тот факт, что паровая фаза над твердым карбаматом содержит только молекулы NH_3 и CO_2 .

1. Влияние методик очистки исходных газов и условий термообработки реактора. При 273 К и $P_0 = 48$ торр было проведено 3 серии опытов, которые различались условиями термообработки реактора и методикой очистки (осушки) исходных газов. Эти различия сводились к следующему.

1. Использовали различные газовые смеси. В 1-й серии газы подвергали меньшему числу (2–3) низкотемпературных перегонок в вакууме, чем во 2-й и 3-й сериях (5–6). Кроме того, в 3-й серии была проведена дополнительная перегонка аммиака в при-

существовании растворенного натрия. Таким образом, в каждой последующей серии газы очищали более тщательно.

2. В каждой последующей серии улучшали термообработку реактора. В первых 2 сериях реактор прогревали при 343–353 К, а в 3-й серии – при 413–423 К.

Следовательно, различие между результатами, полученными во 2-й и 3-й сериях, должно быть в основном обусловлено лучшей осушкой аммиака (обработка натрием) и повышением температуры термообработки в 3-й серии, а между результатами 1-й и 2-й серий – более тщательной очисткой (осушкой) газов во 2-й серии. Сразу же отметим, что наибольшие различия наблюдаются между кривыми серий 1 и 2, т. е. наиболее сильно влияет очистка (осушка) газов.

Типичные кинетические кривые, полученные в 3 сериях опытов, приведены на рис. 7.4–7.6. Из полученных результатов следует, что во всех 3 сериях характер кривых остается сложным, однако каждой серии присущи свои особенности. При переходе от 1-й к 3-й серии процесс замедляется и кривые растягиваются во времени.

Сравним кривые различных серий по участкам.

1-й участок – период индукции. Средняя продолжительность периода индукции увеличивается при переходе от 1-й к 3-й серии и составляет: 1-я серия – 65 ± 13 ; 2-я серия – 122 ± 27 ;

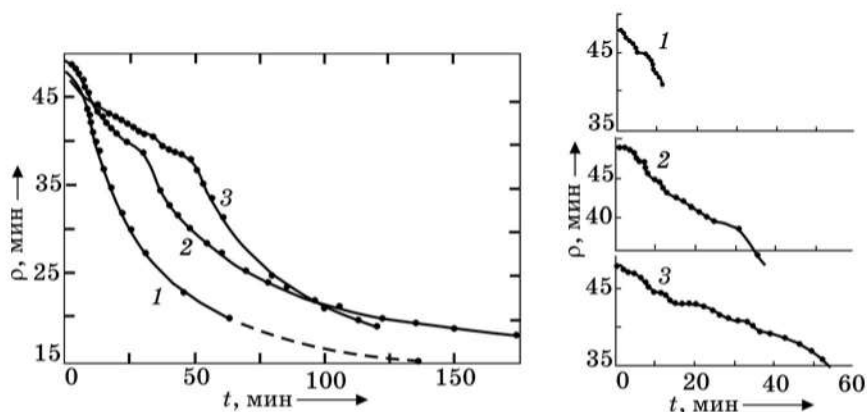
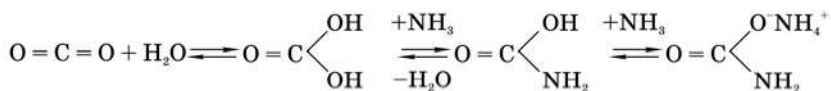


Рис. 7.4. Типичные кинетические кривые при 273 К и $P_0 = 48$ торр, полученные в 3 сериях опытов: 1–1-я серия; 2–2-я серия; 3–3-я серия. На рис. справа отдельно показаны начальные участки кривых [70]

3-я серия – 88 ± 33 сек. Продолжительность периода индукции в 3-й серии неожиданно оказалась меньше, чем во 2-й серии. Такое изменение $\tau_{\text{инд}}$ может быть следствием повышения температуры термообработки и образования новых химических группировок (ОН, NH_2 и др.) на поверхности стекла или экстремальной зависимости $\tau_{\text{инд}}$ от содержания примесей воды (с увеличением количества воды $\tau_{\text{инд}}$ сначала увеличивается, а затем уменьшается). Заметим, что речь идет о закономерностях при малом содержании примесной воды (следы). При большем содержании воды закономерности могут быть другими.

Каталитическое действие следов воды на стадии зародышеобразования можно объяснить последовательностью следующих реакций:



2-й участок. На этом участке наблюдаются наибольшие различия между сериями – по количеству небольших s-ветвей, расходу газовой смеси на участке и продолжительностью участка. Данные по участкам кинетических кривых трех серий опытов с указанием воспроизводимости суммированы в табл. 7.1

Таблица 7.1

Параметры кинетических кривых, полученных при 273 К и $P_0=48$ торр в 3 сериях опытов, различающихся условиями термообработки реактора и методикой очистки (осушки) исходных газов [70]

Параметр	Серии		
	1-я	2-я	3-я
1-й участок – период индукции			
Продолжительность, сек	65 ± 13	122 ± 27	88 ± 33
2-й участок			
Продолжительность, мин	$6,4 \pm 0,7$	$22 \pm 4,8$	55 ± 20
Расход газовой смеси, торр	$3,1 \pm 0,3$	$8,9 \pm 1,0$	$10,2 \pm 2,5$
Интервал изменения расхода газов, торр	2,7–3,5	8–10	7,5–12
Средняя скорость реакции на всем участке, торр/мин	$0,48 \pm 0,03$	$0,39 \pm 0,06$	$0,21 \pm 0,04$

Продолжение табл. 7.1

Параметр	Серии		
	1-я	2-я	3-я
Средняя толщина слоя осадка в конце участка, монослоев	207±21	610±69	700±175
То же, Å	930±95	2760±310	3150±800
Достигаемая на участке глубина реакции	0,086±0,008	0,25±0,03	0,28±0,09
Количество малых s-ветвей	2	4–5	4–5
Продолжительность каждой s-ветви, мин			
1-я серия	2,8±0,7	2,4±1,6	3,5±1,1
2-я – // –	3,6±0,9	3,2±1,9	7,3±1,3
3-я – // –	–	4,2±1,2	9,5±1,6
4-я – // –	–	5,2±2,2	14,8±6,5
5-я – // –	–	8,4±1,6	16±3,5
Расход газовой смеси на каждой s-ветви, торр			
1-я серия	1,5±0,8	1,2±0,9	1,1±0,7
2-я – // –	1,6± 0,4	1,9±1,0	2,6±0,4
3-я – // –	–	2,0±0,4	1,5±0,1
4-я – // –	–	2,3±1,2	2,2±0,6
5-я – // –	–	2,5±0,8	2,4±0,7
Максимальная скорость реакции на каждой s-ветви, торр/мин			
1-я серия	1,0±0,2	1,0±0,2	0,5±0,09
2-я – // –	0,67±0,12	1,1±0,4	0,71±0,14
3-я – // –	–	0,9±0,2	0,4±0,1

Окончание табл. 7.1.

Параметр	Серии		
	1-я	2-я	3-я
4-я серия	—	$0,74 \pm 0,4$	$0,28 \pm 0,06$
5-я — // —	—	0,6	0,3
Средняя скорость на каждой s-ветви, торр/мин			
1-я серия	$0,55 \pm 0,11$	$0,49 \pm 0,22$	$0,32 \pm 0,15$
2-я — // —	$0,44 \pm 0,003$	$0,60 \pm 0,14$	$0,35 \pm 0,05$
3-я — // —	—	$0,48 \pm 0,06$	$0,16 \pm 0,04$
4-я — // —	—	$0,33 \pm 0,4$	$0,16 \pm 0,05$
5-я — // —	—	0,32	$0,15 \pm 0,05$
3-й участок			
Расход газов от начала участка до точки перегиба, торр	1,6	3,5	4,8
Продолжительность от начала участка до точки перегиба, мин	1,9	6,4	9,5
Глубина реакции в точке перегиба	$0,111 \pm 0,002$	$0,33 \pm 0,015$	$0,4 \pm 0,2$
Максимальная скорость, торр/мин	$1,12 \pm 0,25$	$0,92 \pm 0,1$	$0,57 \pm 0,06$
Скорость при $\alpha = 0,51$ (P = 30 торр), торр/мин	$0,38 \pm 0,11$	$0,45 \pm 0,2$	$0,32 \pm 0,12$
Скорость при $\alpha = 0,79$ (P = 20 торр), торр/мин	$0,11 \pm 0,1$	$0,09 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,08$

Как видно из рис. 7.4, в 1-й серии на 1-й s-ветви отрезок нарастания скорости и точка перегиба выражены очень слабо или практически отсутствуют, т. е. отрезок нарастания скорости очень мал по времени. Точка перегиба сильно смещена к началу s-ветви. Практически регистрируется только та часть s-ветви, на которой происходит спад скорости. Примерно такая же кар-

тина наблюдается и на 2-й s-ветви, а также в начале 3-го участка. Период нарастания скорости в начале 3-го участка также очень мал. В 3-й серии малые s-ветви на 2-м участке и S-образный характер 3-го участка проявляются лучше, имеются периоды ускорения и точки перегиба. Вторая серия занимает промежуточное положение.

В случае кинетических кривых 1-й серии наблюдается четкое разделение двух малых s-ветвей, обусловленное практически полными остановками реакции в течение 1–2 мин, особенно после регистрации 2-й s-ветви. В 3-й серии опытов на 2-м участке нет явных остановок реакции, а s-ветви регистрируются на фоне постепенного общего падения давления. Эти отличия кинетических кривых можно объяснить тем, что в присутствии следовых количеств примесной воды в исходных газах (1-я серия опытов), которая прочно и быстро адсорбируется на поверхности стекла, практически вся поверхность реактора может быстро покрываться сплошной пленкой адсорбированных молекул NH_3 и CO_2 . Равновесие при адсорбции достигается быстро. Плотность адсорбированных молекул NH_3 и CO_2 должна быть намного больше, чем на сухой поверхности.

Кооперативное взаимодействие в кластерах комплексов NH_3 и CO_2 на влажной поверхности может быть более сильным, чем взаимодействие в случае сухой поверхности, что должно способствовать образованию плоских зародышей и островков роста. В этом случае за время периода индукции (65 с) средняя толщина пленки осадка может достичь 14 монослоев и образуется большое количество критических и сверхкритических зародышей карбамата. Молекулы воды, очевидно, катализируют как стадию образования молекул карбамата за счет коллективного взаимодействия, так и стадию зародышеобразования.

При диффузионном механизме роста зародышей обычно полагают, что скорость роста плоского зародыша обратно пропорциональна его радиусу, т. е. скорость роста уменьшается по мере увеличения радиуса островков [85]. Известно [85], что скорость тангенциального (бокового) роста плоских зародышей в 100–1000 раз больше скорости нормального (ввысь) роста. При большой плотности (на единицу площади) зародышей площадь питающей поверхности уменьшается быстрее. Поэтому за одно и то же время размеры островков увеличиваются слабее, чем при малой плотности зародышей на более сухой поверхности. С другой стороны, возможно, что в случае влажной поверхности возрастает средний диффузионный пробег, а также плотность диффузионного потока

(из-за значительно более высокой поверхностной концентрации адсорбированных молекул NH_3 и CO_2).

Описанный выше процесс соответствует 1-й s-ветви и включает не только стадию роста зародышей, но и, по-видимому, стадию слияния островков с образованием более крупных островков (коалесценция I), покрывающих значительную (не менее 33 %) часть поверхности подложки. Продолжительность этого процесса — 2,8 мин. Убыль давления при этом составляет 1,5 торр. Примесь воды, видимо, облегчает физическое перемещение островков, коалесценцию и перекристаллизацию.

Последующие стадии роста пленки (образование и рост вторичных зародышей, коалесценция II с образованием пористой пленки, заполнение полостей или каналов) регистрируется в виде 2-й s-ветви. Продолжительность ветви — 3,6 мин, давление при этом уменьшается на 1,6 торр.

После 2-й s-ветви наблюдается остановка реакции длительно — около 1 мин (указание на то, что скорость нормального роста очень мала). В это время, можно предполагать, происходит рост плотности дислокаций.

После остановки происходит резкий переход к максимальной скорости на 3-м участке, т. е. к послыльному росту сплошной пленки. Время нарастания скорости здесь составляет около 2 мин, убыль давления — около 1,6 торр.

Таким образом, в случае 1-й серии для формирования сплошной пленки требуется всего около 9 мин (включая период индукции) и около 3,1 торр газовой смеси (или 4,7 торр, если учесть нарастание скорости на 3-м участке). За это небольшое время толщина плоских зародышей и островков не может существенно вырасти за счет прямого соударения молекул из газовой фазы, что должно облегчать слияние островков и перекристаллизацию. Не исключено, что примесные молекулы H_2O могут влиять не только на величину барьера зародышеобразования (работа образования зародышей может быть близка к нулю), критического пересыщения и скоростей отдельных стадий, но и на соотношение скоростей тангенциального и нормального роста, а также изменять габитус кристаллов, так как влияние примесей на скорость роста различных граней часто оказывается различным, что приводит к изменению формы кристаллов. Принципиально важно, что примесь H_2O должна способствовать процессам ионизации в адсорбированных смесях молекул NH_3 и CO_2 .

Существенно иная картина наблюдается в случае 3-й серии опытов с более сухими газами. На сухой поверхности взаимодей-

ствие молекул NH_3 и CO_2 и их комплексов с подложкой, по-видимому, будет слабее, чем взаимодействие между собой.

Поэтому островки полимолекулярного адсорбированного слоя и зародыши новой фазы будут образовываться в первую очередь на наиболее активных центрах, т. е. будет иметь место так называемая частичная конденсация. Поскольку расход газов на 1-й s-ветви 2-го участка примерно тот же, что и в 1-й серии (1 торр), островки должны быть более крупными. Форма островков, по-видимому, также другая (возможно, типа стерженьков, колонок или столбиков). Крупные островки, как уже отмечалось, коалесцируют труднее. Поэтому переход от островкового к послойному росту в 3-й серии происходит при значительно большей средней толщине пленки и требует значительно большего времени (см. табл. 7.1). Исходя из расхода газов на 1-й s-ветви по сравнению с общим расходом до точки перегиба на 3-м участке, здесь покрывается островками около 8 % поверхности, т. е. в 4 раза меньше, чем в 1-й серии. Отметим, что уже после регистрации 1-й s-ветви система является гетерогенной, т. е. в ней уже присутствует фаза продукта.

Особенностью кривых 3-й серии является также то, что максимальная скорость на 2-й s-ветви обычно больше, чем на 1-й, тогда как в 1-й серии имеет место обратная картина. Следовательно, в 3-й серии автокаталитическое влияние фазы продукта на 2-й s-ветви проявляется более резко, чем в 1-й серии.

Для всех 3 серий величина расхода газов на каждой отдельной s-ветви составляет 1–2,5 торр. Для 3-й серии характерна периодичность изменения убыли давления на отдельных s-ветвях. В каждой из серий продолжительность каждой последующей s-ветви возрастает.

Увеличение количества s-ветвей на 2-м участке от 2 до 4–5 при переходе от 1-й к 3-й серии логично объяснить последовательным раздельным протеканием основных стадий сложного процесса формирования сплошной пленки в случае более тщательно осушенных газов.

3-й участок (табл. 7.1). Хотя во всех трех случаях 3-й участок имеет s-образную форму, однако периоды нарастания скорости сильно различаются. Если в 1-й серии нарастание скорости длится всего 1,9 мин, а расход газов за это время составляет 1,6 торр, то в 3-й серии – соответственно 9,5 мин и 4,8 торр, т. е. при переходе от 1-й к 3-й серии время ускорения и расход газов возрастают соответственно в 5 и 3 раза. Отчасти это может быть связано с разными значениями абсолютного давления газов в начале 3-го участка

(в 1-й серии оно равно примерно 45 торр, в 3-й – 38 торр), а отчасти – с ускорением в 1-й серии примесными молекулами H_2O тех процессов на 2-м участке, которые при этом происходят. Эти результаты свидетельствуют в пользу того, что в 3-й серии образуются более крупные кристаллы, в результате чего пленка содержит много полостей, каналов и дыр, для заполнения которых и требуется большое количество газовой смеси в 3-й серии. Одновременно эти результаты можно интерпретировать как указание на то, что сплошная пленка продукта в действительности образуется в момент, соответствующий точке перегиба на 3-м участке кинетических кривых.

Следует отметить, что во всех трех сериях опытов расход газов от начала 3-го участка до точки перегиба на нем составляет около 30 % от общего расхода до точки перегиба на 3-м участке (1-я серия – 34 %, 2-я серия – 28 %, 3-я серия – 32 %).

Глубина реакции в точке перегиба 3-го участка для 1-й серии равна 0,11, а для 3-й серии – 0,4.

Из приведенных в табл. 7.1 результатов видно, что максимальная скорость на 3-м участке в 1-й серии опытов в 2 раза больше, чем в 3-й серии. Здесь следует учитывать, что в точке перегиба 3-го участка в опытах разных серий глубина превращения и давление паров разные.

Отметим, что в случае 1-й серии при $\alpha = 0,4$ скорость реакции равна 0,5 торр/мин, т. е. она, наоборот, несколько меньше, чем в случае 2-й и 3-й серий при той же глубине реакции (указание на то, что на этапе послынного роста сплошной пленки примесь воды тормозит реакцию).

При более глубоких степенях превращения ($\alpha \geq 0,5$) влияние дополнительной очистки газов и термообработки реактора невелико. При одинаковой глубине реакции скорости для всех трех серий близки. Не исключено, что твердый карбамат аммония постепенно поглощает примесные молекулы H_2O и медленно “осушает” еще непрореагировавшие газы, в том числе и за счет образования следовых количеств NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Обращает на себя внимание факт близости (с учетом ошибок) значений максимальных скоростей на первых двух s-ветвях 2-го участка и в точке перегиба 3-го участка, несмотря на значительное падение давления паров по ходу реакции. Такая закономерность характерна для всех трех серий.

Воспроизводимость кинетических кривых в каждой серии опытов иллюстрирует рис. 7.5.

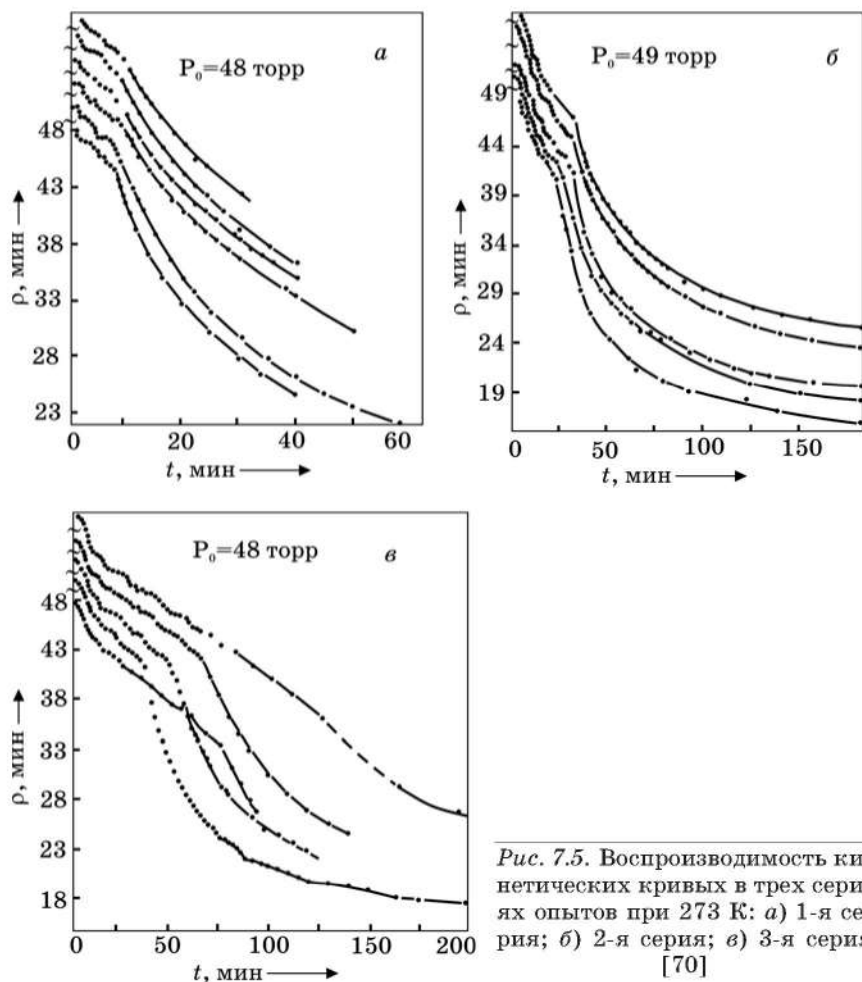


Рис. 7.5. Воспроизводимость кинетических кривых в трех сериях опытов при 273 К: *a*) 1-я серия; *б*) 2-я серия; *в*) 3-я серия [70]

Для каждой серии опытов результаты изображены в одинаковом масштабе. Чтобы выделить каждую кривую, они разнесены по оси ординат. Для 1-й и 2-й серий характер кривых на всех трех участках воспроизводится вполне удовлетворительно, что видно из их параллельного хода. Кинетические кривые 3-й серии воспроизводятся хуже, особенно на 3-м участке. В случае двух кривых резко увеличен расход газов на 2-м участке, т. е. 3-й участок наступает с большим запаздыванием, затрудняется образование

сплошной пленки и переход от островкового к послойному росту. При усреднении количественных результатов по 2-му и 3-му участкам для всей серии эти кривые не учитывали ввиду их резких отличий от других кривых.

Воспроизводимый характер малых s-ветвей на 2-м участке кинетических кривых свидетельствует о том, что эти ветви представляют собой не случайные колебания скоростей, а являются следствием конкретных причин, отражением определенных закономерностей и особенностей механизма образования твердой пленки продукта из газов.

2. Влияние термообработки реактора. Чтобы выделить влияние только одного фактора – термообработки реактора, были проведены опыты с газами 3-й серии ($T = 273 \text{ К}$, $P_0 = 48$ и 90 торр). В одних опытах термообработку проводили, как описано в методике, в других ее вовсе не проводили. Не применяли даже обогрева реактора для быстрого разложения карбамата. Карбамат из реактора, находящегося при комнатной температуре, удаляли путем вымораживания его паров жидким азотом в ловушку в течение 15 мин. Согласно визуальным наблюдениям, примерно через 5 мин стенки реактора становятся прозрачными, т. е. видимые глазом кристаллы исчезают. Результаты приведены на рис. 7.6. Предварительно отме-

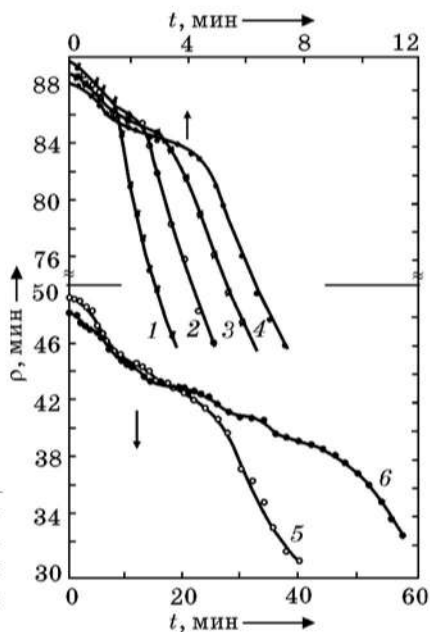


Рис. 7.6. Кинетические кривые, полученные в опытах при 273 К с газами 3-й серии без термообработки (1, 2, 5) и с термообработкой (3, 4, 6) реактора [70]

тим, что при термообработке, очевидно, в основном происходит частичное удаление с поверхности стекла прочно адсорбированных и хемосорбированных на ней молекул H_2O . По содержанию новых химических группировок (в частности, $-\text{NH}_2$ -групп), образующихся при взаимодействии NH_3 , CO_2 и их смесей со стеклянной поверхностью, термообработанная поверхность также может существенно отличаться от необработанной.

Анализируя полученные кривые, можно отметить, что в отсутствие термообработки сокращается период индукции, 2-й участок упрощается (при $P_0 = 48$ торр вместо 4–5 s-ветвей регистрируется 2, как это имеет место и в 1-й серии опытов), резче происходит переход от 2-го к 3-му участку. При этом средний расход газов на 2-м участке сокращается от 10 до 6,5 торр при $P_0 = 48$ торр и от 4 до 2,5–3 торр при $P_0 = 90$ торр, а продолжительность участка уменьшается от 50 до 20 мин при $P_0 = 48$ торр и от 3 до 1,5–2 мин при $P_0 = 90$ торр.

Максимальная скорость в точке перегиба 3-го участка увеличивается от 5,6 до 8 торр/мин при $P_0 = 90$ торр.

После точки перегиба на 3-м участке, т. е. после образования сплошной пленки, скорости при $P_0 = 90$ торр становятся воспроизводимыми и при одинаковой глубине превращения практически одинаковыми независимо от того, проводилась термообработка реактора или нет. Это может быть следствием того, что свойства сплошной пленки и размер зерен в ней определяются коалесценцией с рекристаллизацией, а не первоначальной плотностью критических зародышей.

Надо отметить необычно большой расход газов (4,5 торр) при $P_0 = 48$ торр на 1-й s-ветви 2-го участка и большую ее продолжительность (10 мин) в отсутствие термообработки. На 2-й s-ветви продолжительностью 10 мин расходуется 2 торр газовой смеси, после чего происходит резкий переход к 3-му участку. Как будет видно из дальнейшего (рис. 7.15), аналогичный резкий переход к 3-му участку при 273 К и $P_0 = 48$ торр происходит и после 10–20-минутного отжига осадка карбамата при комнатной температуре, что позволяет сделать вывод о большой затрудненности стадии коалесценции II с рекристаллизацией и последующего образования сплошной пленки при 273 К и небольших пересыщениях.

Таким образом, термообработка существенным образом влияет на характер и параметры кинетических кривых, особенно в случае небольших пересыщений ($P_0 \leq 48$ торр). В случае термообработанной поверхности происходящие на 1-м и 2-м участках процессы протекают намного медленнее, что можно объяснить

малой плотностью зародышей и, возможно, низкой подвижностью адчастиц. При небольших пересыщениях ухудшается и воспроизводимость результатов. На термообработанной поверхности поликристаллическая пленка становится сплошной при значительно большей средней толщине.

Нельзя, по-видимому, полностью исключать и возможность того, что в случае термообработанной поверхности первоначально образуются и растут аморфные зародыши полярных комплексов $(\text{NH}_3)_2 \text{CO}_2$. При определенной средней толщине осадка, когда в полной мере могут проявиться ионные связи, происходит перестройка структуры осадка и образуются зерна кристаллического карбамата. С утолщением слоя осадка ослабевают связи между подложкой и конденсатом и влияние подложки на структуру осадка, особенно его верхнего приповерхностного слоя.

Влияние термообработки на период индукции и параметры 2-го участка подтверждает правильность отнесения периода индукции к стадии зародышеобразования и указывает на гетерогенный характер реакции.

Согласно [81], параметры осаждения могут влиять на физический процесс кристаллизации из газовой фазы (пар \rightarrow кристалл) через коэффициент конденсации (прилипания), плотность зародышей и подвижность адчастиц. Чем выше эта подвижность и чем меньше плотность зародышей, тем сильнее агломерация (срастание) пленки. В этих условиях пленка становится сплошной при большей средней толщине, состоит из более крупных зерен и содержит меньше структурных дефектов.

Первоначальная плотность насыщения зародышей в условиях термодинамического равновесия зависит от природы подложки и конденсата и не должна была бы зависеть от скорости осаждения слоя. Иначе, однако, обстоит дело в неравновесных условиях, например при высокой скорости осаждения (когда скорость поступления конденсируемого материала из пара превышает скорость его диффузионного рассасывания), при наличии электростатических зарядов на пленке и на подложке, при наличии структурных дефектов на поверхности подложки и т. д. Все эти факторы повышают первоначальную плотность зародышей и, следовательно, делают степень срастания меньше. Адсорбированные подложкой примеси тоже влияют на плотность зародышей [81].

Срастание дозародышей и рост пленок существенно зависят от скорости поверхностной миграции (или подвижности) адчастиц. Если эта миграция беспорядочна по направлению, то адчастицы и дозародыши блуждают хаотично по поверхности до тех пор, пока

вновь не испарятся или не будут хемосорбированы подложкой. В условиях равновесия образуются дискретные островки, которые распределяются по подложке таким образом, что среднее расстояние между ними соответствует средней длине диффузионного пробега при беспорядочном блуждании. Подвижность адчастиц тем больше, чем меньше энергия активации поверхностной диффузии, чем выше эффективная температура или кинетическая энергия адчастиц в процессе миграции, а также чем выше температура и больше гладкость подложки [81].

Отметим еще следующее [81]. Каждая подложка обладает определенными адсорбционными свойствами, что во многом определяет характер гетерогенной реакции и влияет на кинетику зародышеобразования и роста новой фазы. Природа, структура и состояние подложки оказывают влияние на размеры критических зародышей и на структуру образующейся фазы. В частности, чем сильнее связь между атомами подложки и адчастиц, тем меньше критические зародыши и тем больше частота зародышеобразования. Кроме того, форма или габитус растущего кристалла часто определяются химическими свойствами поверхности подложки.

3. Влияние природы реакционной поверхности (273 К, $P = 46-48$ торр, 2-я серия опытов). Для изучения влияния природы поверхности сравнивали результаты, полученные на чистом стекле реактора и в том же реакторе с покрытой тонким слоем парафина поверхностью. Кинетические кривые приведены на рис. 7.7.

В случае парафинированной поверхности продолжительность периода индукции составляет 10–14 мин, т. е. возрастает в 5–7 раз по сравнению с чистым стеклом (2 мин). После периода индукции регистрируются две или три небольшие s-ветви второ-

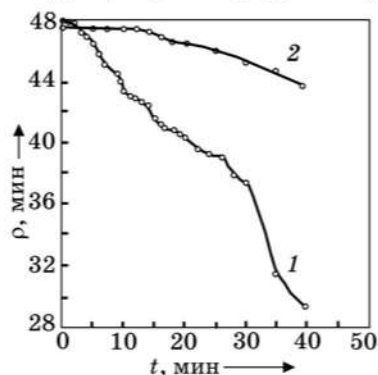


Рис. 7.7. Влияние природы подложки на ход кинетических кривых при 273 К: 1 – стекло; 2 – стекло, покрытое тонкой пленкой парафина [70]

го участка, которые из-за малой скорости реакции сильно растянуты во времени и слабо выражены, причем максимальная скорость на каждой последующей s-ветви больше, чем на предыдущей (по крайней мере, на первых трех s-ветвях). При времени наблюдения 70 мин и расходе газов 11 торр третий участок здесь не регистрируется.

При последующих опытах с использованием той же поверхности период индукции несколько сокращается, а скорость реакции увеличивается. Кроме того, несколько возрастает расход газов на определенных s-ветвях: на первой – до 1,8 торр, на второй – до 4,5 торр.

Если график сжать по оси времени и провести плавную линию, то получается s-образная ветвь с расходом газов около 11 торр. Точка перегиба проявляется в области 35–40 мин, когда расход газов составляет 3,5–5 торр. Максимальная скорость $\approx 0,2$ торр/мин.

Средняя скорость на втором участке в течение первых 10 мин после периода индукции в 4 раза меньше, чем в случае чистого стекла, а максимальная скорость на первой s-ветви меньше в 7–8 раз.

За первые 30 мин на чистом стекле глубина превращения составляет 0,35, а на парафине – только 0,09. Таким образом, на парафинированной поверхности реакция протекает в 4–8 раз медленнее.

В принципе можно было бы ожидать, что в случае идеально чистой парафинировой поверхности (содержащей только $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ группы) реакция вообще не будет идти. На самом деле реакция, хотя и медленно, но идет. Это можно объяснить следующими причинами:

1. Наличием микротрещин в пленке парафина, а также отслоений парафина от стекла, благодаря чему исходные газы получают доступ к поверхности стекла. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что в последующих опытах с использованием той же поверхности период индукции сокращается, а скорость реакции возрастает.

2. Наличием на поверхности пленки парафина различных кислородсодержащих групп ($-\text{CHO}$, $>\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и др.), образующихся за счет медленного окисления кислородом воздуха, которые не регистрируются методом ИК-спектроскопии. При наличии таких полярных групп поверхность парафина может содержать и адсорбированную воду.

Резкое уменьшение скорости на парафинированной поверхности указывает на определяющую роль поверхности реактора в зарож-

дении и последующем протекании реакции. Отсутствие реакции на парафинированной поверхности в течение первых 14 мин (по сравнению с $\tau_{\text{инд}} = 2$ мин на чистом стекле) можно рассматривать как непосредственное доказательство зарождения реакции на поверхности реактора и ее отсутствия в газовой фазе. Эти факты еще раз указывают на непосредственное участие стенки реактора в процессе образования зародышей карбамата и на гетерогенный характер этой реакции.

4. Влияние величины площади реакционной поверхности (273 К, 2-я серия опытов). При изучении влияния величины реакционной поверхности сравнивали результаты, полученные на поверхности реактора и в присутствии тонкостенных капилляров, которые создавали дополнительную поверхность. Изменение реакционного объема за счет набивки было незначительным и составляло $\approx 1,5$ %.

Предварительно экспериментально были сравнены активности поверхности самого реактора и набивки с одинаковой геометрической площадью. Для этого капилляры помещали в реактор, внутренняя поверхность которого была покрыта тонким слоем парафина. Операции термостатирования и термообработки проводили в присутствии CO_2 ($P = 10$ торр). Как следует из представленных выше результатов, в случае парафинированной поверхности период индукции длится 10–14 мин, т. е. в течение этого времени падение давления в системе будет обусловлено протеканием реакции только на капиллярах.

Было найдено, что на поверхности реактора реакция протекает быстрее, период индукции короче в 1,5 раза (2 и 3 мин соответственно). В случае набивки расход газов на первой s-ветви возрастает до 2 торр, а продолжительность этой ветви — до 4 мин. Вторая s-ветвь выражена гораздо слабее, чем в случае поверхности самого реактора. Таким образом, при небольших степенях превращения активность поверхности набивки в 1,5–2 раза ниже. Этот факт следует учитывать при анализе результатов. Причины более низкой активности набивки не выявлены. На активность поверхности, по-видимому, могут оказывать влияние форма поверхности, радиус кривизны, шероховатость, марка стекла, скорость отвода тепла реакции и предшествующих ей экзотаций (адсорбция, комплексообразование и др.) через стенки капилляров, скорость обратной реакции.

Особенностью опытов с большой поверхностью является то, что с увеличением площади поверхности соответственно увеличивается скорость снятия пересыщения по ходу реакции, в том числе на каждой s-ветви второго участка. Поэтому скорости реакции на

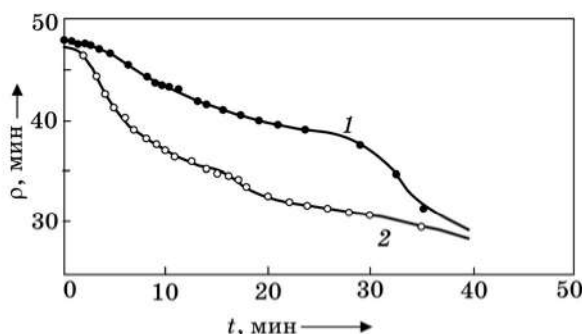


Рис. 7.8. Влияние величины площади реакционной поверхности при 273 К и $P_0 = 48$ торр (2-я серия опытов): 1 – кинетическая кривая при $S = S_0$; 2 – кривая изменения давления во времени на 1-й и 2-й s-ветвях 2-го участка при $S = 5S_0$ [70]

каждой s-ветви должны уменьшаться более резко, чем в случае $S = S_0$, когда пересыщение снимается медленнее. По этой же причине должна уменьшаться вероятность образования вторичных зародышей непосредственно на поверхности стекла. Кроме того, во сколько раз увеличивается поверхность, во столько раз должно уменьшаться влияние катализирующих и ингибирующих примесей в исходных газах, так как при одинаковом начальном давлении количество газа и примеси постоянны, а площадь реакционной поверхности разная. Наконец, если фактор шероховатости одинаков для набивки и поверхности самого реактора и одинаковы характер и параметры второго участка (в расчете на единицу площади поверхности), то, например, при $P_0 = 48$ торр переход к третьему участку может регистрироваться только при $S < 4S_0$. При $S \geq 4S_0$ будет регистрироваться только второй участок, так как в одном опыте весь запас газов будет исчерпан еще на втором участке.

Результаты, полученные на 5-кратной поверхности, иллюстрирует рис. 7.8. Количественные данные суммированы:

	$S = S_0$	$S = 5S_0$
Период индукции, сек	120	30
Первая s- ветвь:		
Расход газов, торр	1,2	12
Интервал изменения давления, торр	48–46,8	47,3–35
Продолжительность, мин	2,4	15
Максимальная скорость, торр/мин	1,0	2,2
Вторая s- ветвь:		
Расход газов, торр	2,0	5,0
Интервал изменения давления, торр	46,8–44,8	35–30
Продолжительность, мин	3,2	20

При 5-кратном увеличении площади поверхности продолжительность периода индукции сокращается в 4 раза (120 и 30 с соответственно), максимальная скорость на начальном участке кривых (при $P = 44\text{--}45$ торр) возрастает примерно в 4 раза. Максимальная скорость на первой s-ветви возрастает примерно в 2 раза.

Колебательный характер 2-го участка сохраняется и в случае большой площади поверхности, хотя количество малых s-ветвей на нем при этом уменьшается. Расход газов на 1-й s-ветви возрастает в 6–10 раз, а ее продолжительность – в 6 раз, т. е. при увеличении площади реакционной поверхности увеличивается расход газов на s-ветвях и их продолжительность.

Рост расхода газов на первой и последующих s-ветвях второго участка с увеличением площади поверхности – веское доказательство реальности малых s-ветвей и колебательного характера реакции на втором участке.

Важно отметить, что при увеличении площади реакционной поверхности s-ветви с расходом газов 1–2 торр не регистрируются. Это говорит о том, что при $S = S_0$ они не случайны.

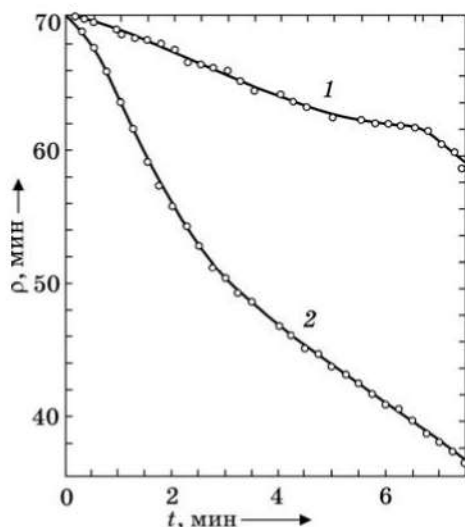
Параллельный ход кривых 1 и 2 в интервале $P = 30\text{--}25$ торр на рис. 7.8 является случайным и отражает только тот факт, что скорость на третьем участке при $S = S_0$ (послойный рост) и на 3-й s-ветви второго участка при $S = 5S_0$ (островковый рост) в этом интервале P близки.

С увеличением площади реакционной поверхности лучше проявляется характер изменений во время периода индукции и сразу после него. Результаты указывают на то, что во время периода индукции скорость реакции нарастает плавно, а не скачкообразно. Судя по данным для $S = 5S_0$, при $S = S_0$ расход газов во время периода индукции – меньше 0,2–0,3 торр.

Кроме того, хорошо проявляется характер и структура отдельных малых s-ветвей, благодаря чему становится возможным их количественный математический анализ.

При более высоких начальных давлениях (пересыщениях) пропорциональность между скоростью реакции на первом и втором участках и величиной поверхности при одинаковом P соблюдается лучше (рис. 7.9). Например, при $P_0 = 70$ торр и увеличении площади поверхности в 7 раз скорость в начале второго участка при одинаковом давлении возрастает в 6 раз. Начальный участок кинетической кривой, как видно из рис. 7.9, представляет собой хорошо выраженную S-образную ветвь с точкой перегиба при $P = 57$ торр (максимальная скорость – 6,5 торр/мин), после которой происходит постепенный переход к линейному отрезку ($P \approx 47\text{--}37$ торр,

Рис. 7.9. Влияние величины площади реакционной поверхности при 273 К и $P_0 = 70$ торр: 1 – кинетическая кривая при $S = S_0$; 2 – кривая изменения давления со временем на начальном отрезке 2-го участка, включающем 1-ю и часть 2-й s-ветви, при $S = 7S_0$ [70]



скорость – 3 торр/мин). Одно из возможных объяснений линейного отрезка – независимость поверхностных концентраций адсорбированных молекул реагентов от давления.

В случае 7-кратной поверхности реакция заканчивается фактически за 30 мин. За это время устанавливается давление $P = 15$ торр ($\alpha = 96\%$), а в реакторе без набивки через 30 мин $P \approx 35\text{--}37$ торр ($\alpha \approx 60\%$). Для достижения $P = 15$ торр в этом случае требуется более 200 мин, т. е. при $S = S_0$ быстрее наступает резкое замедление реакции. Например, при переходе от $P = 60$ торр к $P = 30$ торр скорость уменьшается в 9,5 раз, тогда как при $S = 7S_0$ – примерно в 3 раза. Изменения, очевидно, связаны с протеканием реакции на разных участках.

При сравнении скоростей при одинаковом P ниже 62 торр следует учитывать, что в случае $S = 7S_0$ реакция протекает в области 2-го участка (островковый рост), а в случае $S = S_0$ – в области 3-го участка (послойный рост).

Таким образом, изменение отношения величины площади реакционной поверхности к объему газовой фазы приводит к примерно пропорциональному изменению скорости процесса. Этот факт – прямое доказательство непосредственного участия стенки реактора в процессе образования карбамата.

5. Влияние объема газовой фазы. Опыты по изучению влияния объема газовой фазы на характер кинетических кривых проводили с газами 2-й и 3-й серий. Общий объем газовой смеси изменяли от 1100 до 4350 см³, т. е. увеличивали в 4 раза. Объем охлажденной

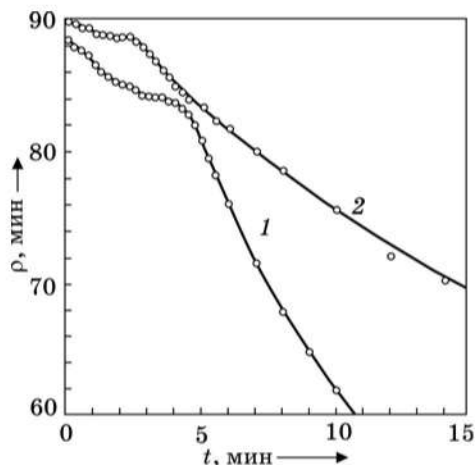


Рис. 7.10. Кинетические кривые при различных объемах газовой фазы (273 К; $P_0 = 88-90$ торр; $S = S_0$; 3-я серия опытов, без термообработки реактора): 1 — $V = 1100 \text{ см}^3$; 2 — $V = 4350 \text{ см}^3$ [70]

части газовой смеси и площадь реакционной поверхности оставались постоянными. Результаты приведены на рис. 7.10.

Большой объем выполняет роль буфера. Давление газовой смеси и пересыщение уменьшаются по ходу реакции значительно медленнее, чем в случае малого объема, вследствие чего должна возрастать вероятность образования вторичных зародышей непосредственно на стекле и скорость их роста. Одновременно с увеличением объема газовой смеси в 4 раза возрастает и количество примесей, содержащихся в исходных газах. Кроме того, опыты с большим объемом паровой фазы позволяют проверить влияние толщины слоя продукта на кинетику реакции, так как среднюю толщину пленки продукта в одном опыте можно увеличить в 4 раза.

Сложный характер кинетических кривых сохраняется и при большом объеме паровой фазы. Второй участок при этом упрощается: вместо двух небольших s-ветвей регистрируется фактически одна, после которой происходит резкий переход к третьему участку. Продолжительность второго участка (2,3 мин) несколько сокращается по сравнению с малым объемом (3,5 мин). Одинаковый в обоих случаях расход газов на втором участке (соответственно 4 и $1 \times 4 = 4$ торр) указывает на то, что в случае большого объема две небольшие s-ветви сливаются в одну. Скорости реакции на третьем участке при $P = 78$ торр примерно равны (4,8 торр/мин — при малом объеме и $1,3 \times 4 = 5,2$ торр/мин — при большом объеме).

Таким образом, при увеличении объема паровой фазы в 4 раза основные параметры второго и третьего участков в пределах воспроизводимости остаются почти неизменными.

Полученные результаты подтверждают вывод о том, что реакция протекает не в объеме, а на поверхности реактора.

6. Влияние продукта реакции. Описанные ниже опыты были проведены с целью получения кинетических кривых при различных P_0 в присутствии с самого начала на поверхности реактора конечного продукта и изучения влияния толщины слоя продукта. Опыты проводили при 273 К с газами третьей серии. Первоначально получали осадок карбамата при 273 К и $P_0 = 60$ торр. Средняя толщина слоя продукта была постоянной и составляла примерно 3000 монослоев. Затем в объем перепускного сосуда с учетом коэффициента перепуска отбирали необходимое количество газовой стехиометрической смеси и вводили ее в термостатированный реактор, содержащий осадок продукта и приблизительно 17 торр непрореагировавшей газовой смеси над ним. Свежую смесь вводили, когда скорость первоначальной реакции становилась очень малой (0,04 торр/мин). Спустя 5 сек, изолировали перепускной сосуд и наблюдали за ходом реакции в присутствии осадка продукта. Начальные давления газовых смесей были равны 30, 48 и 60 торр. Полученные результаты представлены на рис 7.11, а и 7.11, б и суммированы в табл. 7.2.

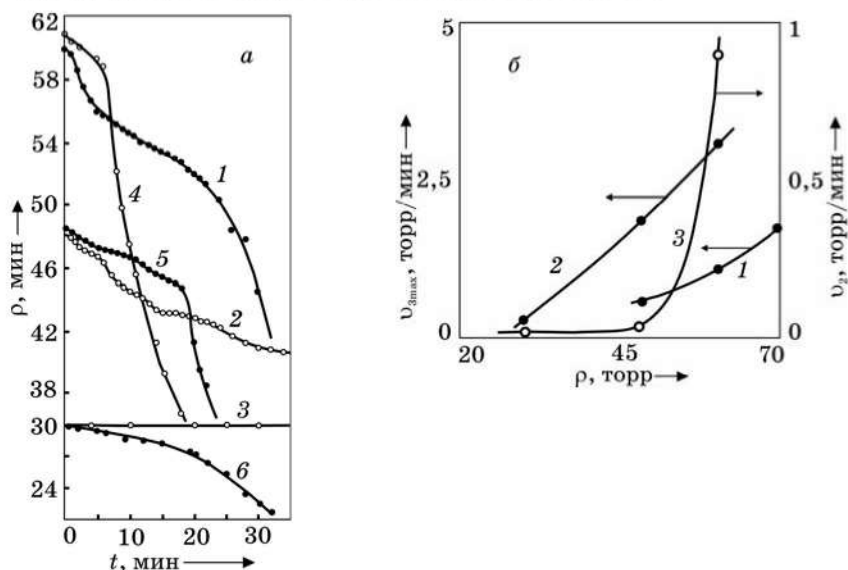


Рис. 7.11. Кинетические кривые реакции при различных начальных давлениях температуре 273 К: а – при вводе газовой смеси в чистый реактор (1 – $P_0 = 60$; 2 – $P_0 = 48$; 3 – $P_0 = 30$ торр) и в реактор с осадком карбамата (4 – $P_0 = 60$; 5 – $P_0 = 48$; 6 – $P_0 = 30$ торр); б – зависимость средней скорости v_2 на 2-м участке и максимальной скорости $v_{3\max}$ в точке перегиба 3-го участка от давления газовых смесей P : 1 – чистый реактор; 2, 3 – реактор с осадком карбамата [70]

Таблица 7.2

**Параметры участков кинетических кривых при вводе газов
в чистый сосуд и в сосуд с осадком при 273 К [70]**

Начальное давление, торр	30		48		60	
	без осадка	с осад- ком	без осадка	с осад- ком	без осадка	с осад- ком
Период индукции, сек	>21 ч	отсут- ствует	90±36	отсут- ствует	40±22	отсут- ствует
Расход газов на вто- ром (или на началь- ном) участке, торр	—	(0,7– 1,4)	10,2± 1,5	(3–3,5)	8,2± 0,5	(1–2)
Продолжительность второго (или началь- ного) участка, мин	—	(12–20)	54±20	(16–18)	22±7,5	(3–7)
Расход газов от нача- ла третьего участка до точки перегиба, торр	—	2,2–2,8	3–6	2,8–3,5	4,5–7	4–5
Время от начала третьего участка до точки перегиба, мин	—	11–13	9,5	2–5	7–9	2,5–5
Максимальная ско- рость (и давление, торр) в точке пере- гиба третьего участка, торр/мин	—	0,28± 0,07 (P=26– 27)	0,6± 0,3 (P=32– 35)	1,9± 0,8 (P=41– 42)	1,2± 0,4 (P=45– 47)	3,1±1 (P=53– 56)

Отличительные особенности полученных кривых – отсутствие периода индукции и изменение характера начального отрезка. Если на чистой стеклянной поверхности скорость реакции после периода индукции сначала возрастает, а затем уменьшается (первая небольшая s-ветвь), то здесь скорость реакции на начальном отрезке кривых, наоборот, непрерывно убывает (рис. 7.12, кривая 2, которая наиболее наглядно показывает характер изменения давления со временем на начальном отрезке). Расход газов на отрезке составляет в среднем 2,0 и 1,5 торр соответственно при $P_0 = 48$ и $P_0 = 60$ торр, а продолжительность отрезка – 8 и 4,5 мин

(рис. 7.11). Таким образом, вопреки ожиданиям, что в присутствии сплошной пленки на поверхности реактора кинетические кривые будут простыми (с максимальной начальной скоростью и непрерывным ее уменьшением по ходу реакции), на самом деле и при вводе газовых смесей в реактор с осадком продукта регистрируются кривые с относительно сложным начальным участком.

Как и в случае чистого стекла, основной (третий) участок регистрируется в виде большой s-образной ветви. Для достижения максимальной скорости на этом участке также требуются некоторое время и расход газов, хотя и значительно меньшие (табл. 7.2). Основному участку предшествует одна небольшая ступень ($P_0 = 60$ торр) или одна ступень и одна малая s-ветвь ($P_0 = 48$ торр). При малом пересыщении ($P_0 = 30$ торр) – похожая картина (рис. 7.11, кривая 6 и рис. 7.13).

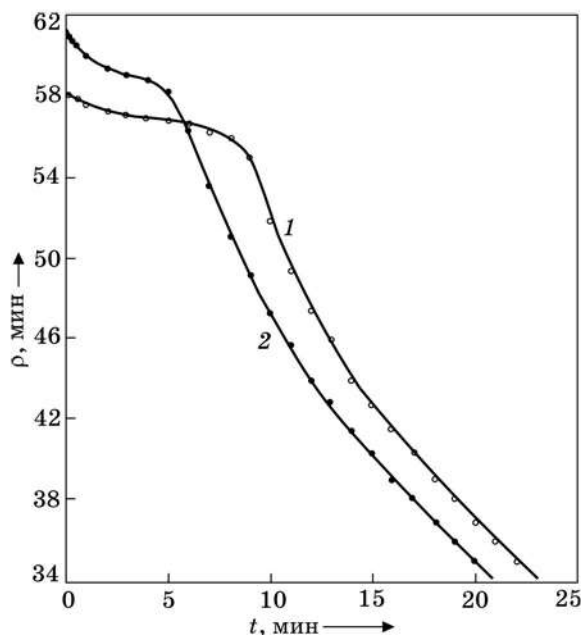


Рис. 7.12. Кинетические кривые ($T = 273$ К) после ввода новой порции газовой смеси в реактор с осадком: 1 – при остаточном давлении непрореагировавшей (предыдущей) газовой смеси 17–18 торр; 2 – то же при 40–45 торр [70]

Скорость реакции на основном участке нарастает намного быстрее, чем в случае чистого реактора. Отчасти это может быть связано с тем, что участок начинается при более высоких давлениях.

Подобные результаты получаются и при дополнительном вводе газовой смеси в реактор в момент максимальной скорости, т. е. в точке перегиба на третьем участке, когда $P = 40\text{--}45$ торр (рис. 7.12). Начальное давление после ввода дополнительной порции газов здесь также было равно $58\text{--}61$ торр. Кривая 1 получена при вводе новой порции газов в реактор вблизи равновесия, кривая 2 – в момент максимальной скорости на третьем участке. При добавке газов в области точки перегиба на третьем участке (кривая 2) максимальная скорость достигается в 1,5 раза быстрее, чем при добавке вблизи равновесия (кривая 1). Из сравнения скоростей реакции до и после ввода новой порции газов в реактор следует, что вмешательство в ход реакции при добавке газов вблизи равновесия сразу же увеличивает скорость реакции в несколько раз, а при добавке в области точки перегиба – сначала уменьшает. После точки перегиба обе кинетические кривые идут практически параллельно друг другу. Значения максимальных скоростей примерно одинаковы.

Необходимо отметить, что наблюдается некоторая аналогия между изменениями на кинетических кривых в опытах с чистым сосудом и сосудом с осадком (рис. 7.11, кривые 2 и 5) и в опытах с термообработкой и без термообработки (рис. 7.6, кривые 6 и 5). Подобные изменения происходят также после отжига осадка (рис. 7.15, кривые 1 и 2) и при переходе от третьей к первой серии опытов (рис. 7.4, кривые 3 и 1). Во всех этих случаях ($P_0 = 48$ торр) в несколько раз сокращается продолжительность второго участка (одновременно упрощается его характер) и значительно резче происходит переход к третьему участку. Наиболее вероятная причина таких изменений – переход осадка в более равновесное состояние.

Как видно из рис. 7.11, сразу после периода индукции, в частности на первых s-ветвях второго участка, скорость реакции в несколько раз (в 2–2,5 раза при $P_0 = 48$ торр и в 3–4 раза при $P_0 = 60$ торр) выше в случае чистого сосуда, чем сосуда с осадком. Значительно более медленное протекание реакции в целом в чистом сосуде обусловлено в первую очередь медленностью тех процессов и стадий (коалесценция II, т. е. слияние крупных островков; заполнение каналов, пустот и дыр; и другие, более тонкие процессы), которые имеют место в промежутке между 1–3 s-ветвями второго участка (в зависимости от P_0) и точкой перегиба на 3-м участке, и большим расходом газов при этом.

Из приведенных на рис. 7.11 и 7.12 и в табл. 7.2 результатов следует, что период индукции непосредственно связан со стадией зародышеобразования, так как при вводе смеси газов в сосуд с осадком при всех изученных давлениях, в том числе и при $P_0 = 30$ торр, реакция начинается сразу, т. е. без периода индукции, тогда как в чистом сосуде при $P_0 = 30$ торр реакция не идет в течение 21 ч. Следовательно, осадок карбамата обладает автокаталитическим действием (исчезают, в частности, стадии образования зародышей фазы конечного продукта, островкового их роста и слияния).

Ускоряющее действие осадка продукта видно из следующих примеров. Для достижения одинаковой глубины реакции в случае чистого сосуда требуется гораздо больше времени, чем в случае сосуда с осадком. Например, при $P_0 = 48$ торр $\alpha = 50\%$ достигается за 70 и 30 мин соответственно. При наличии осадка в реакторе максимальная скорость реакции на основном (третьем) участке наблюдается при более высоких давлениях и возрастает в 3 раза по сравнению с первоначально чистым сосудом (табл. 7.2).

С ростом начального пересыщения $[(P_0/P_{\text{дисс}})^3 - 1]$ процесс образования карбамата ускоряется и в чистом сосуде, и в сосуде с осадком. Для сосуда с осадком ускоряющее влияние пересыщения видно из следующих примеров. Восьмикратное увеличение начального пересыщения при переходе от $P_0 = 30$ торр к $P_0 = 60$ торр приводит к примерно 10-кратному росту максимальной скорости, а для достижения $\alpha = 50\%$ требуется в 2,5 раза меньше времени (около 50 и 20 мин соответственно), хотя убыль давления при этом составляет 8,7 и 24 торр (рис. 7.11–7.13, табл. 7.2). Средняя скорость на начальном медленном участке, который близок к линейному, при переходе от 30 к 60 торр возрастает в 4–5 раз, а продолжительность участка сокращается. Влияние давления газов на реакцию в чистом сосуде рассматривается ниже.

Вернемся к рассмотрению начального отрезка кинетических кривых, на котором наблюдается падение скорости. Продолжительность этого отрезка уменьшается с увеличением P_0 .

Предварительно отметим следующее. Судя по результатам опытов с отжигом осадка (рис. 7.15, б), образующийся в случае чистого стекла при $P_0 = 48$ торр осадок не является термодинамически стабильной монокристаллической пленкой. Кроме кристаллических зерен, осадок содержит аморфные включения и другие термодинамически неравновесные структуры и состояния. Удар теплого газового потока о поверхность неравновесного осадка при вводе в реактор новой порции газовой смеси может инициировать кристаллизацию аморфных включений и другие переходы

ды в более стабильные состояния, в результате чего временно будет разрушена та структура поверхности, которая способствует быстрому начальному росту осадка. При этом, в частности, могут возникать трещины, нарушаться когерентность на границах зерен и сплошность пленки, разрушаться приповерхностный неравновесный слой, уменьшаться шероховатость поверхности раздела (имеется в виду кинетическая шероховатость) и площадь поверхности осадка, возрастать плотность пленки, в отдельных местах пленка может отслаиваться от стекла. Для восстановления структуры поверхности, способствующей быстрому послойному росту осадка, требуется некоторое время и расход некоторого количества газов.

Таким образом, существование “медленного” начального отрезка на кинетических кривых при проведении реакции в присутствии осадка продукта на поверхности реактора можно объяснить следующими причинами:

1. Нарушением когерентности на границах зерен и сплошного характера пленки при ударе газовой смеси, имеющей комнатную температуру, о поверхность слоя продукта.

2. Разрушением при ударе тепловой газовой смесью поверхностного неравновесного слоя и резким снижением кинетической шероховатости поверхности раздела.

3. Кооперативным характером химического превращения, требующем предварительного образования на поверхности продукта многослойного покрытия (с цепочечной структурой) из адсорбированных молекул NH_3 и CO_2 , которые должны быть прочно связаны друг с другом в цепочках и определенным образом ориентированы (как это имеет место и в замороженных твердых смесях при низких температурах). Автокаталитическая активность кристаллического продукта, по-видимому, намного выше, чем аморфного. Поверхностные дефекты и их скопления можно рассматривать как активные центры, на которых могут образовываться промежуточные ионные частицы (типа NH_2^- , H_2NCO_2^- и др.), дающие начало ионно-энергетическим цепям с тепловым разветвлением.

4. Прекращением роста наличных (растущих) зерен в результате вмешательства в ход реакции и образованием новых зерен поверх предыдущих, в том числе и могущих образоваться за счет кристаллизации аморфной части осадка, если таковая действительно происходит при ударе газовой смесью. Образование новых зерен может оказаться необходимым, если наличие слоя примесей (загрязнений) не позволяет верхним слоям осадка расти когерентно с нижними слоями или если верхняя граница нижнего

зерна представляет собой плотно упакованную гладкую кристаллическую плоскость со структурой, близкой к идеальной [84].

5. Тормозящим влиянием примесей, вводимых с новой порцией газовой смеси. Примесь сразу же адсорбируется на растущих гранях и препятствует их росту. Особенно эффективна адсорбция примесей на активных точках роста – в изломах ступеней. Как уже отмечалось, даже при теплотах адсорбции всего около 5 ккал/моль примесь в количестве 10^{-3} мольных % в состоянии сократить заметную долю изломов и снизить скорость роста на порядок [84]. Со временем примесь из газов постепенно поглощается продуктом (“замуровывается” растущими трехмерными зародышами новых слоев), а после того, как ее содержание снизится до определенного значения, начинается ускорение реакции (начало основного участка).

Мы полагаем, что именно тормозящее влияние примесей – основная причина существования начального “медленного” участка, на котором наблюдается падение скорости. Это предположение согласуется с тем фактом, что с ростом P_0 растет расход газов от начала основного участка до точки перегиба на нем (табл. 7.2). Одновременно – это важная причина сохранения S-образного характера основного участка и при проведении реакции в реакторе с осадком.

Согласно [84], другой механизм торможения, характерный для крупных молекул примеси (в нашем случае это могут быть молекулы $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, циклические димеры карбаминовой кислоты, полимеры аммиака и др.), состоит в том, что такие молекулы являются локальными стопорами для ступеней; ступень в процессе роста должна “просачиваться сквозь частокол” таких стопоров (так называемый “частокол Каберы”). Если же расстояние между стопорами – примесными частицами – станет меньше двумерного зародыша, то просачивание станет невозможным и рост прекратится.

При значительном количестве примеси адсорбирующейся на гранях кристалла примеси она покрывает их “эпитаксиальным”, частично упорядоченным “панцирем”, препятствующем росту. Чтобы грань росла, панцирь должен либо разрушаться растущими ступенями, либо захватываться кристаллом, либо не успевать образовываться. В последнем случае надо, чтобы отложение слоев продукта происходило настолько часто, чтобы за промежутки между прохождением ступеней примесный панцирь не возникал. Следовательно, грань не только не будет расти при пересыщениях, меньших некоторого критического, но и скорость ее роста не может быть меньше критической.

Если панцирь образовался, то перемещение элементарных ступеней и, следовательно, отложение новых элементарных слоев становится невозможным. Однако высокие ступени, получающиеся путем слияния полимолекулярных слоев, перемещаться могут: термодинамический выигрыш от отложения толстого слоя будет достаточным даже для того чтобы скомпенсировать дополнительную энергию для замуровывания "панциря" внутри кристалла. По-видимому, именно так можно объяснить в нашем случае при небольших P_0 (в частности, при $P_0 = 48$ торр) небольшие s-ветви на третьем участке с расходом газов около 2 торр, что соответствует отложению примерно 140 монослоев.

Колебания скорости роста бездислокационных кристаллов и их зависимость от пересыщения в [84] объясняются следующим образом. Пусть имеем бездислокационную грань, на которой новые слои возникают в виде двумерных зародышей. Вновь образовавшаяся поверхность чистая, примесный панцирь на ней еще не образовался. Пусть время, нужное для такого загрязнения, больше времени образования зародыша следующего слоя. Тогда такой зародыш успеет возникнуть, его поверхность снова будет чистой и т. д. — рост будет продолжаться. Если же пересыщение мало, а панцирь образуется достаточно быстро, то зародыш следующего слоя не успеет образоваться за то короткое время, пока поверхность остается чистой, и рост прекратится. Возобновится он только после того, как поверхность панциря (или в его отверстиях) появится новый, уже трехмерный зародыш, "замуровывающий" примесь. Как подчеркивает автор, если нарисованная картина верна, то макроскопические флуктуации скоростей роста отражают конкуренцию между элементарными процессами зарождения и образования новых слоев продукта и эпитаксиального слоя примеси. Отметим, что из этих представлений следует, что колебания скорости роста должны сильнее проявляться при малых начальных давлениях (пересыщениях), что и наблюдается в действительности.

Анализ начальных отрезков кинетических кривых при вводе газовых смесей в реактор с осадком позволяет сделать еще два важных вывода: реакция не идет в газовой фазе; нормальный рост пленки, если и имеет место, то с очень малой скоростью, например, при $P_0 = 48$ торр эта скорость меньше 0,1 торр/мин.

7. Толщина слоя осадка. Для выяснения влияния толщины слоя осадка на скорость процесса была проведена специальная серия опытов при 273 К. Продукт получали в одинаковых условиях ($P_0 = 60$ торр). Толщину слоя осадка увеличивали путем последовательного ввода дополнительной порции газов в реактор с осад-

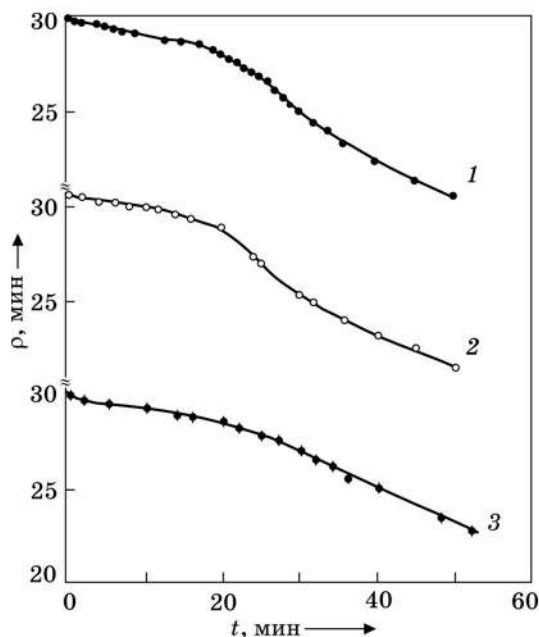


Рис. 7.13. Кинетические кривые, полученные при 273 К в присутствии осадка разной средней толщины h : 1 – первый ввод газов, $h \approx 2970$ монослоев; 2 – второй ввод, $h \approx 3860$ монослоев; 3 – третий ввод, $h \approx 4760$ монослоев [70]

ком и непрореагировавшей газовой смесью над ним (давление перед вводом – около 17 торр), когда скорость процесса была близка к нулю ($\approx 0,04$ торр/мин).

Кинетические кривые, полученные при последовательном трех-разовом вводе одинаковой порции газовой смеси, приведены на рис. 7.13.

Видно, что толщина слоя осадка не оказывает существенного влияния на характер кривых и скорость процесса. Для всех трех случаев время достижения максимальной скорости лежит в интервале от 21 до 26 мин, а убыль давления при этом составляет 3–4,5 торр.

Максимальная скорость реакции изменяется незначительно – от 0,33 до 0,2 торр/мин. К такому же выводу можно прийти,

сравнивая скорости реакции при одинаковом давлении (25 торр) и различной толщине осадка.

Толщина осадка, монослоев	2200	3700	6000
Скорость реакции, торр/мин	0,3	0,24	0,28

Трехкратное утолщение слоя осадка не приводит к заметному изменению скорости реакции при одинаковом давлении. В одном из опытов средняя толщина слоя осадка была доведена до 8300 монослоев. Скорость реакции при $P = 25$ торр оказалась равной 0,4 торр/мин (воспроизводимость значений скоростей здесь невысокая).

Таким образом, при 273 К и 4-кратном увеличении средней толщины слоя осадка скорость реакции при одинаковом давлении газовой смеси если и изменяется, то незначительно.

Следует отметить, что при больших толщинах осадка и высоких скоростях реакции результаты могут быть иными. Из-за низкого значения коэффициента теплопроводности карбамата может ухудшаться теплообмен между термостатируемой стеклянной стенкой реактора и верхними слоями осадка. При этом могут возникать большие локальные разогревы на поверхности раздела твердый карбамат – пар, что приведет к замедлению процесса, так как скорость данной реакции, как будет видно из дальнейшего, растет с понижением температуры подложки. Влияние температуры аналогично ее влиянию на реакционную способность при низких температурах донорно-акцепторных систем с сильным кооперативным взаимодействием реагентов (разд. 6; рис. 6.46).

8. Результаты опытов при 195 К. Предварительно отметим, что при 195 К даже при небольших P_0 пересыщения огромны. Например, при $P_0 = 15$ торр пересыщение составляет около 10^{12} (при 195 К $P_{\text{дисс}}$ карбамата $\approx 0,0015$ торр), тогда как в наших опытах при 273 К оно не превышает 365. Поэтому можно ожидать, что при 195 К даже при небольших P_0 имеет место не частичная, а полная конденсация, т. е. осадок образуется сразу на всей поверхности. С другой стороны, при 195 К должна уменьшаться площадь зон захвата, затрудняться поверхностная диффузия, коалесценция, перекристаллизация и изменение ориентации первичных островков, кристаллизация аморфных областей. Может возрасти тормозящее влияние примесей, так как затрудняется процесс их сегрегации на границах зерен, а также усиливается “захват” твердым продуктом отдельных молекул газов и комплексов. Осадок, видимо, должен быть более мелкодисперсным, чем в опытах при 273 К.

В отличие от опытов при 273 К, после опытов при 195 К осадок визуально не виден, даже если прореагировало около 40 торр газовой смеси. Стенки реактора остаются прозрачными, заметен только слабый светло-зеленый оттенок. Согласно ИКС-данным

[86], карбамат аммония, полученный из газов при 248 К, является кристаллическим, а при 195 К – стеклообразным или же содержится в значительных количествах промежуточные соединения – возможно, карбаминовою кислоту.

В опытах при 195 К толщину слоя осадка также увеличивали путем неоднократного ввода дополнительных порций газовой смеси в реактор (без предварительного удаления паровой фазы над продуктом).

Результаты опытов при 195 К представлены на рис. 7.14 и сводятся к следующему:

1. Кинетические кривые в случае чистого стекла и реактора с осадком имеют одинаковую форму и начинаются с максимальной

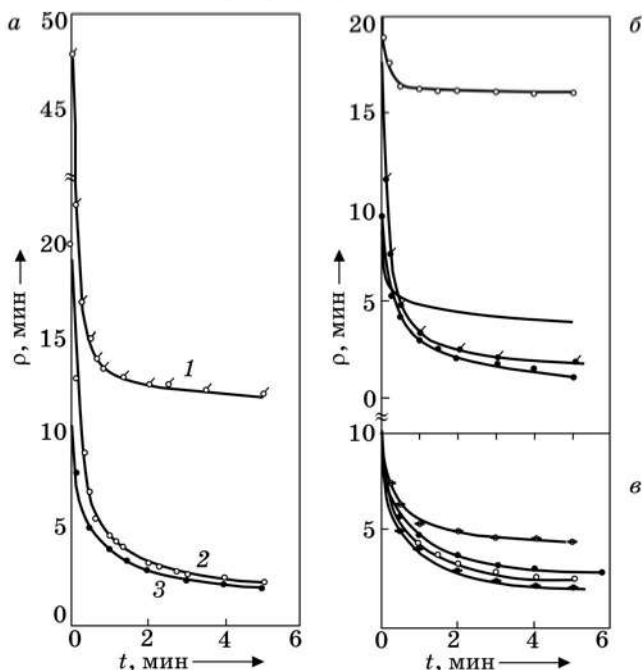


Рис. 7.14. Кинетические кривые: а – в случае чистого реактора при 195 К и различных начальных давлениях стехиометрических газовых смесей; б – влияние слоя осадка и его толщины на ход кинетических кривых при 195 К: 1 – $\delta P \approx 70$; 2 – $\delta P = 36$ торр; 3 – $\delta P = 0$; 4 – $\delta P = 0$; в – кинетические кривые ($T = 195$ К, $P_0 = 10$ торр) при последовательном увеличении толщины слоя осадка: 1 – $\delta P = 0$ (чистое стекло); 2 – $\delta P = 8$ ($h \approx 660$ монослоев); 3 – $\delta P = 16$; 4 – $\delta P \approx 29$ торр [70]. δP – количество предварительно осажденной газовой смеси, торр

скорости. Возможные (кроме методической) причины отсутствия периода индукции и других стадий, предшествующих быстрой реакции: резкий рост коэффициента прилипания вплоть до 1, среднего времени жизни молекул и комплексов в адсорбированном состоянии, поверхностной концентрации адсорбированных молекул и комплексов (возможно, с образованием многослойного покрытия стеклянной поверхности, особенно при давлениях газовых смесей в несколько десятков торр) и плотности зародышей.

2. Особенностью кривых является то, что они состоят из двух участков: быстрого и очень медленного. Резкое замедление реакции наблюдается уже через 1–3 мин после ввода газов в реактор (рис. 7.14, а). Например, при $P_0 = 48$ торр (чистый реактор) за первые 2 мин реагирует около 34 торр смеси, а за последующие 260 минут – лишь 6 торр (средняя скорость – $\approx 0,02$ торр/мин). При одинаковом давлении (12 торр) скорость реакции на медленном участке ($P_0 = 48$ торр) в 550 раз меньше, чем на быстром ($P_0 = 20$ торр). Чем больше P_0 , тем раньше и при большем давлении происходит переход к медленному участку.

Начальная скорость при $P_0 = 48$ торр примерно в 200 раз превышает значение максимальной скорости в точке перегиба на третьем участке при 273 К и таком же P_0 (табл. 7.1 и 7.2; рис. 7.1 и 7.14, а).

Быстрая реакция должна сопровождаться значительным разогревом осадка. Вопрос о двойственном влиянии температуры на скорости реакций в твердых донорно-акцепторных смесях с сильным кооперативным взаимодействием реагентов уже был рассмотрен в разд. 6.

3. Как и при 273 К (рис. 7.11, начальные участки кривых 1, 2 и 4, 5), скорость реакции на чистом стекле выше, чем в реакторе с осадком (рис. 7.14, б). Однако в отличие от опытов при 273 К, при 195 К кривые не пересекаются, т. е. осадок не вызывает ускорения процесса. Как видно из рис. 7.14, б, характер кривых одинаков при вводе газовой смеси в чистый реактор и в реактор с осадком. Колебания скорости отсутствуют, регистрируются плавные кривые. При вбрасывании новой порции газовой смеси в реактор с осадком не происходит тех неожиданных изменений, которые наблюдаются в опытах при 273 К. Все эти факты указывают на то, что при 273 К структура осадка и его приповерхностного слоя существенным образом изменяется по ходу реакции (с утолщением пленки до достижения ею определенного критического значения), а при 195 К она остается прак-

тически неизменной (“замороженной”), в частности, из-за очень низкой подвижности адчастиц. Как будет видно из дальнейшего, осадок при 195 К может представлять собой аморфную смесь карбамата и промежуточных соединений и частиц, которая может быть следствием интенсивного зародышеобразования и низкой подвижности адчастиц.

4. При 195 К реакция не доходит до конца, т. е. равновесие не достигается, причем чем больше начальное давление смеси, тем выше остаточное давление на медленном участке (рис. 7.14, а). В разных опытах при $P_0 = 48$ торр давление при переходе к медленному участку составляет от 14,5 до 11 торр, при $P_0 = 20$ торр — от 5 до 2 торр, при $P_0 = 10$ торр — от 3 до 0,5 торр (воспроизводимость разных серий опытов здесь невысокая). Обращает на себя внимание, что верхние значения давлений на медленном участке, когда реакция идет очень медленно, близки к 33 % от начального давления. Это может указывать на то, что на быстром участке в качестве основного продукта образуется не карбамат аммония, а промежуточная карбаминовая кислота. Газовая фаза обогащается при этом аммиаком. Очевидно, комплексы и карбаминовая кислота образуются значительно легче, чем карбамат аммония. Образование карбамата как ионного соединения должно сильно облегчаться при наличии его ионной решетки, а для проявления ионных связей необходимы достаточно крупные критические группировки, содержащие сотни молекул.

Давление паров NH_3 и CO_2 над твердой карбаминовой кислотой при 195 К может быть близко к нулю. Обратные реакции — реакции разложения — не должны заметно влиять на ход процесса осаждения при 195 К из-за их пренебрежимо малых скоростей, если выделяющееся при реакции и в других экзостадиях тепло быстро отводится через подложку, в том числе и через газовую фазу. Таким образом, быстрое протекание реакции можно объяснить быстрым образованием в основном карбаминовой кислоты (и/или комплексов), а резкое замедление и последующее очень медленное протекание процесса — изменением первоначального состава газовой смеси, переходом к диффузионному режиму и дальнейшим медленным образованием карбамата (в том числе, по-видимому, и в объеме микропористого осадка). Доля карбамата, образующегося на быстром участке, видимо, возрастает с уменьшением P_0 , когда реакция идет медленнее. При $P_0 = 48$ торр

осадок может содержать около 75 % карбаминовой кислоты и только около 25 % (по CO_2) карбамата.

Заслуживает также внимания альтернативный вариант, что с самого начала образуется в основном карбамат аммония, который захватывает молекулы аммиака, а остаточный газ обогащен молекулами CO_2 . В этом случае при $P_0 = 48$ торр на каждую молекулу карбамата должно захватываться две молекулы NH_3 , а при $P_0 = 10$ торр — одна молекула NH_3 .

Наиболее правдоподобное объяснение: при 195 К осадок представляет собой сильно аморфизированную смесь карбамата, карбаминовой кислоты, комплексов 1 : 1 и 2 : 1, отдельных молекул NH_3 и их кластеров. Комплексы и кластеры молекул NH_3 частично могут образовываться уже в паровой фазе вблизи границы раздела осадок — пар.

Возможно также значительное влияние тормозящих примесей и других факторов, приобретающих важное значение при низких температурах.

5. При вводе новой порции газовой смеси в сосуд с осадком без удаления остатков предыдущей смеси реакция с самого начала идет медленнее, резче и при большем давлении замедляется (рис. 7.14, б, в). Все эти изменения усиливаются при неоднократном последовательном вводе новых порций газов и их можно объяснить изменением состава паровой фазы.

6. Если же перед вводом новой порции газовой смеси в сосуд с осадком удалить остатки предыдущей смеси, то резкого замедления процесса не наблюдается. В этом случае кинетические кривые при вводе газов в сосуд с осадком и в чистый сосуд практически не различаются. Толщина слоя осадка не оказывает влияния на скорость процесса. Отметим, что при удалении остатков предыдущей смеси изменения, по-видимому, могут происходить и в осадке, особенно в его приповерхностном слое. Не исключено также, что быстрое изменение структуры приповерхностного слоя может вызывать и удар газовой смеси, имеющей комнатную температуру (на 100° выше температуры осадка и подложки), о поверхность осадка при быстром вбрасывании новой порции газов в сосуд с осадком.

9. Влияние отжига осадка. Для проверки влияния структуры осадка на кинетику процесса были проведены опыты, в которых полученный при 195 К и 273 К продукт отжигали при более высоких температурах (рис. 7.15, а, б). При отжиге в первую очередь должна уменьшаться доля аморфной фазы в осадке, увеличиваться размер зерен, релаксировать макро- и микронапряжения.

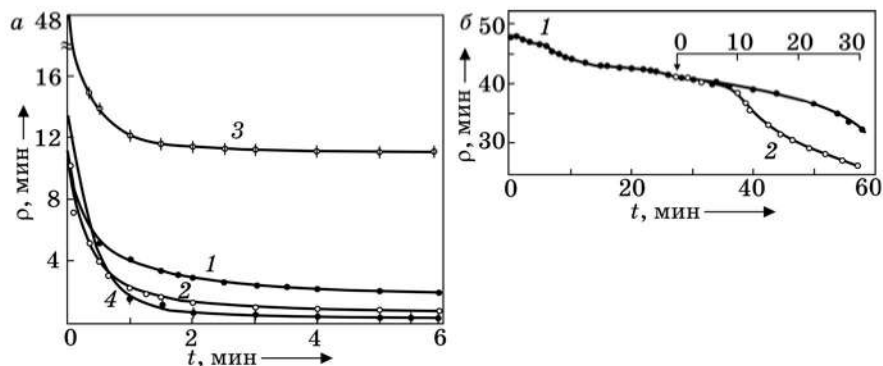


Рис. 7.15. Кинетические кривые осаждения: *a* – при 195 K на чистом стекле (кривая 1) и на пленке отожженного при 293 K продукта (кривая 2) при одинаковом $P_0 = 10$ торр; на чистом стекле (кривая 3) и на слое ($\delta P \approx 35$ торр) отожженного при 263 K продукта (кривая 4) при $P_0 = 48$ и 13 торр [70]; *б* – при 273 K : 1 – на чистом стекле; 2 – на слое отожженного при 293 K продукта (стрелкой отмечено начало термостатирования после отжига) [70]

Согласно “фазовому” правилу ступеней Оствальда [81], система переходит из наименее стабильного фазового состояния в конечное стабильное через ряд промежуточных состояний со все возрастающей стабильностью. Если же имеют место не фазовые, а макро- или субструктурные переходы, происходящие без изменений кристаллических решеток, то говорят о “внутрифазовом правиле ступеней” [82].

Осадок, полученный при 195 K , отжигали при комнатной температуре в течение 15 мин. При этом часть продукта разлагалась, что фиксировали по возрастанию давления. Через 6–8 мин после снятия сосуда Дьюара с охлаждающей смесью (сухой лед в ацетоне) становились заметными кристаллы продукта на стенке реактора в виде отдельных точек.

После отжига паровую фазу откачивали в течение 30 с, а затем реактор снова охлаждали до 195 K и выдерживали систему при этой температуре в течение 10 мин. Давление над отожженным продуктом было равно 0. После этого в реактор с осадком вводили новую порцию газов. При одинаковом начальном давлении $P_0 = 10$ торр скорость реакции на отожженном продукте ($h \approx 800$ монослоев) выше, чем на чистом стекле. За первую минуту в чистом реакторе убыль давления $P = 6$ торр, а в реакторе с отожженным продуктом – 8 торр (рис. 7.15, *a*, кривые 1 и 2).

На рисунке 7.15, *а* представлены еще две кинетические кривые. Кривая 3 получена в опыте на чистом стекле при начальном давлении $P_0 = 48$ торр, кривая 4 — после отжига полученного осадка. Конечное давление газовой смеси над осадком перед отжигом составляло 8,3 торр (время наблюдения 240 мин). Отжиг проводили при 263 К в течение 15 мин. За это время давление возросло до 13 торр (табличное значение равновесного давления над карбаматом при 263 К $P_{\text{дисс}} = 4,8$ торр). Отметим, что при отжиге при 263 К должны исчезать промежуточные соединения (карбаминовая кислота и комплексы) и должно устанавливаться равновесие между паровой и твердой фазами. Кроме того, в данном случае после отжига около 35 торр смеси может находиться в кристаллическом состоянии, т. е. содержание кристаллической фазы продукта велико.

Момент погружения реактора в термостат со смесью сухого льда с ацетоном ($T = 195$ К) считали началом реакции после отжига. Хотя в этом случае для кратковременного начального участка кривой характерна неизотермичность, за 14 мин давление падает практически до 0, т. е. очевидно ускоряющее влияние отжига осадка на скорость процесса. За первую минуту давление уменьшается на 11,5 торр.

Для сравнения укажем, что в случае $P_0 = 48$ торр реакция при давлениях около 13 торр вообще практически не идет (рис. 7.14, *а*; кривая 1). В чистом сосуде при $P_0 = 10$ торр (что близко к $P = 13$ торр) за первую минуту реагирует около 6 торр смеси (кривая 3).

Таким образом, если полученный при 195 К осадок подвергнуть отжигу при 263 или 293 К, то реакция при 195 К на поверхности отожденного осадка протекает значительно быстрее и практически нацело. Продуктом реакции в этом случае (при наличии фазы кристаллического карбамата) является карбамат аммония. Результаты опытов с отжигом однозначно указывают на то, что химическая активность поверхности аморфизированного осадка намного ниже, чем кристаллического.

Отжиг карбамата, полученного при 273 К, проводили следующим образом. Первоначально карбамат получали при 273 К, реакцию доводили до конечного давления 17–19 торр. Затем карбамат отжигали при комнатной температуре в течение 10–20 мин, после чего реактор снова погружали в термостат при $T = 273$ К.

Результаты показаны на рис. 7.15, *б*. Видно, что первые несколько точек после отжига совпадают с точками первоначального опыта. Отжиг приводит к тому, что очень быстро происходит переход к третьему участку. Если в первоначальном опыте для дос-

тижения точки перегиба на третьем участке требуется около 60 мин, то после отжига — всего 10 мин. Фактически после отжига сразу регистрируется третий участок, а первый и второй участки отсутствуют, т. е. отжиг резко ускоряет все те стадии и процессы на втором участке (прежде всего на границах зерен), которые способствуют когерентному (согласованному, кооперативному) поведению приповерхностного слоя сплошной пленки и ее быстрому послойному росту.

Результаты опытов с отжигом одновременно свидетельствуют о сильной неравновесности пленок продукта, получаемых как при 195 К, так и при 273 К: фазовой (аморфное и другие метастабильные состояния, промежуточные химические соединения, сильно пересыщенные твердые растворы), структурной (высокая степень дисперсности кристаллических зерен и блоков, остаточные внутренние макро- к микронапряжения, многообразие текстур) и субструктурной (большие углы разориентировки блоков, высокая плотность дислокаций, большие избыточные концентрации несовершенств кристаллической решетки — вакансий, дефектов упаковки и т. п.). Особо следует отметить стадию микро-рекристаллизации — переориентировки в одну общую кристаллическую решетку разноориентированных коалесцирующих кристаллических частиц. Фазовой неравновесности благоприятствует ПА [К] — механизм осаждения [82].

Изложенные выше результаты еще раз подтверждают непосредственное участие поверхности осадка в процессе и указывают на гетерогенный характер реакции.

7.5. Влияние давления (пересыщения)

Для выяснения кинетических закономерностей процесса образования твердого карбамата аммония из газов при различных давлениях и получения количественных зависимостей было изучено влияние давления на характер кинетических кривых и на параметры их отдельных участков. Результаты представлены в виде графиков и выражены математически.

Влияние начального пересыщения паровой фазы на кинетику образования карбамата изучали при 273 и 195 К. Начальные давления стехиометрических газовых смесей при 273 К изменяли в интервале от 30 до 90 торр (начальное пересыщение изменялось при этом от 12,5 до 363,5), а при 195 К — от 10 до 48 торр (пересыщение — от 10^{11} до 10^{13}).

Полученные результаты представлены в табл. 7.3 и на рис. 7.16–7.21.

Таблица 7.3

**Влияние давления на параметры кинетических кривых
при 273 К [70]**

P_0 , торр	35,2	40,8	48	59,5	69,8	88,8
$\Delta P_0 = P_0 - P_{\text{дисс}}$, торр	22,6	28,2	35,4	46,9	57,2	76,2
Относительное начальное пересыщение $\sigma'_0 = (P_0/P_{\text{дисс}})^3$	21,8	34	55	105	170	350
Начальное пересыщение $\sigma'_0 = \sigma_0 - 1$	20,8	33	54	104	169	349
Абсолютное начальное пересыщение $(P_0^3 - P_{\text{дисс}}^3)$, торр $^3 \cdot 10^{-3}$	41,6	65,9	108,6	208,6	338	698,2
1-й участок						
Продолжительность периода индукции, в секундах	7980 \pm 3840	770 \pm 400	90 \pm 36	40 \pm 22	20 \pm 11	8.3 \pm 1.3
Средняя скорость зародышеобразования, торр/мин	0,0015	0,015	0,13	0,3	0,6	1,4
Число ударов молекул о единицу поверхности в секунду, сек $^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot 10^{-22}$	1,46	1,68	1,98	2,44	2,87	3,65
Общее число столкновений молекул о единицу поверхности за все время периода индукции $(Z_5 \tau_{\text{инд}})$, см $^{-2} \cdot 10^{-22}$	11600	1290	180	97	57	3
Эффективность соударений на участке $\cdot 10^9$	0,016	0,17	1,4	3,2	6,4	15

Продолжение табл. 7.3

2-й участок						
Продолжительность участка, мин	>420	>300	55±20	22±7.5	13.6±2	3±1
Расход газовой смеси на всем участке, торр	—	—	10.2±2.5	8.2±1.7	6.7±1.1	4±0.9
Средняя скорость на участке, торр/мин		0,07	0,2±0,04	0,38±0,07	0,49±0,03	1,3±0,4
Средняя скорость на отрезке, близком к линейному, торр/мин	—	—	0,16 (P=41 торр)	0,25 (P=54 торр)	0,21 (P=66 торр)	—
Максимальная скорость на первой s-ветви, торр/мин	0,03±0,005	0,25±0,04	0,48±0,09	1,2±0,1	1,5±0,4	2,3±0,6
Эффективность соударений в точке перегиба первой s-ветви ·10 ⁷	0,03	0,14	0,38	0,76	0,82	0,9
Глубина реакции в конце участка	—	—	0,28±0,09	0,18±0,05	0,12±0,03	0,05±0,01
3-й участок						
Расход газов от начала участка до точки перегиба, торр	—	—	4,8	5,8	6,4	5,5
Глубина реакции в точке перегиба	—	—	0,4±0,2	0,3±0,1	0,24±0,08	0,11±0,03
Максимальная скорость в точке перегиба, торр/мин	—	—	0,57±0,06	1,2±0,4	1,8±0,6	5,6±0,5
Число ударяющихся молекул о единицу поверхности в секунду в точке перегиба, см ⁻² ·сек ⁻¹ ·10 ⁻²²	—	—	1,39	1,9	2,3	3,36

Число реагирующих молекул на единице поверхности в точке перегиба, $\text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot 10^{-14}$	—	—	9,3	18,6	28	87
Эффективность соударений в точке перегиба $\cdot 10^7$	—	—	0,67	0,98	1,2	2,6

Из рисунка 7.16 видно, что повышение начального давления приводит к резкому ускорению процесса на всех трех участках кинетических кривых.

Первый участок (период индукции). Влияние начального давления на продолжительность периода индукции и величину “средней

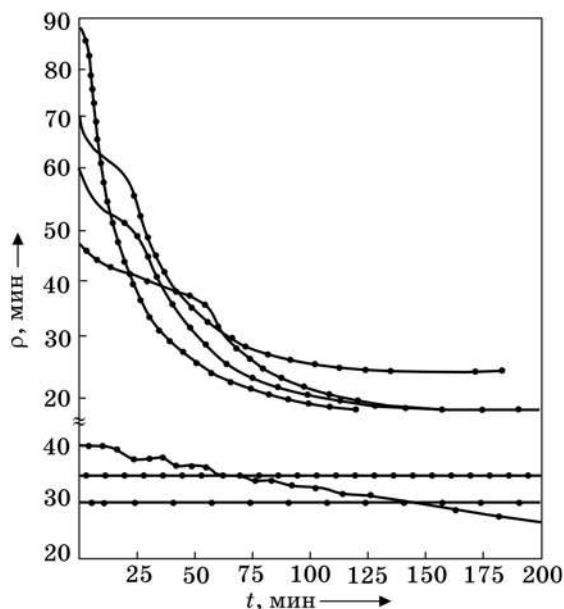


Рис. 7.16. Кинетические кривые реакции образования твердого карбамата аммония при 273 К и различных начальных давлениях стехиометрических газовых смесей [70]

скорости зародышеобразования” показано на рис. 7.17. При двукратном увеличении P_0 (от 35 до 70 торр) продолжительность периода индукции уменьшается от 8000 до 20 с, т. е. в 400 раз (табл. 7.3).

Кривая 2 (рис. 7.17, а) позволяет определить величину критического пересыщения. Ниже этого значения кооперативные процессы – химическая реакция и зарождение новой фазы – практически отсутствуют, а выше – протекают с достаточной скоростью, чтобы быть обнаруженными экспериментально. Критическое пересыщение определяет границу метастабильности, когда не происходит спонтанного образования сверхкритических зародышей, но уже имеющиеся кристаллики могут расти (см. рис. 7.11, а, кривые 3 и 6). В нашем случае при $T = 273$ К граница метастабильности лежит в области $P_0 = 33$ торр, что соответствует пересыщению $(\sigma_{0, \text{крит}} - 1) \approx 17$. Как видно из рис. 7.16, граница метастабильности действительно лежит в интервале $P_0 = 30\text{--}35$ торр, так как при $P_0 = 30$ торр реакция не идет в течение 21 ч, а при $P_0 = 35$ торр после 2,5-часового периода индукции она протекает с заметной скоростью.

При $P_0 \geq 100\text{--}110$ торр период индукции сокращается до нескольких секунд или долей секунды (рис. 7.17, а, кривая 1).

С ростом P_0 возрастает эффективность соударений молекул с единицей поверхности реактора во время периода индукции. При изменении P_0 от 35 до 90 торр число столкновений за 1 сек молекул с единицей поверхности за 1 сек возрастает примерно в 2,5 раза,

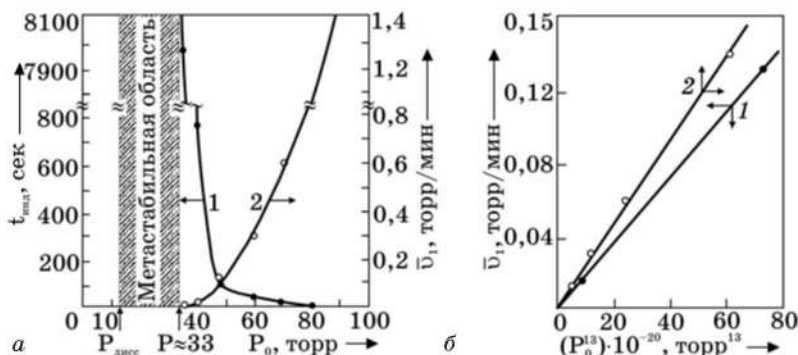


Рис. 7.17. Изменение периода индукции: а – зависимость продолжительности периода индукции (1) и “средней скорости зародышеобразования” (2) от исходного давления P_0 смесей при 273 К; б – линейная зависимость “средней скорости зародышеобразования” от P_0^{13} в интервале $P_0 = 33\text{--}48$ торр (1) и от P_0^4 в интервале $P_0 = 48\text{--}90$ торр (2) [70]

тогда как продолжительность периода индукции сокращается в 960 раз, а общее число ударов молекул о единицу поверхности за весь период индукции уменьшается в 3900 раз (табл. 7.3).

Как следует из рис. 7.17, б, в интервале $P_0 = 33-48$ торр поря-
док реакции равен 13, а в интервале $P_0 = 48-90$ торр — 4.

В интервале $P_0 = 35-48$ торр “средняя скорость зародышеоб-
разования” описывается уравнением:

$$\bar{v}_1 \approx 1,7 \cdot 10^{-23} P_0^{13}, \quad (7.1)$$

а в интервале $P_0 = 48-90$ торр уравнением:

$$\bar{v}_{1cp} \approx 2,3 \cdot 10^{-8} P_0^4. \quad (7.2)$$

Учитывая существование критического начального давления (P_0 , крит = 33 торр при 273 К), зависимость средней скорости зародышеобразования от P_0 при 273 К и $P_0 = 33$ торр формально можно описать также уравнением:

$$\bar{v}_1 \approx 4,5 \cdot 10^{-4} (P_0 - 33)^2, \quad (7.2a)$$

Увеличение числа частиц в критическом зародыше при более низких начальных пересыщениях согласуется с представлениями теории зародышеобразования, согласно которым в области низких пересыщений размер критического зародыша больше [81].

Отметим, что в нашем случае критическое пересыщение может быть связано не только с существованием барьера на стадии зародышеобразования, но и с влиянием обратной реакции, особенно при низких пересыщениях. Лимитирующей на этапе зародышеобразования, очевидно, является самоускоряющаяся химическая стадия образования молекул карбамата, которая одновременно тесно взаимосвязана со стадией зародышеобразования. Возможные промежуточные соединения: комплексы $NH_3 \cdot CO_2$ состава 2 : 1 и 1 : 1, карбаминовая кислота, их кластеры. Первичная стадия на этапе зародышеобразования — образование адсорбированного трехмерного конденсата на точечных дефектах подложки (скорее всего, отрицательно заряженных) и их скоплениях.

Второй участок. Как видно из рис. 7.16, при увеличении P_0 характер второго участка становится более плавным, малые s-ветви — менее четкими и уменьшается их количество, что может быть связано с их перекрыванием из-за увеличения скоростей отдельных стадий. Если при $P_0 = 40$ и 48 торр на участке регистри-

руется пять s-ветвей, то при $P_0 = 70$ торр их количество уменьшается до 2–3. Таким образом, колебательный характер второго участка лучше проявляется при малых пересыщениях, когда скорость реакции меньше.

Продолжительность каждой последующей s-ветви при данном P_0 , как правило, возрастает. При $P_0 = 40$ торр продолжительность s-ветвей значительно больше, чем при $P_0 \geq 48$ торр; расход газов на них примерно одинаков (или несколько меньше), максимальная и средняя скорости – значительно меньше. При $P_0 \leq 48$ торр максимальная скорость на 2-й s-ветви несколько выше, чем на 1-й. При $P_0 > 48$ торр максимальная скорость на втором участке наблюдается на 1-й s-ветви (по-видимому, при $P_0 > 48$ торр первые две s-ветви сливаются). Ниже приведены параметры для первых трех s-ветвей при различных P_0 :

P_0 , торр	40	48	60
Расход газов, торр			
1-я s-ветвь	1,8	1,1	2,3
2-я s-ветвь	1,7	2,6	2
3-я s-ветвь	1,6	1,5	2,4
Продолжительность, мин			
1-я s-ветвь	16	3,5	3
2-я s-ветвь	24	7,3	7
3-я s-ветвь	21	9,5	9
Максимальная скорость, торр/мин			
1-я s-ветвь	0,25	0,48	1,5
2-я s-ветвь	0,3	0,7	0,6
3-я s-ветвь	0,14	0,4	0,5
Средняя скорость, торр/мин			
1-я s-ветвь	0,11	0,32	0,65
2-я s-ветвь	0,09	0,35	0,3
3-я s-ветвь	0,07	0,16	0,27

Как видно из рис. 7.18 (кривые 1 и 2), с ростом начального пересыщения паровой фазы максимальная скорость на 1-й s-ветви и средняя скорость на всем участке возрастают (при небольших пересыщениях максимальная скорость растет быстрее, чем средняя) и уменьшается время, необходимое для достижения точки перегиба на 1-й s-ветви. Например, при $P_0 = 41$ торр точка перегиба на 1-й s-ветви достигается спустя ≈ 300 с после начала участка, при $P_0 = 70$ торр – спустя 30 с, а при $P_0 = 89$ торр участок практически сразу начинается с максимальной скорости.

Из рис. 7.18 (кривая 1) видно, что максимальная скорость на 1-й s-ветви стремится к нулю при $P_0 \approx 33$ торр, т. е. критические давления для первого и второго участков примерно одинаковы.

Оценка зависимости максимальной скорости на 1-й s-ветви второго участка от v_0 при 273 К показывает, что интервал $P_0 = 35\text{--}90$ торр разбивается на 3 области (рис. 7.18, кривая 3): при $P_0 = 40\text{--}60$ торр

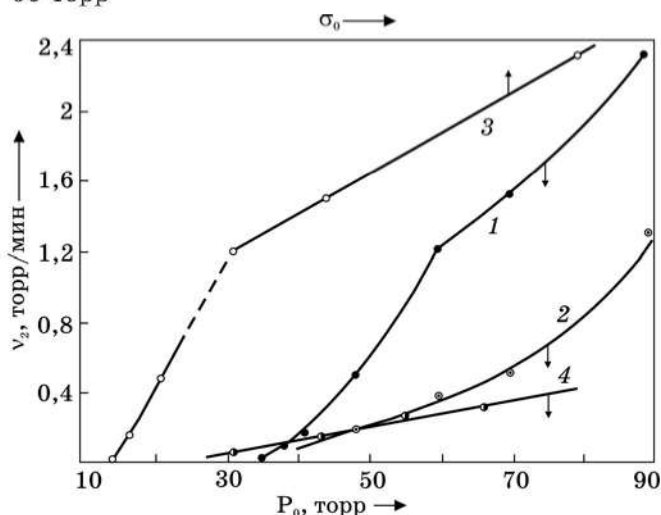


Рис. 7.18. Зависимость максимальной скорости на 1-й s-ветви 2-го участка (кривая 1) и средней скорости на 2-м участке (кривая 2) от начального давления P_0 , максимальной скорости на 1-й s-ветви 2-го участка от начального пересыщения $\sigma_0 = P_0^3 / P_{\text{дисс}}^3$ (кривая 3), скорости реакции на линейном отрезке 2-го участка от давления в начале отрезка (кривая 4) [70]

$$\begin{aligned} v'_{2\max} &\approx 0,0158\sigma_0 - 0,4 \approx 0,0158 (P_0 / P_{\text{дисс}})^3 - 0,4 \approx \\ &\approx 7,9 \cdot 10^{-6} \cdot P_0^3 - 0,4, \end{aligned} \quad (7.3)$$

а при $P_0 = 60-90$ торр

$$\begin{aligned} v'_{2,\max} &\approx 0,0046\sigma_0 + 0,7 \approx 0,0046 (P_0 / P_{\text{дисс}})^3 + 0,7 \approx \\ &\approx 2,3 \cdot 10^{-6} P_0^3 + 0,7. \end{aligned} \quad (7.4)$$

В обоих случаях порядок реакции – третий. Судя по характеру кривой 1, не исключено, что в первом случае порядок может быть четвертым, а во втором – вторым.

В области начальных давлений ($P_0 = 35-40$ торр), близких к критическому давлению, зависимость скорости от v_0 намного более резкая и порядок реакции равен 13.

$$v_{2\max} \approx P_0^{13}. \quad (7.5)$$

При $P_0 = 40, 48$ и 60 торр второй участок завершается почти линейной зависимостью текущего давления от времени, когда скорость реакции практически не зависит от текущего давления и реакция временно становится реакцией как бы нулевого порядка (рис. 7.16 и 7.18, кривая 4). Формальное объяснение природы линейного отрезка: внутри этого отрезка поверхностная плотность адсорбированных молекул не зависит от текущего давления (эффект насыщения). Возможно также компенсирующее влияние роста площади поверхности осадка.

По мере увеличения начального пересыщения резко уменьшается расход газовой смеси на участке и продолжительность участка (рис. 7.19). При этом продолжительность участка сокращается резко, чем расход газов. Например, при изменении σ_0 от 105 до 350 (P_0 изменяется от 60 до 89 торр) длительность второго участка сокращается от 21 до 3 мин, т. е. в 7 раз, а расход газов – от 8,4 до 4 торр, т. е. в 2 раза. Эти изменения отчасти могут быть и следствием того, что с увеличением пересыщения уменьшается влияние обратной реакции, которая может препятствовать образованию сплошной пленки.

Уменьшение расхода газов на втором участке при более высоких пересыщениях свидетельствует о следующем. При низких пересыщениях размер закритических зародышей больше, а их плотность меньше, чем в случае высоких пересыщений. В условиях меньшей плотности зародышей и большей подвижности адчастиц пленка становится сплошной при большей средней толщине, состоит из более крупных зерен и содержит меньше структурных дефектов [81]. Как видно из рис. 7.19, средняя толщина пленки карбама-

та, при которой происходит переход от островкового к послойному росту, уменьшается с ростом пересыщения и стремится к некоторому минимальному значению ($\approx 2-3$ торр или $\approx 140-210$ монослоев карбамата). При такой толщине уже может в полной мере проявиться ионный характер кристаллического карбамата и ослабнуть влияние стеклянной подложки на структуру осадка.

Закономерности изменения параметров второго участка (расход газов, продолжительность участка и др.) подтверждают сделанное выше предположение, что пленка с сетчатой структурой либо сплошная пленка формируется уже на втором участке. Очевидно, после образования сетчатой или сплошной пленки в ней протекают еще какие-то тонкие процессы (некоторые из них названы выше), требующие некоторого времени и расхода газов, и только после развития или завершения этих процессов достигается максимальная скорость реакции на третьем участке. Из полученных результатов следует также, что все основные макростадии (или ступенчатые переходы) многостадийного процесса формирования сплошной пленки карбамата из газов ускоряются с увеличением пересыщения паровой фазы.

Как уже отмечалось, согласно визуальным наблюдениям при малых пересыщениях ($P_0 = 35,5$ торр, $T = 273$ К) и общем расходе газов $P = 4$ торр осадок продукта покрывает поверхность реактора неполностью и неравномерно, а в виде редко расположенных мелких островков длиной 1–2 мм. Эти наблюдения подтверждают островковый характер осадка на втором участке кинетических кривых.

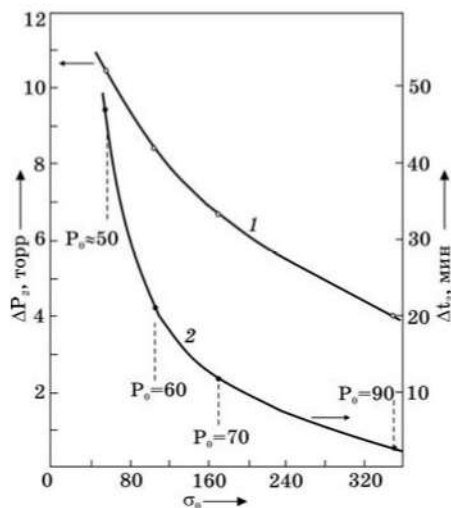


Рис. 7.19. Зависимость расхода газовой смеси ΔP_2 на 2-м участке (1) и продолжительности участка Δt_2 (2) от начального пересыщения паровой фазы при 273 К [70]

Третий участок при 273 К регистрируется не при всех рабочих давлениях, а лишь при $P_0 = 48$ торр. При более низких P_0 третий участок не регистрируется, т. е. сплошная пленка не образуется и отсутствует переход от островкового к послойному росту сплошной пленки. Например, при $P_0 = 41$ торр перехода к третьему участку не наблюдалось в течение 6 ч. Следовательно, существует также начальное критическое пересыщение, ниже которого третий участок на кинетических кривых не регистрируется. В наших условиях при 273 К оно равно ≈ 54 ($P_{0, \text{крит}} \approx 48$ торр). Отсутствие третьего участка при малых P_0 , очевидно, обусловлено слишком большим расходом газов на втором участке и затрудненностью тех процессов, которые вызывают ускорение реакции на начальном отрезке третьего участка.

На всех кинетических кривых при $P_0 \geq 48$ торр третий участок имеет s-образную форму и начинается с нарастания скорости (рис. 7.16).

Глубина реакции в начале третьего участка ($\alpha_2 = \Delta P_2 / P_0 - P_{\text{дисс}}$) и в точке перегиба на нем (α_3) уменьшается с повышением P_0 (табл. 7.3). Например, при переходе от $P_0 = 48$ торр к $P_0 = 89$ торр α_2 уменьшается примерно в 5 раз, а α_3 — примерно в 4 раза. При этом независимо от P_0 от начала третьего участка до точки перегиба на нем расходуются примерно одинаковое количество газовой смеси (5–6 торр).

При $P_0 = 60, 70$ и 90 торр кинетические кривые на третьем участке идут приблизительно параллельно, т. е. скорость реакции при одинаковом давлении существенно не зависит от средней толщины сплошной пленки продукта при 273 К. Несколько более высокую скорость при $P_0 = 48$ торр можно объяснить тем, что пленки, получаемые при $P_0 > 48$ торр, характеризуются более высокой фазовой и “внутрифазовой” неравновесностью. Эти пленки становятся сплошными при меньших средних толщинах, состоят из более мелких зерен и содержат больше структурных и субструктурных дефектов. Кроме того, на ход кинетических кривых может оказывать влияние разогрев приповерхностного слоя осадка за счет сильно экзотермической быстрой реакции, особенно при $P_0 = 90$ торр. Отметим, что рассматриваемая реакция ускоряется с понижением температуры (см. ниже).

Максимальная скорость в точке перегиба на третьем участке, как правило, выше, чем на 1-й s-ветви второго участка, несмотря на то что давление по ходу реакции значительно уменьшается. Из табл. 7.3 видно, что эффективность столкновений молекул с поверхностью осадка в точке перегиба на третьем участке самая вы-

сокая. Например, при $P_0 = 89$ торр она в 3 раза выше, чем на 1-й s-ветви второго участка.

Эффективность соударений молекул с поверхностью продукта в точке перегиба на третьем участке также возрастает с увеличением начального давления смесей. Например, при изменении P_0 от 48 до 89 торр (текущее давление в точке перегиба соответственно 34 и 80 торр) эффективность соударений возрастает примерно в 4 раза, а максимальная скорость – в 10 раз (табл. 7.3).

Влияние начального и текущего давления на максимальную скорость в точке перегиба на третьем участке при 273 К и начальную скорость при 195 К видно из рис. 7.20.

Анализ изменения параметров отдельных участков показывает, что увеличение начального давления приводит к симбатным изменениям на всех трех участках (этапах гетерогенного зародышеобразования, постепенного формирования сплошной пленки и ее быстрого послойного роста). Чем короче период индукции, тем быстрее протекают все последующие стадии и сокращается расход газов на втором участке. При этом резко ускоряется переход от островкового к послойному росту сплошной пленки и в несколько раз уменьшается средняя толщина пленки продукта, при которой происходит этот переход.

Эффективность соударений реагирующих молекул с поверхностью стекла или пленки карбамата при 273 К составляет $1,6 \cdot 10^{-11}$ – $2,6 \cdot 10^{-7}$; она максимальна в точке перегиба на третьем участке и на всех трех участках кривых растет с повышением P_0 (табл. 7.3).

Обнаружены критические явления. Найдено, что для зарождения реакции на стеклянной поверхности необходимо критичес-

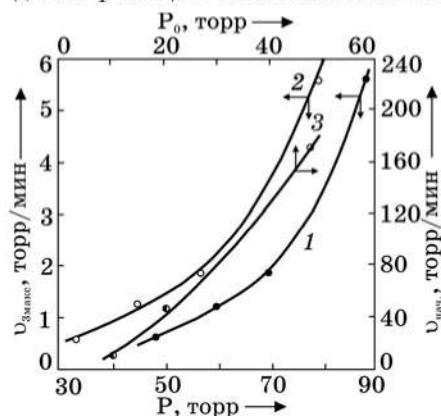


Рис. 7.20. Зависимость максимальной скорости v_{max} в точке перегиба на 3-м участке от начального давления P_0 (1), от давления в точке перегиба участка (2) при 273 К, начальной скорости от начального давления при 195 К (3) [70]

кое пересыщение паровой фазы, которое при 273 К равно ≈ 17 . Существует также критическое пересыщение, ниже которого третий участок на кинетических кривых не регистрируется, т. е. сплошная пленка не образуется. При 273 К оно равно ≈ 54 .

Порядок прямой реакции на третьем участке [68, 70]. Вопрос о порядке реакции в данном случае является сложным. Это обусловлено тем, что процесс химического осаждения карбамата аммония из газовой фазы относится к числу гетерогенных и включает в себя последовательные и обратимые стадии, которые могут иметь разные порядки. Литературные данные о влиянии давления газовых смесей на скорость этой реакции и о ее кинетическом порядке недостаточны и противоречивы [68, 70].

Для гомогенных обратимых реакций в начальный момент времени, когда конечный продукт отсутствует, начальная скорость практически равна скорости прямой реакции. Образующиеся со временем молекулы конечного продукта распределены равномерно по всей системе и независимы.

В случае рассматриваемой реакции наблюдается иная картина, обусловленная образованием и ростом новой фазы. Сначала образуются сверхкритические зародыши, которые включают некоторое количество сильно взаимодействующих, сосредоточенных в одном агрегате (кластере) молекул. Давление паров над такими зародышами в несколько раз больше, чем равновесное в случае массивных образцов при той же температуре. В этом случае вопрос о влиянии обратной реакции не так прост, как в случае гомогенных систем.

Начальная скорость прямой гетерогенной реакции пропорциональна площади поверхности реактора, а скорость обратной реакции пропорциональна суммарной площади поверхности зародышей карбамата. По мере увеличения плотности устойчивых зародышей на поверхности реактора и их роста возрастает скорость как прямой, так и обратной реакции. Скорость разложения, по-видимому, может стать постоянной величиной, когда образуется сплошная, термодинамически стабильная пленка кристаллического продукта, площадь поверхности которой остается неизменной. До этого момента измеряемая суммарная скорость будет определяться двумя переменными величинами:

$$v_{\text{сумм}} = v_{\text{пр}} - v_{\text{обр}} \quad (7.6)$$

Поскольку прямая и обратная реакции идут только на границе раздела (молекулы карбамата аммония не существуют в газо-

вой фазе), все три скорости пропорциональны отношению S/V . Площадь поверхности сплошной пленки карбамата принимаем равной геометрической площади поверхности охлажденного реактора.

Рассмотрим простейший случай. Будем считать, что при росте сплошной пленки скорость обратной реакции постоянна при данной T и что для скорости прямой реакции выполняется степенная зависимость от давления реагирующих газов. Тогда в случае стехиометрических смесей и постоянных значений S и V имеем:

$$v_{\text{сумм}} = -\frac{dp_{\text{CO}_2}}{dt} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{dP}{dt} = k_{\text{пр}} p_{\text{NH}_3}^{n_1} p_{\text{CO}_2}^{n_2} - k_{\text{обр}} = k_{\text{пр}} c P^n - k_{\text{обр}}, \quad (7.7)$$

где P — общее давление газовой стехиометрической смеси, причем $p_{\text{NH}_3} = 2/3P$, $p_{\text{CO}_2} = 1/3P$, $n = (n_1 + n_2)$ — общий порядок прямой реакции; c — постоянная, значение которой зависит от n_1 и n_2 (например, если $n_1 = 2$, а $n_2 = 1$, то $c = 4/27$).

Подбирая такое значение степени n , при котором зависимость суммарной скорости роста от P будет линейной, с помощью уравнения (7.7) можно найти общий порядок прямой реакции n . Одновременно из графика можно определить значения постоянных $k_{\text{пр}}$ и $k_{\text{обр}}$. Для нахождения n_1 и n_2 по отдельности необходимы специальные опыты с нестехиометрическими смесями.

Если $n = 3$, то при равновесии суммарная скорость $v_{\text{сумм}} = 0$, а

$$k_{0,\text{пр}} \tilde{n} P_{\text{дисс}}^3 = k_{0,\text{обр}} \quad (7.8)$$

(нулем здесь и дальше отмечены значения величин при равновесии) или

$$k_{\text{пр}} \tilde{n} P_{\text{дисс}}^3 = k_{\text{обр}} \quad (7.9)$$

Поскольку из опытных данных следует, что значения $k_{0,\text{пр}}$ и $k_{\text{обр}}$ для процесса роста одинаковы вблизи и вдали от равновесия, то суммарную скорость роста, учитывая уравнение 7.9, можно записать уравнением (7.10) или уравнением (7.11):

$$v_{\text{сумм}} = k_{\text{пр}} c P^3 = -k_{\text{обр}} = k_{\text{пр}} c P^3 - k_{\text{пр}} c P_{\text{дисс}}^3 = k_{\text{пр}} c (P^3 - P_{\text{дисс}}^3), \quad (7.10)$$

или

$$v_{\text{сумм}} = k_{\text{пр}} n P^3 - k_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} \left(\frac{k_{\text{пр}} n P^3}{k_{\text{обр}}} - 1 \right) = k \left(\frac{P^3}{P^3} - 1 \right) \quad (7.11)$$

Уравнения (7.10) и (7.11) позволяют определить эффективную константу скорости прямой реакции и скорость обратной реакции $v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}$ через угловой коэффициент зависимости суммарной скорости роста соответственно от абсолютного или относительно-го пересыщения паровой фазы.

Отметим, что уравнение (7.10) интегрируется; его интегральная форма имеет вид [68]:

$$\frac{1}{3P_{\text{дисс}}^2} \left[\frac{1}{2} \ln \frac{(P - P_{\text{дисс}})^2}{P^2 + P \cdot P_{\text{дисс}} + P_{\text{дисс}}^2} - \sqrt{3} \arctg \frac{P\sqrt{3}}{P + 2P_{\text{обр}}} \right] = k_{\text{пр}} ct + c_1, \quad (7.12)$$

где t — время, c_1 — константа интегрирования.

При определении порядка прямой реакции на основе уравнения (7.7) была проверена зависимость суммарной скорости роста от P^2 , $P^{2.5}$, P^3 , $P^{3.5}$ и P^4 . В координатах $v - P^2$ и $v - P^{2.5}$ получаются вогнутые по отношению к оси абсцисс, а в координатах $v - P^{3.5}$ и $v - P^4$ — выпуклые. Наилучшим образом экспериментальные ре-

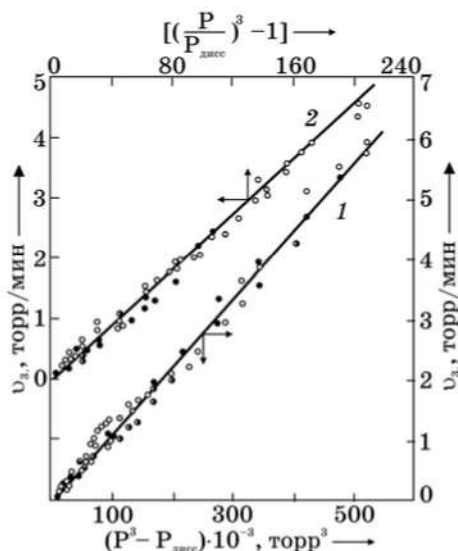


Рис. 7.21. Зависимость суммарной скорости реакции на 3-м участке кинетических кривых (скорости роста сплошной пленки) от абсолютного (1) и относительного (2) пересыщения при 273 К [68, 70]

зультаты описываются зависимостью $v \sim P^3$. Как видно из рис. 7.21 (кривая 1), во всем исследованном интервале давлений (от 12,6 до 90 торр) суммарная скорость роста сплошной пленки практически линейно зависит от P^3 . Следовательно, при давлениях выше равновесного общий порядок прямой реакции в присутствии сплошной пленки равен трем, а скорость обратной реакции остается постоянной.

Из графика, приведенного на рис. 7.21 (кривая 1), следует, что $k_{\text{пр}} = 11,1 \cdot 10^{-6} \text{ торр}^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Расчет скорости обратной реакции по уравнению (7.9) дает значение $k_{\text{обр}} = 22,2 \cdot 10^{-3} \text{ торр/мин} = 1,28 \cdot 10^{13} \text{ молекул карбамата/см}^2 \cdot \text{сек} = 2,56 \cdot 10^{-2} \text{ монослоя карбамата/сек} = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ см/сек}$.

На рис. 7.21 (кривая 2) показана также зависимость суммарной скорости прямой реакции от пересыщения паровой фазы, построенная на основе уравнения (7.11). Видно, что экспериментальные точки достаточно хорошо укладываются на прямую, исходящую из нуля, что подтверждает правильность выбранного кинетического уравнения и третий порядок прямой реакции. Кроме того, линейная зависимость суммарной скорости роста от P^3 абсолютного пересыщения ($P^3 - P_{\text{дисс}}^3$) и пересыщения ($P^3/P_{\text{дисс}}^3 - 1$) паровой фазы свидетельствует о том, что $k_{\text{пр}} = k_{\text{о, пр}}$ и скорость обратной реакции при давлениях выше равновесного действительно является постоянной величиной, т. е. $K_{\text{обр}} = k_{\text{о, обр}}$. Из кривой 2, учитывая уравнение (7.11), находим $k_{\text{обр}} = 21,9 \cdot 10^{-3} \text{ торр/мин}$, что совпадает со значением, рассчитанном по уравнению (7.9).

Константа равновесия для реакции разложения

$$K_p = k_{\text{обр}}/k_{\text{пр}} = (4/27)P_{\text{дисс}}^3. \quad (7.13)$$

При 273 К она равна 296 торр³. Если принять $s = 4/27$, то $k_{\text{пр}} = 7,49 \cdot 10^{-5} \text{ торр}^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Отношение $k_{\text{обр}}/k_{\text{пр}}$ в этом случае действительно равно константе равновесия.

Важно отметить, что в случае многостадийного обратимого процесса выполнимость уравнения $K_p = k_{\text{обр}}/k_{\text{пр}}$ свидетельствует о том, что прямая и обратная реакции лимитируются одной и той же стадией, отличающейся только прямо противоположным движением атомов вдоль пути реакции.

Согласно [87], для физических процессов кристаллизации из паровой фазы линейная зависимость скорости роста от пересыщения, исходящая из нуля, свидетельствует о шероховатости поверхности раздела кристалл – пар и о том, что средняя длина диффузионного пробега адсорбированных на поверхности кристалла мо-

лекул больше, чем расстояние между ступенями. В этом случае большинство адсорбированных молекул достигает ступеней и встраивается в решетку. По-видимому, аналогичная картина имеет место и при химической реакции образования твердого карбамата аммония из газов. Эффективность столкновений молекул NH_3 и CO_2 с поверхностью карбамата при 273 К и разных давлениях смесей составляет $(0,67-2,6) \cdot 10^{-7}$. Можно предполагать, что молекулы карбамата преимущественно образуются непосредственно в активных точках или местах роста — в изломах ступеней — и сразу же пристраиваются к решетке. Ступени могут генерироваться винтовыми дислокациями.

Таким образом, из приведенных выше данных следует, что при 273 К и давлениях выше равновесного прямая реакция на этапе роста сплошной пленки продукта имеет третий порядок. Скорость обратной реакции при изменении общего давления газовых смесей стехиометрического состава от 12,6 до 90 торр или пересыщения от 0 до 364 остается постоянной. Константа скорости прямой реакции также одинакова вблизи и вдали от равновесия. Суммарная скорость роста линейно зависит от пересыщения, причем прямая исходит из нуля, что может указывать на шероховатость поверхности растущей пленки, а также на дислокационный механизм роста. Критическое пересыщение для роста сплошной пленки, если и существует, то оно невелико.

Подчеркнем еще раз, что отмеченные выше закономерности установлены для роста сплошной пленки при давлениях выше равновесного. При давлениях ниже равновесного, в частности при высоких значениях недосыщения ($P \rightarrow 0$), когда скорость обратной реакции значительно больше скорости прямой и основным является обратный процесс разложения продукта, закономерности могут быть другими. В этом случае шероховатость и площадь поверхности пленки продукта могут зависеть от величины недосыщения.

Третий порядок реакции на 3-м участке кинетических кривых сохраняется и при более низких температурах (263–248 К).

В заключение данного раздела отметим следующий факт, подтверждающий резкое ускорение процесса осаждения с ростом давления (пересыщения). При общем давлении газовой смеси около 1 атм и комнатной температуре процесс протекает очень быстро (секунды), при этом в объеме газовой фазы образуется облако из твердых частичек. Возможно, однако, что и в этом случае реакция на самом деле зарождается и развивается на поверхности стекла, а затем сопровождается выбросом осколков пленки в газовую фазу. Разрушение, дробление твердой пленки, ее отслоение от подложки могут вызываться сильным разогревом и большими механическими напряжениями.

7.6. Влияние температуры (переохлаждения)

Влияние температуры изучали при одинаковом начальном давлении, одинаковом начальном пересыщении и одинаковом начальном удалении от равновесия.

Результаты опытов при одинаковом P_0 . Опыты проводили в температурном интервале 273–195 К при $P_0 = 48$ торр. Так как давление диссоциации карбамата аммония равно 48 торр при 289 К, то изученный температурный интервал соответствует переохлаждению $\Delta T = (289 - 273) - (289 - 195) = 16 - 94$ градусов. При этих условиях число ударов молекул о единицу площади поверхности подложки в единицу времени остается практически неизменным. При постоянном P и изменении температуры от 293 до 195 К число ударов возрастает всего в 1,23 раза. Влияние роста числа молекул в 1 см^3 газа при понижении температуры практически компенсируется уменьшением их средних скоростей. Чтобы число ударов о поверхность было одинаковым, начальное давление должно удовлетворять уравнению:

$$P_0 = P_{0, \text{ст}} \cdot (T/T_{\text{ст}})^{1/2} \quad (7.14)$$

где $P_{0, \text{ст}}$ — начальное давление при температуре $T_{\text{ст}}$, принятой за стандартную.

Результаты опытов приведены на рис. 7.22–7.30. Количественные данные суммированы в табл. 7.4.

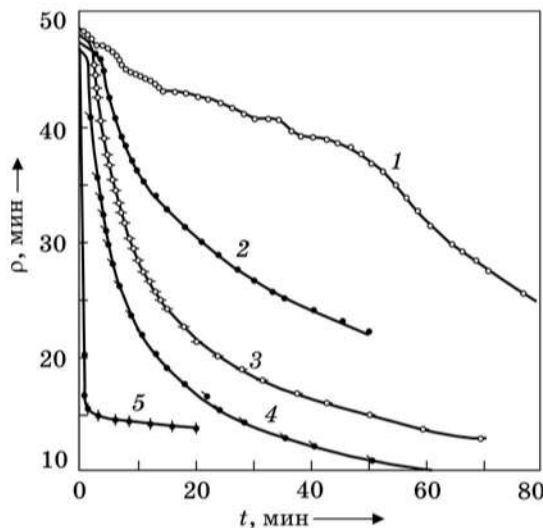


Рис. 7.22. Кинетические кривые реакции образования твердого карбамата аммония из газов при одинаковом начальном давлении газовых стехиометрических смесей ($P_0 = 48$ торр) и разных температурах: 1 — 273; 2 — 263; 3 — 254; 4 — 248; 5 — 195 К, [49, 51, 53, 60, 70]

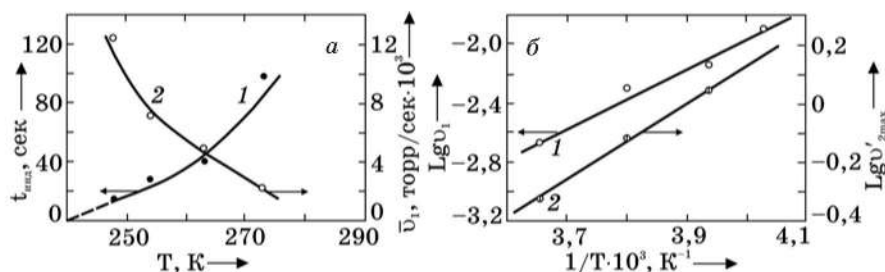


Рис. 7.23. Изменение периодов индукции и средней скорости зародышеобразования: *a* – зависимость продолжительности периода индукции (1) и средней скорости зародышеобразования (2) от температуры при $P_0 = 48$ торр; *б* – зависимость логарифма средней скорости зародышеобразования (1) и максимальной скорости на 1-й s-ветви 2-го участка (2) от обратной температуры [70]

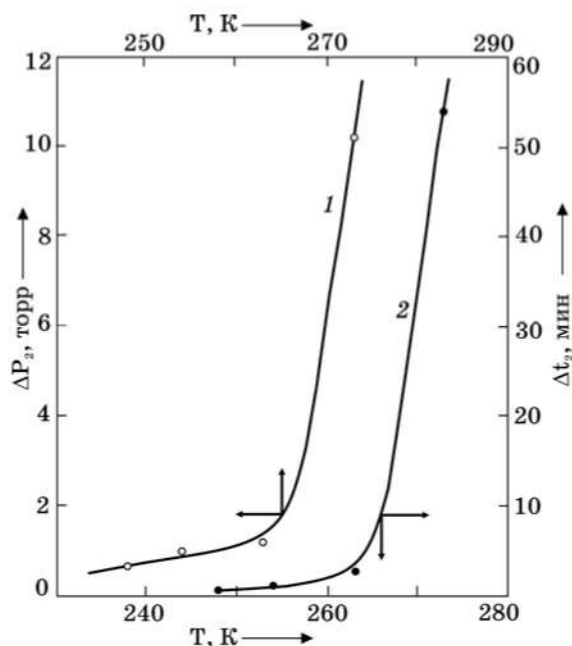


Рис. 7.24. Зависимость расхода газовой смеси на 2-м участке (1) и продолжительности 2-го участка (2) от температуры при $P_0 = 48$ торр [70]

Из кинетических кривых (рис. 7.22) следует, что при понижении температуры скорость реакции на каждом из трех участков резко возрастает, причем все три участка в интервале температур 273–248 К сохраняются.

Рассмотрим влияние температуры на параметры каждого участка.

Первый участок. Понижение температуры приводит к резкому (экспоненциальному) сокращению периода индукции и росту средней скорости зародышеобразования (рис. 7.23).

Из рис. 7.23, а (кривая 1) видно, что длительность периода индукции стремится к нулю приблизительно при 240 К.

Полученные экспериментальные результаты согласуются с правой ветвью известной куполообразной кривой скорости зародышеобразования Таммана [88], т. е. понижение температуры приводит к резкому ускорению процесса зародышеобразования.

Для получения количественной зависимости скорости зародышеобразования от температуры была проверена возможность описания результатов с помощью уравнения Аррениуса. Как видно из рис. 7.23, б (кривая 1), в аррениусовских координатах $\lg \bar{v}_1 - 1/T$ имеем прямую с положительным значением тангенса угла наклона, т. е. эффективная энергия активации процесса отрицательна ($E_{\text{эфф}} = -9100 \pm 800$ кал/моль). При понижении температуры на 10° скорость процесса возрастает примерно в 2 раза. Зависимость средней скорости зародышеобразования от температуры описывается уравнением (7.15):

$$\lg \bar{v}_1 (\text{торр/сек}) = \frac{9100 \pm 800}{2,303 \cdot RT} - 9,8(\pm 1,5) \quad (7.15)$$

или

$$\lg \bar{v}_1 (\text{торр/сек}) = \frac{9100 \pm 800}{2,303 \cdot RT} - 8,2(\pm 1,5) \quad (7.16)$$

($T = 273\text{--}248$ К; $R = 1,9872$ кал/моль град).

Второй участок. С понижением температуры резко сокращается расход газовой смеси на участке и продолжительность участка (рис. 7.24). Наиболее резкое уменьшение этих параметров наблюдается при переходе от 273 к 263 К (ΔP_2 уменьшается в 8,5 раза, а Δt_2 — в 19 раз). Дальнейшее понижение температуры до 248 К оказывает менее сильное влияние (ΔP_2 уменьшается в 2 раза, а Δt_2 — в 5,6 раза). Как и при увеличении пересыщения при 273 К, ΔP_2 стремится к некоторому минимальному значению ($< 0,5$ торр, что в несколько раз меньше 2–3 торр при $\sigma_0 = 350$ и 273 К), а Δt_2 — к нулю в области 240 К, когда второй участок практически исчезает и реакция начинается с максимальной скорости.

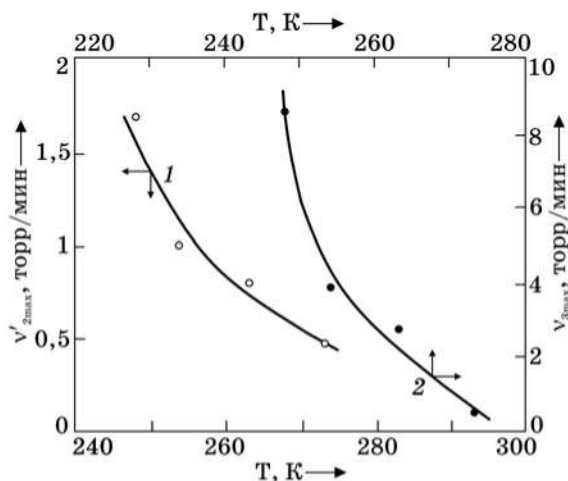


Рис. 7.25. Зависимость максимальной скорости на 1-й s-ветви 2-го участка $v'_{2, \max}$ (1) и максимальной скорости в точке перегиба на 3-м участке (2) от температуры при $P_0 = 48$ торр [70]

При переходе к более низким температурам изменяется характер второго участка. Точки, соответствующие максимальным скоростям, находятся ближе к началу участка. Практически исчезает колебательный характер реакции на участке, что может быть связано с малым расходом газов (0,6–1,2 торр).

Согласно визуальным наблюдениям при более высоких температурах осадок продукта становится заметным при меньшей средней толщине слоя карбамата. Например, при 273 К осадок виден, когда убыль давления равна 2–3 торр, а при 263 К для этого необходима убыль давления примерно 10 торр, что может быть следствием малых размеров зерен при более низких температурах. С понижением температуры возрастает плотность зародышей и уменьшается подвижность адчастиц. Пленка становится сплошной при меньшей средней толщине, состоит из более мелких зерен и содержит больше структурных дефектов. Укрупнение зерен или их блоков до видимых размеров происходит в ходе дальнейшего роста толщины пленки.

Максимальная скорость на первой s-ветви второго участка экспоненциально возрастает с понижением температуры и описывается уравнением типа уравнения Аррениуса (рис. 7.23, б, кривая 2; рис. 7.25, кривая 1):

$$\lg v'_{2, \max} = \frac{6500 \pm 600}{2,303 \cdot RT} - 5,3 (\pm 0,7) \quad (7.17)$$

$$(T = 273-248 \text{ К}).$$

Эффективная энергия активации отрицательна и равна $E_{\text{эфф}} = -6500(\pm 600)$ кал/моль. Средний температурный коэффициент $\bar{\gamma} = -1,6$.

Наблюдаемые в опытах изменения при понижении температуры, особенно при переходе от 273 до 263 К, частично могут быть обусловлены резким ослаблением влияния обратной реакции на этапах зародышеобразования и формирования сплошной пленки. Понижение температуры при одинаковом начальном давлении (и приблизительно одинаковом количестве столкновений реагирующих молекул о единицу поверхности подложки или осадка в единицу времени) качественно влияет так же, как и повышение начального давления газовой смеси при постоянной температуре. Отметим, что в данном случае постоянство P_0 одновременно означает и приблизительно постоянное начальное абсолютного пересыщения ($P_0^3 - P_{\text{дисс}}^3$) из-за малости величины $P_{\text{дисс}}^3$ (табл. 7.4).

Третий участок. При понижении температуры от 273 до 263 К общий расход газовой смеси от начала реакции до точки перегиба на третьем участке резко уменьшается — от 15 до 1,4 торр. Дальнейшее понижение температуры до 248 К не оказывает влияния на величину общего расхода газов. Максимальная скорость в точке перегиба для температур 263, 254 и 248 К наблюдается примерно при одинаковом давлении $P = 46,6$ торр.

Расход газов от начала участка до точки перегиба при 273 К составляет 4,8 торр, а для более низких температур — меньше 1 торр (табл. 7.4).

Ускоряющее влияние понижения температуры на максимальные скорости видно из рис. 7.25. Несмотря на падение давления по ходу реакции, максимальная скорость на третьем участке больше или равна максимальной скорости на 1-й s-ветви второго участка. При понижении температуры отношение $v_{3, \max}/v'_{2, \max}$ увеличивается. Например, при 273 К оно равно 1,2, а при 263 К — 3,5. Этот факт нельзя объяснить влиянием давления в точке перегиба, так как в интервале 263–248 К оно одинаково. Возможно, что с понижением температуры значительно растет шероховатость поверхности осадка.

Как видно из табл. 7.4, при одинаковых текущих давлениях эффективность соударений молекул с поверхностью пленки выше для более низких температур. Например, при понижении температуры от 273 до 248 К она увеличивается в 8 раз и при $P = 40$ торр составляет $6,25 \cdot 10^{-7}$.

Таблица 7.4

Влияние температуры на параметры кинетических кривых ($P_0 = 48$ торр) [70]

Т, К	273	263	254	248
Переохлаждение ($\Delta T = T_0 - T_{\text{он}}$), град	16	26	35	41
Равновесное давление ($P_{\text{дисс}}$), торр	12,6	4,8	2,45	1,3
Относительное начальное пересыщение (σ_0)	55,3	1000	7520	50337
Начальное отклонение от равновесия ($P_0 = P_0 - P_{\text{дисс}}$) торр	35,4	43,2	45,5	46,7
Абсолютное начальное пересыщение ($P_0^3 - P_{\text{дисс}}^3$), торр	108592	110482	110577	110590
Первый участок-период индукции				
Длительность, сек	90±36	40±11	28±8	16±4
Средняя скорость зародышеобразования, торр · сек ⁻¹ · 10 ³	2,2	5,0	7,1	12,5
То же, торр · мин ⁻¹	0,13	0,3	0,43	0,75
Второй участок				
Продолжительность участка, мин	54±20	2,8±0,6	1,1±0,3	0,5
Расход газовой смеси на участке, торр	10,2±2,5	1,2±0,9	1,0±0,4	0,6
Средняя скорость на участке, торр · мин ⁻¹	0,2±0,04	0,43±0,15	0,87±0,3	1,2

Продолжение табл. 7.4

Т, К	273	263	254	248
Максимальная скорость на 1-й s-ветви, торр мин ⁻¹	0,48±0,09	0,81±0,07	1,1±0,3	1,7
Третий участок				
Общий расход смеси до точки перегиба, торр	15±3,5	1,4±0,4	1,4±0,3	1,4±0,6
Расход газов от начала третьего участка до точки перегиба, торр	4,8	0,2	0,4	0,8
Глубина реакции в точке перегиба	0,4	0,03	0,03	0,03
Максимальная скорость в точке перегиба, торр мин ⁻¹	0,57±0,06	2,8±0,8	3,9±0,6	8,7±1
Число соударений молекул о единицу поверхности за 1 сек (см ⁻² · сек ⁻¹ · 10 ⁻²¹)	8,3	8,45	8,6	8,75
25	10,4	10,6	10,8	10,9
30	12,4	12,7	13	13,1
35	14,5	14,8	15,1	15,3
40	16,6	17	17,3	17,5
Число реагирующих молекул на 1 см ² поверхности за 1 сек (см ⁻² · сек ⁻¹ 10 ⁻¹⁵)	0,14	0,30	0,50	1,38
25	0,30	0,54	1,04	2,54

T, К	273	263	254	248
30	0,50	0,80	1,70	4,30
35	—	1,20	2,59	5,60
40	—	1,97	4,16	10,60
Эффективность соударений · 10 ⁷ P = 20 торр	0,17	0,36	0,59	1,43
25	0,33	0,5	0,97	2,50
30	0,40	0,62	1,42	3,30
35	—	0,81	1,67	3,70
40	—	1,10	2,5	6,25

Как и в случае первых двух участков кинетических кривых, температурная зависимость суммарной скорости реакции на третьем участке описывается уравнением Аррениуса с отрицательной энергией активации (рис. 7.26).

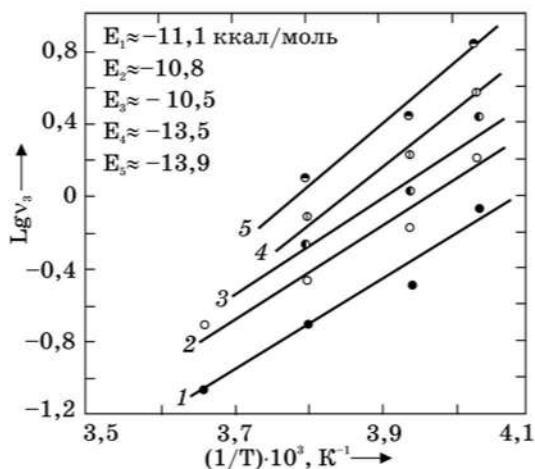


Рис. 7.26. Зависимость логарифма суммарной скорости реакции на 3-м участке от обратной температуры при одинаковом давлении: 1 — 20; 2 — 25; 3 — 30; 4 — 35; 5 — 40 торр [70]

Энергию активации на всем третьем участке определяли по данным для пяти одинаковых давлений (40, 35, 30, и 20 торр). Она оказалась равной $E_{\text{эфф}} = -10 \div -14$ ккал/моль. Средний температурный коэффициент $\gamma \approx -2,5$. В случае кривой 1:

$$\lg v_3 = \frac{11100}{2,303 \cdot RT} - 10 \quad (7.18)$$

Таким образом, наиболее сильное ускоряющее влияние понижения температуры наблюдается на третьем участке кинетических кривых.

Значения скоростей при одинаковой глубине превращения и одинаковом давлении, полученные при анализе кривых в целом — без разделения на участки, приведены в табл. 7.5 и 7.6. При глубине реакции 10 % понижение температуры от 273 до 248 К приводит к возрастанию скорости в 44 раза, а при $\alpha = 30$ % скорости различаются в 11 раз. При одинаковом давлении и одинаковом расходе газов (табл. 7.6) скорость процесса на всем его протяжении выше для более низких температур. Даже на больших глубинах, когда прореагировало 30 торр газовой смеси, понижение температуры от 273 до 248 К приводит к шестикратному росту скорости.

Таблица 7.5

**Значения скоростей процесса
при одинаковых глубинах реакции
и различных температурах ($P_0 = 48$ торр) [70]**

Скорость (торр/мин) при глубине реакции, %	273К	263К	254К	248К
10	0,2	2,0	3,9	8,7
20	0,1	1,2	2,6	5,2
30	0,3	0,8	1,7	3,3
50	0,4	0,4	0,7	1,5
70	0,15	0,15	0,15	0,3
80	0,1	0,08	0,09	—

Таблица 7.6

**Значения скоростей процесса
при одинаковых давлениях и расходах газов
при различных температурах ($P_0 = 48$ торр) [70]**

Давление, торр	47	45	43	38	28	18
Скорость (торр/мин)						
при 273 К	0,4	0,4	0,15	0,27	0,37	0,09
при 248 К	3	8	8	4,2	1,8	0,5
Отношение скоростей	7,5	20	53	16	5	6

На рисунке 7.27 показано, как изменяется количество прореагировавшей газовой смеси со временем при разных температурах. Видно, что одинаковое количество карбамата образуется быстрее при более низких температурах. Например, чтобы прореагировало 15 торр смеси, при 273 К требуется 58 мин, а при 248 К – лишь 4 мин, т. е. в 14 раз меньше. Если при 273 К за первые 10 мин реагирует 3,5 торр, то при 263 К – 10,3 торр, а при 248 К – уже 24 торр газовой смеси.

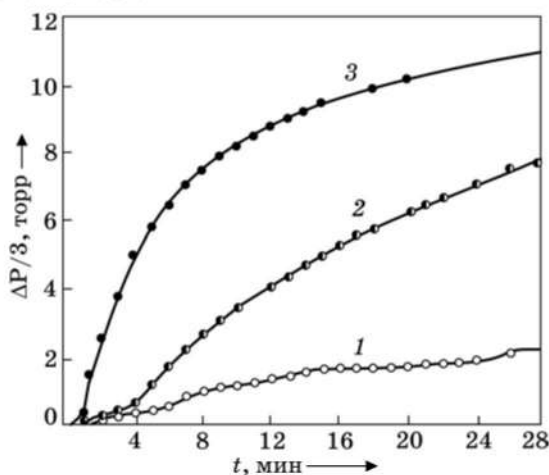


Рис. 7.27. Количество прореагировавшей газовой смеси ($P_0 = 48$ торр) в зависимости от времени при разных температурах: 1 – 273; 2 – 263; 3 – 248 К [70]

Время полупревращения также уменьшается с понижением температуры:

Т, К	273	263	254	248
$(P_0 - P_{\text{дисс}})/2$, торр	17,7	21,6	22,8	23,3
$t_{1/2}$, мин	76	30	15	8

Как было уже отмечено, понижение температуры при одинаковом начальном давлении качественно влияет таким же образом, как и повышение начального давления газовой смеси в изотермических условиях ($T = 273 \text{ К}$). В обоих случаях наблюдается ускорение процесса – уменьшается период индукции, возрастают скорости, сокращается продолжительность второго участка и расход газов на нем. Сравнение результатов, приведенных в табл. 7.3 и 7.4, показывает, что увеличение σ_0 за счет повышения P_0 при 273 К оказывает более сильное ускоряющее влияние на процесс, чем увеличение σ_0 за счет понижения температуры при постоянном $P_0 = 48$ торр (табл. 7.7)

Таблица 7.7

Параметр и направление его изменения	Изменение при 7-кратном увеличении σ_0 при 273 К за счет изменения P_0 от 48 до 89 торр	Изменение при 18-кратном увеличении σ_0 при $P_0 = 48$ торр за счет понижения температуры от 273 до 263К
$\tau_{\text{инд}}$ – сокращается	в 11 раз	в 2 раза
$v'_{2, \text{max}}$ – возрастает	4,8 раза	1,7 раза
ΔT_2 – сокращается	18 раз	19 раз
ΔP_2 – уменьшается	2,5 раза	8,5 раз
$v_{3, \text{max}}$ – увеличивается	10 раз	5 раз
Расход газов от начала третьего участка до точки перегиба (ΔP_3) – уменьшается	0,9 раза	24 раза

Видно, что при увеличении σ_0 за счет изменения начального давления большинство параметров, кроме ΔP_2 и ΔP_3 , изменяются

гораздо сильнее; продолжительность второго участка в обоих случаях изменяется одинаково.

С понижением температуры размер закритических зародышей и подвижность адчастиц уменьшаются, а коэффициент конденсации, поверхностная концентрация адчастиц и плотность зародышей возрастают. В этих условиях пленка становится сплошной при меньшей средней толщине, состоит из более мелких зерен и содержит больше структурных дефектов.

В отличие от всех других параметров, значения которых возрастают или уменьшаются непрерывно, значения ΔP_2 изменяются по-другому: после достижения минимального значения они начинают возрастать (от 4,8 до 5,5–6,4 торр при 273 К и $P_0 = 48$ –90 торр и от 0,2 до 0,8 при $P_0 = 48$ торр и $T = 263$ –248 К) (табл. 7.3 и 7.4). Эти результаты указывают на то, что получаемые при 273 К и $P_0 = 48$ –90 торр ($\sigma_0 = 55$ –364) сетчатые пленки содержат очень большое количество пустот, для заполнения которых требуется большое количество газовой смеси. В случае пленок, получаемых при $P_0 = 48$ торр и $T = 263$ –248 К ($\sigma_0 = 1000$ –50337), количество пустот и расход газов для их заполнения сокращаются в десятки раз. Последнюю стадию формирования полностью сплошной пленки путем полного заполнения пустот в нашем случае можно считать самой медленной. К числу медленных, по-видимому, можно отнести и предпоследнюю стадию слияния крупных островков с образованием единой сетки (коалесценция II). Таким образом, с повышением температуры при постоянном P_0 резко уменьшается скорость заполнения каналов и затрудняется переход к третьему участку. Кроме того, наблюдается высокая устойчивость к коалесценции вторичных зародышей.

Отметим, что данные по влиянию температуры указывают также на то, что обратная реакция может тормозить переход от второго к третьему участку, особенно при $T \geq 273$ К. С другой стороны, при $T \leq 263$ К быстрая реакция может сопровождаться значительным саморазогревом приповерхностного слоя осадка.

Результаты опытов при одинаковом начальном относительном пересыщении и одинаковом начальном удалении от равновесия. Результаты опытов при одинаковом начальном относительном пересыщении $\sigma_0 \approx 50$ ($P_0/P_{\text{дисс}} = 3,6 \div 3,8$) в температурном интервале 263–283 К представлены на рис. 7.28 и в табл. 7.8.

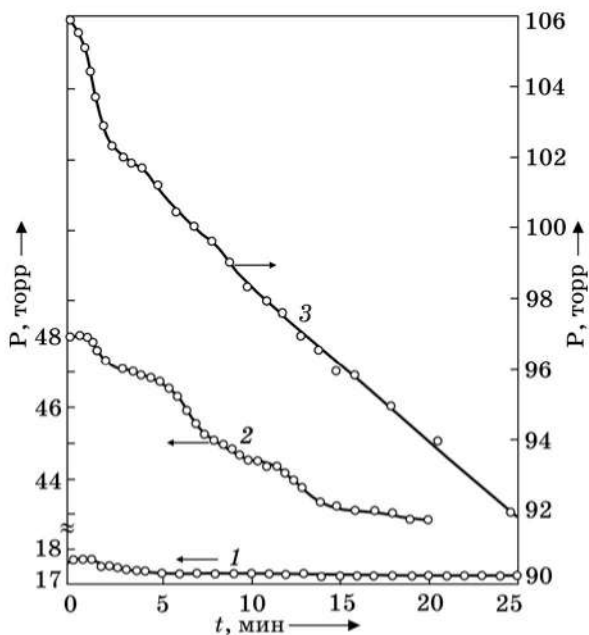


Рис. 7.28. Кинетические кривые при одинаковом начальном относительном пересыщении ($\sigma_0 = (P_0/P_{\text{дисс}})^3 = 46 \div 55$) и различных температурах: 1 – 263; 2 – 273; 3 – 283 К [70]

Из рисунка 7.28 (кривая 1) видно, что при $P_0 = 17,8$ торр и $T = 263$ К реакция идет очень медленно. За первые 10–15 мин убыль давления – около 0,5 торр, затем давление изменяется еще медленнее. За время наблюдения (380 мин) суммарное изменение давления составило примерно 1,3 торр. Начальное давление $P_0 = 17,8$ торр при 263 К, по-видимому, близко к критическому, ниже которого реакция при 263 К практически не идет. Напомним, что при 273 К аналогичное критическое давление равно ≈ 33 торр ($\sigma_0 \approx 18$), т. е. оно растет с ростом температуры. Судя по данным для 263 и 273 К, критическое начальное относительное пересыщение σ_0 , необходимое для зарождения новой фазы, наоборот, уменьшается с повышением температуры.

Кривая 2 ($P_0 = 48$ торр и $T = 273$ К) проанализирована выше.

Таблица 7.8

Влияние температуры при одинаковом относительном начальном пересыщении и одинаковом начальном удалении от равновесия на параметры кинетических кривых [70]

T, К	263	273	283	273
P_0 , торр	17,8	48,1	105,7	88,8
$P_{\text{дисс}}$, торр	4,8	12,6	29,6	12,6
$P_0/P_{\text{дисс}}$	3,7	3,8	3,6	7,05
σ_0	51	55,6	45,5	350
ΔT , град	13	16	17,3	25
$\Delta P_0 = (P_0 - P_{\text{дисс}})$, торр	13	35,5	76,1	76,2
$(P_0^3 - P_{\text{дисс}}^3)$, торр ³	5529	109284	1154998	698227
$\tau_{\text{инд}}$, сек	80-?	90±36	15±5	8±2
\bar{v}_1 , торр/мин	—	0,13	0,8	1,45
$v'_{2, \text{max}}$, торр/мин	—	0,48±0,01	2,6±0,4	2,3±0,6
$t_{1/2}$, мин	>380	70	≈95	≈15

На кривой 3 ($P_0=106$ торр и $T=283$ К) регистрируется только короткий период индукции и второй участок. За время наблюдения (150 мин) перехода к третьему участку не происходит, т. е. сплошная пленка не образуется. Так как при 273 К третий участок на кинетических кривых регистрируется лишь при давлениях выше некоторого критического давления ($P_0 \approx 48$ торр, $\sigma_0 \approx 55$), начальное давление $P_0=106$ торр при 283 К, вероятно, лежит ниже критического давления при этой температуре. Критическое начальное пересыщение σ_0 , при котором регистрируется третий участок, по-видимому, растет с повышением температуры.

На кривой 3 сохраняется колебательный характер второго участка. Обращает на себя внимание большой расход газов (4 торр) на 1-й s-ветви и ее малая продолжительность.

Из изложенного выше и рис. 7.28 видно, что при одинаковом начальном пересыщении ($\sigma_0 - 1$) суммарная скорость реакции на первом и втором участках сильно растет с повышением температуры. Например, при повышении температуры от 273 до 283 К ($\sigma_0 \approx 50$) период индукции сокращается в 6 раз, а $v'_{2\max}$ увеличивается в 5,4 раза. Это становится понятным, если учесть, что в соответствии с уравнением (7.11) коэффициент пропорциональности в этом случае равен скорости обратной реакции, которая и должна расти с ростом температуры.

Следует отметить, что при условии постоянства относительного начального пересыщения более высоким температурам соответствует и более высокое переохлаждение (табл. 7.7). Кроме того, при условии постоянства σ_0 в опытах при более высокой температуре используется и более высокое начальное давление.

Полученные результаты подтверждают сделанный выше вывод о преобладающем влиянии на скорость процесса увеличения начального давления по сравнению с понижением температуры. Для всех трех участков это можно показать аналитически, если учесть опытные значения энергий активации и тот факт, что при постоянном σ_0 начальное давление увеличивается с повышением температуры по такому же закону, как и $P_{\text{дисс}}$ [70]. Следовательно, при повышении температуры и сохранении постоянного значения начального относительного пересыщения скорость растет значительно быстрее за счет увеличения начального давления по сравнению с уменьшением эффективной константы скорости за счет роста температуры.

Для изучения влияния температуры при одинаковом начальном превышении P_0 над $P_{\text{дисс}}$ были проведены опыты при 273 и 283 К и $\Delta P_0 = P_0 - P_{\text{дисс}} = 76$ торр. Полученные результаты приведены на рис. 7.29 и в табл. 7.7. Здесь необходимо учитывать, что $(P_0^3 - P_{\text{дисс}}^3)$ при 283 К равно 1154998, а при 273 К — 698227, т. е. при 283 К оно больше в 1,65 раза. Кроме того, при переходе от 273 к 283 К σ_0 уменьшается в 7,7 раза, а переохлаждение — в 1,45 раза.

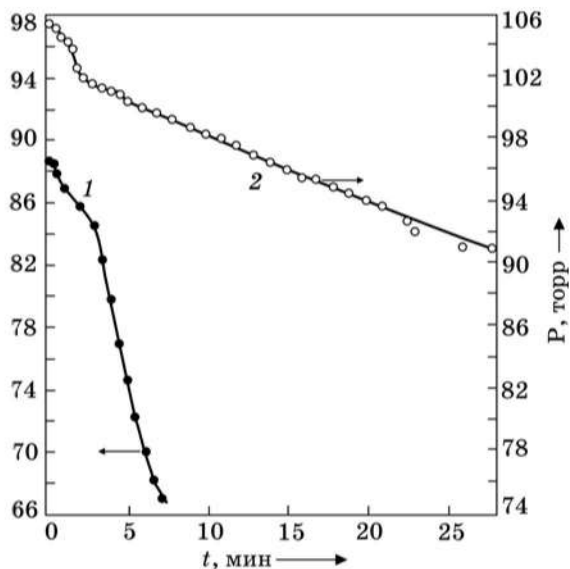


Рис. 7.29. Кинетические кривые при одинаковом начальном удалении от равновесия ($\Delta P_0 = P_0 - P_{\text{дисс}} = \text{const} = 76$ торр): 1 – 273; 2 – 283 К [70]

Как видно из табл. 7.8 и рис. 7.29, при увеличении температуры на 10° происходит 2-кратное увеличение периода индукции. Максимальная скорость на 1-й s-ветви второго участка примерно одинакова (2,3 и 2,6 торр/мин). В целом при 273 К и $P_0 = 89$ торр процесс протекает значительно быстрее, чем при $T = 283$ К и $P_0 = 105,7$ торр, за счет реализации третьего участка, сопровождающегося резким ускорением реакции. За первые 10 мин при 283 К реагирует 8 торр газовой смеси, за это же время при 273 К в карбонат превращается 29 торр смеси, т. е. в 3,6 раза больше.

Ниже приведены значения скоростей при одинаковом абсолютном пересыщении ($P^3 - P_{\text{дисс}}^3 = 89125$) и различных температурах:

Т, К	283	273	263	254
v , торр/мин	0,26	0,4	2,6	4,4

В этом случае скорость возрастает с понижением температуры.

Таким образом, при одинаковом начальном относительном пересыщении σ_0 процесс (на первом и втором участках) ускоряется с повышением температуры за счет преобладающего влияния на-

чального давления, а при одинаковом начальном удалении от равновесия ($P_0 = P_0 - P_{\text{дисс}}$) или одинаковом абсолютном пересыщении ($P^3 - P_{\text{дисс}}^3$) реакция протекает быстрее при понижении температуры, как и в случае одинакового начального давления P_0 . Отметим, что при одинаковом ($P^3 - P_{\text{дисс}}^3$) суммарная скорость реакции в соответствии с уравнением (7.10) пропорциональна константе скорости прямой реакции $c \cdot k_{\text{пр}}$.

Как уже отмечалось, порядок реакции на третьем участке кинетических кривых при температурах 263, 254 и 248 К также равен 3 (рис. 7.30, а).

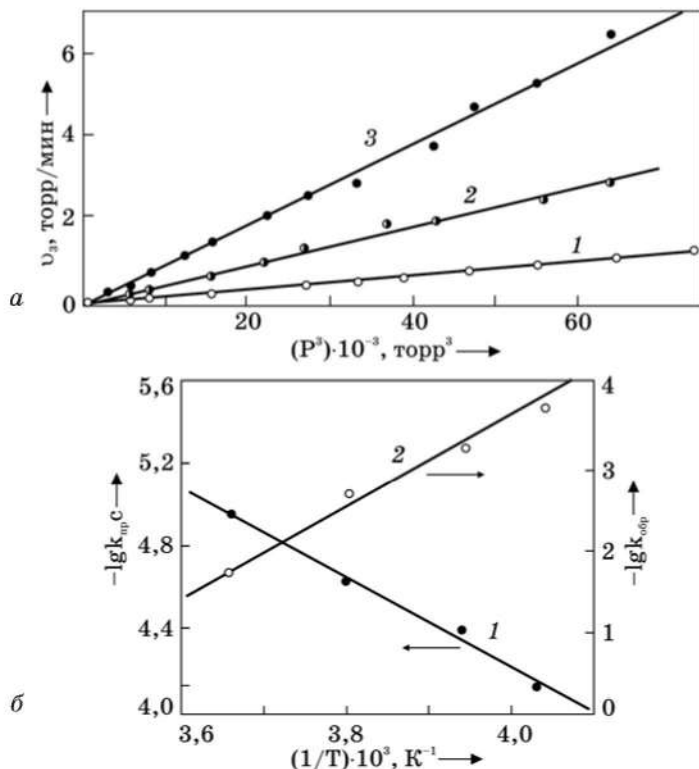


Рис. 7.30. Влияние температуры на скорость реакции: а — зависимость суммарной скорости реакции на 3-м участке от P^3 при различных температурах: 1 — 263; 2 — 254; 3 — 248 К; б — зависимость логарифма константы скорости прямой (1) и обратной (2) реакции от обратной температуры [70]

Значения констант скоростей прямой и обратной реакции были определены графически (рис. 7.30), а также расчетным путем с использованием метода наименьших квадратов (табл. 7.9). Эффективная энергия активации прямой реакции оказалась равной $E_{\text{пр}} = -10100 \pm \pm 500$, а для обратной реакции $-E_{\text{обр}} = 25000 \pm 1500$ ккал/моль.

Таблица 7.9

Значения констант скоростей прямой и обратной реакций при различных температурах [70]

Т, К	273	263	254	248
$c \cdot k_{\text{пр}} \cdot 10^5, \text{ торр}^{-2} \text{ мин}^{-1}$	1,1	2,3	3,9	7,61
$k_{\text{обр}} \cdot 10^3, \text{ торр/мин}$	22	2,1	0,58	0,187

Суммарную скорость реакции на третьем участке при давлениях газовых смесей выше равновесного можно описать следующим уравнением:

$$v_3 \approx 10^{-13} P^3 \exp(10100/RT) - 10^{19} \exp(-25000/RT), \quad (7.19)$$

где v_3 – суммарная скорость на третьем участке, торр/мин; P – текущее давление, торр, $P > P_{\text{дисс}}$; $T = 248\text{--}273$ К.

Из полученного уравнения следует, что для прямой реакции предэкспоненциальный множитель $k_0 \approx 10^{-13} \text{ торр}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1} \approx 1,36 \cdot 10^{-48}$ молекул карбамата $^{-2} \cdot \text{см}^4 \cdot \text{сек}^{-1}$.

Оценка энергии активации прямой реакции при $(P^3 - P_{\text{дисс}}^3) = = 40875$ в температурном интервале 263–248 К дает значение $E_{\text{пр}} = -12,8$ ккал/моль.

7.7. Механизм реакции

Реакция образования твердого карбамата аммония из газообразных смесей аммиака с CO_2 – пример процесса, в ходе которого одновременно осуществляется химическая реакция и физический процесс кристаллизации (химическая кристаллизация). Изложенные выше результаты показывают, что процесс является гетерогенным и весьма сложным. Первоначальный фронт реакции проходит по поверхности реактора, а затем по поверхности образовавшегося осадка карбамата. Все основные физические стадии (включая и ступенчатые фазовые, и внутрифазовые переходы), имеющие место на этапах зародышеобразования, формирования сплошной пленки и

ее послышного роста, сопровождаются соответствующими изменениями на кинетических кривых. [Отметим, что практически линейный отрезок на кинетических кривых, предшествующий третьему участку, может быть обусловлен особенностями кинетики возникновения и разрастания шеек (мостиков, перемычек), а также особенностями массопереноса в этом случае за счет поверхностной диффузии [81]]. Автокаталитический характер реакции проявляется во время периода индукции, на втором и на третьем участках. Логично предположить, что молекулы карбамата образуются и встраиваются в ионную решетку одновременно, т. е. процессы химического превращения и физического роста толщины ионной пленки протекают синхронно.

Учитывая колебательный характер третьего участка на некоторых кинетических кривых (рис. 7.3), вполне возможно, что послойный рост сплошной пленки в действительности происходит периодически с предварительным образованием трехмерного слоя (десятки монослоев) хемосорбированных цепочек прочно связанных полярных комплексов 2 : 1 с благоприятной для реакции ориентацией (рис. 7.31).

Как и в случае замороженных при 77 К гомогенизированных твердых смесей (гл. 6), превращение происходит по типу кооперативного процесса (с синхронным разрывом одних и образованием других связей в цепочках) либо по цепному механизму (ионно-энергетические цепи с тепловым разветвлением). В любом случае имеет место коллективный процесс. Предполагаемая цепочечная структура твердых комплексов 1 : 1 и 2 : 1 типа $\infty : \infty$ изображена на рис. 7.31.

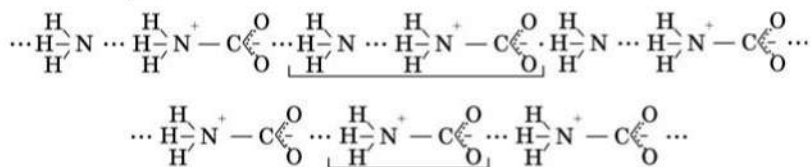


Рис. 7.31. Предполагаемая цепочечная структура твердых комплексов $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{CO}_2$ и $(\text{H}_3\text{N})_2 \cdot \text{CO}_2$

Важно отметить, что в области 77 К система $2\text{NH}_3 - \text{CO}_2$ — одна из наиболее реакционноспособных систем при низких температурах (гл. 6), что можно объяснить высоким средством молекул CO_2 к электрону (3,8 эВ = 87,6 ккал/моль [89]) по сравнению, например, с молекулами галогенов, небольшими размерами моле-

кул NH_3 и CO_2 , большим тепловым эффектом реакции. Важную роль должны играть внутри- и межцепочечные водородные связи, а также сильно полярный или ионный характер вновь образующихся связей.

Результаты оценки энергии образования ионных комплексов $2\text{NH}_3 \cdot \text{CO}_2$ приведены в табл. 7.10. Видно, что самопроизвольное их образование возможно.

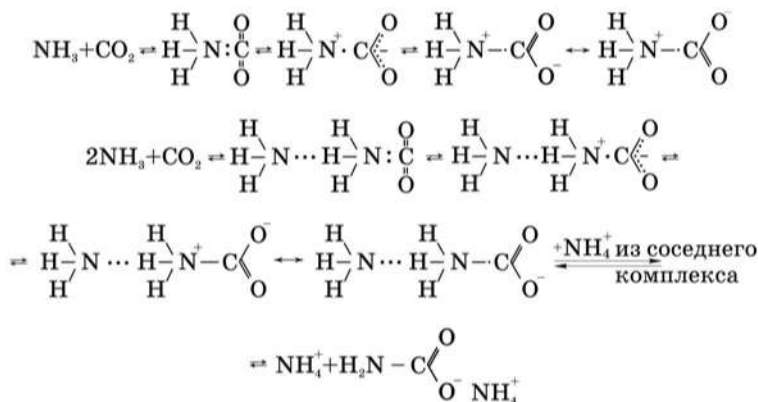
Таблица 7.10

Оценка энергии образования ионных комплексов $(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2$

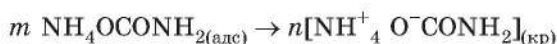
Процесс	Требуемая или высвобождающаяся энергия, эВ
Потенциал ионизации молекулы $\text{NH}_3(\text{газ})$	10,15 ÷ 10,40
Сродство молекулы CO_2 к электрону	–3,8
Энергия кулоновского взаимодействия противоположно заряженных компонентов комплекса (межионное расстояние в комплексе $r \approx 3\text{\AA}$)	–4,9
Образование ковалентной связи N–C в комплексе	–1,5
Поляризация ионной парой соседних комплексов	–1,0
Итого	–1,0 ÷ –0,8

Химический процесс образования карбамата включает следующие основные стадии:

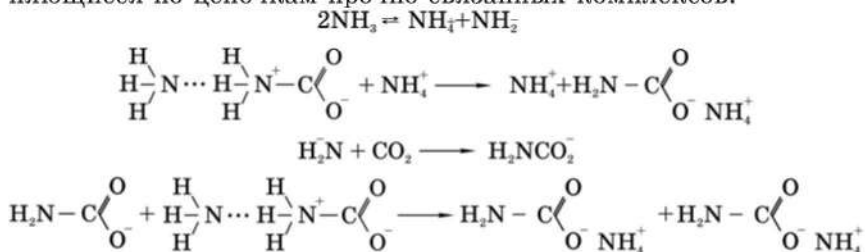
- адсорбция и хемосорбция реагентов на поверхности реактора;
- образование трехмерного конденсата на наиболее активных точках или участках подложки;
- поверхностная диффузия адсорбированных молекул и их ассоциатов;
- последовательное образование адсорбированных промежуточных комплексов состава 1 : 1 и 2 : 1 с донорно-акцепторной связью, комплексов с переносом заряда, цвиттер-ионной формы карбаминной кислоты и карбамата аммония путем туннелирования электронов и протонов в цепочках прочно связанных комплексов, обеспечивающих кооперативность элементарных процессов:



• кооперативное образование закрепленных на наиболее активных точках или участках подложки зародышей новой фазы в пересыщенных трехмерных микроскоплениях из n монослоев карбамата



Возможные цепные реакции с участием в качестве активных промежуточных частиц ионов NH_4^+ , NH_2^- и H_2NCO_2^- , распространяющиеся по цепочкам прочно связанных комплексов:



Напомним (см. гл. 6), что при размораживании гомогенизированных твердых смесей $2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2$, полученных при 77 К, быстрая реакция сопровождается резким (на несколько порядков) всплеском электропроводности и хемилюминесценции [39, 49, 65]. Хемилюминесценция частично может быть обусловлена рекомбинацией противоположно заряженных ионов (обрыв ионных цепей). Определенный вклад в хемилюминесценцию могут вносить и колебательно-возбужденные (за счет теплоты реакции) молекулы CO_2 .

Предложенные выше схемы механизма реакции требуют некоторых пояснений.

Молекулярная форма карбаминовой кислоты H_2NOCOON не фигурирует в схемах, так как в ИК-спектрах смесей при 77 К не обнаружено полос, которые можно было бы отнести к связи $\text{O}-\text{H}$. Сразу после конденсации газовой смеси регистрируется характеристическая полоса 1335 см^{-1} , интенсивность которой при постоянном количестве аммиака возрастает с ростом его разбавления CO_2 (смеси 1 : 1, 1 : 8 и 1 : 20) [39, 42, 56, 60]. Эту полосу можно отнести к колебанию полярной связи $\text{N}-\text{C}$ или ионного карбоксила в комплексах 1 : 1 или в цвиттер-ионной форме кислоты $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CO}_2^-$. Сохранение в твердых смесях при низких температурах ионной формы карбаминовой кислоты (по другой терминологии – внутренней соли) энергетически может быть более выгодным, чем в случае молекулярной формы, особенно если образуется новая фаза с ионной решеткой. Влияние энтропийного фактора в случае твердофазных процессов при низких температурах сильно ослабляется. Если все-таки нейтральная форма реализуется, например при некотором повышении температуры, то это, скорее всего, происходит не путем внутримолекулярного переноса протона в отдельных молекулах, а путем его переноса от соседней молекулы, входящей в данную или параллельную ей цепочку, с одновременной передачей своего протона другой соседней молекуле (эстафетный механизм передачи или эффект домино).

Подобным образом, по-видимому, происходит и образование иона NH_4^+ (путем перехода H^+ из заряженной группы H_3N^+- к молекуле NH_3 , связанной с этой группой и с карбоксильной группой водородными связями) и его небольшой сдвиг к отрицательно заряженному атому кислорода O^- (рис. 7.31). Следует еще раз подчеркнуть, что водородные связи должны играть особую роль в протекании данной реакции.

Отметим, что сродство молекулы NH_3 к протону составляет 9.4 эВ [89]. Оно значительно больше, чем у молекулы H_2O (7.3 эВ). Мы полагаем, что для реакции образования карбамата рассматриваемая стадия образования NH_4^+ является лимитирующей. Забегая вперед, отметим, что одновременно эта же стадия (только с противоположным движением атомов) является лимитирующей и в реакции разложения карбамата.

Резкий переход при 195 К (когда отсутствует обратная реакция, а подвижность адчастиц снижается настолько, что они удерживаются в самой точке соударения с подложкой или с поверхностью осадка или же рядом с ней и когда ПК-механизм осаждения может смениться ПА-механизмом) от интенсивного зародышеобразования и экзотермического осаждения большей части га-

зовой смеси к очень медленному последующему процессу можно объяснить тем, что в условиях недостаточной скорости тепловыделения за счет реакции на поверхности осадка образуется слой аморфного продукта, адсорбционная и автокаталитическая активность которого намного ниже, чем у кристаллического, и который содержит множество структурных дефектов. В пользу этого предположения свидетельствуют результаты опытов с отжигом (рис. 7.15, *a*). Аморфизацию верхнего слоя осадка, особенно при увеличении P_0 , может вызывать и быстрый отвод тепла из зоны реакции, в том числе и через газовую фазу. Именно так можно объяснить результаты, приведенные на рис. 7.14. Энергия активации поверхностной диффузии – порядка 7–10 ккал/моль.

Сильное тормозящее влияние на ход быстрой реакции и на процесс кристаллизации образующегося продукта могут оказывать примеси и возможный во время быстрой реакции низкотемпературный “захват” твердым карбаматом некоторого количества молекул аммиака и CO_2 , их комплексов и карбаминовой кислоты, что может приводить к изменению первоначального состава паровой фазы. Образование таких неравновесных твердых растворов в замороженном состоянии также должно способствовать аморфизации осадка. Подчеркнем, что начальная скорость реакции при 195 К и $P_0 = 48$ торр примерно в 20–25 раз больше, чем при 248 К.

В условиях сильного снижения подвижности адчастиц важное значение могут иметь также напряженное механическое состояние замороженного осадка, большие концентрации внутренних механических микро- и макронапряжений и их сильно заторможенная релаксация, что может приводить к частичному отслаиванию осадка от подложки, растрескиванию, разрушению на мелкие осколки [39].

Общий объем 2 молей твердого аммиака и 1-го моля твердой CO_2 равен $22,66 \times 2 + 25,88 = 71,2 \text{ см}^3$. Молярный объем кристаллического карбамата аммония равен $55,7 \text{ см}^3$, т. е. объем системы уменьшается примерно на 22 %. При этом не исключено, что отдельные стадии, например, связанные с образованием Н-связей или с встраиванием в равновесную ионную решетку молекул карбамата, могут сопровождаться некоторым увеличением объема по сравнению с объемом предшествующего состояния.

Вопрос о причинах резкого замедления первоначально быстрой реакции и неполного ее протекания при 195 К (если осадок не подвергать отжигу) требует дальнейших исследований. Кроме рассмотренных выше причин, необходимо также учитывать следующее: адсорбируемость и абсорбируемость молекул аммиака

(по этим параметрам они сходны с молекулами воды) и CO_2 ; большую склонность молекул аммиака к кластеризации (подобно молекулам воды); возможность сосуществования фаз карбаминевой кислоты и карбамата; образование (наряду с комплексами 1 : 1 и 2 : 1) и соосаждение молекулярных кластеров аммиака. Кластерные включения нарушают стехиометрию, усиливают неравновесность и дефектность осадка, неоднородность структуры по его толщине, в результате чего из-за недостаточности саморазогрева и затруднительности процессов замуровывания, коалесценции и кристаллизации или перекристаллизации быстрое формирование каждого нового тонкого слоя на поверхности осадка становится невозможным.

Таким образом, как и в случае других быстрых низкотемпературных реакций (рис. 6.46), скорость образования карбамата аммония на всех трех участках кинетических кривых в интервале 293–195 К при постоянном P_0 исходных газовых смесей стехиометрического состава экспоненциально растет с понижением температуры. С другой стороны, хотя имеющиеся в литературе данные по кинетике этой реакции часто отрывочны и противоречивы [39, 51, 53, 70], есть основания утверждать [90], что в отличие от других низкотемпературных реакций аномальная температурная зависимость скорости данной реакции при одинаковом P_0 простирается вплоть до 500 К, в том числе и по причине резкого нарастания скорости обратной реакции. При температурах 248–93 К, когда реакция протекает с наибольшими скоростями, обратная реакция практически отсутствует.

Изложенные выше результаты количественного исследования кинетических закономерностей рассматриваемой реакции показывают, что скорость этой реакции можно широко варьировать путем изменения природы и величины реакционной поверхности, давления исходных газовых смесей стехиометрического состава, температуры, концентрации примесей, в частности следов H_2O , остаточных газов и др. Наиболее сильное ускоряющее действие оказывают увеличение давления и понижение температуры. Отметим, что тормозящие реакцию примеси одновременно не позволяют ей в полной мере проявить свой автокаталитический характер.

Установленные в режиме химического осаждения из газовой фазы кинетические закономерности протекания автокаталитической реакции между аммиаком и CO_2 , очевидно, характерны и для других быстрых низкотемпературных реакций типа $\Gamma + \Gamma = \text{Тв}$ в молекулярных донорно-акцепторных системах с сильным коллективным взаимодействием (гл. 6), а также для физических процессов кристаллизации отдельных реагентов из пара.

Быстрая самопроизвольная кислотнo-основная реакция между NH_3 и CO_2 , дающая карбаминовую кислоту или карбамат аммония, содержащие копланарную пептидную связь $-\text{NH}-\underset{\text{I}}{\text{C}}=\text{O}$,

может играть важную роль в низкотемпературных процессах химической и предбиологической эволюции Вселенной. Учитывая большое разнообразие быстрых низкотемпературных реакций (гл. 6) и высокоорганизованную структуру живых систем, можно полагать, что низкие температуры могут способствовать и синтезу, в частности, других аминокислот, необходимых для жизнедеятельности простейших организмов. Наличие лишь одного из стереоизомеров в аминокислотах также может быть следствием низкотемпературных реакций.

7.8. Кинетика реакции разложения твёрдого карбамата аммония

При температуре выше 248 К процесс химического осаждения карбамата аммония из паровой фазы обратим. Поэтому для анализа процесса в целом необходимы данные по кинетике не только прямой, но и обратной реакции.

Термическое разложение карбамата аммония, как и других аммонийных солей, относится к гетерогенным химическим реакциям, протекающим без образования стабильных твердых продуктов. В реакциях такого типа процесс образования новой твердой фазы отсутствует, а единственной кристаллизационной стадией является разрушение решетки исходного вещества.

Практический интерес к реакции диссоциации карбамата аммония обусловлен не только тем, что он является промежуточным продуктом при синтезе карбамида из аммиака и CO_2 , но и выявлением возможностей его использования как самостоятельного товарного продукта или полупродукта в разных отраслях народного хозяйства, например в качестве удобрения.

7.8.1. Методика эксперимента

Кинетику разложения карбамата исследовали манометрическим методом, измеряя давление паров, выделившихся в постоянный объем предварительно вакуумированной системы. Использовали ртутный и/или мембранный манометры. Применение мембранного манометра позволяет получать более точные результаты на начальном участке реакции, когда давление газообразных продуктов мало.

Опыты проводили с образцами, полученными в ходе прямой реакции при одинаковой температуре (273 К). При этом учитывали, что для получения воспроизводимых результатов необходимо использовать образцы с одинаковыми свойствами.

Общие подготовительные операции эксперимента включали вакуумирование всех используемых объемов вакуумной установки (кроме реактора с осадком) и предварительное выдерживание реактора при температуре опыта в течение 10–15 мин. Образовавшуюся в ходе термостатирования паровую фазу затем в течение 30 с вымораживали в ловушку. Чтобы определить количество неразложившегося карбамата и среднюю толщину слоя осадка, перед удалением паровой фазы измеряли давление в системе и на основе баланса по давлению рассчитывали толщину слоя твердого карбамата. Не исключено, что удаление паровой фазы может вызывать некоторое понижение температуры на поверхности осадка, которое будет тем заметнее, чем выше скорость разложения.

Началом реакции разложения считали момент отключения охлаждаемой жидким азотом ловушки. Отметим, что в некоторых опытах при $t = 0$ остаточное давление в реакторе составляло $\approx 0,5$ торр.

Наблюдение за ходом реакции во времени осуществляли четырьмя способами:

1. С помощью ртутного манометра, используя тот же объем, что и при изучении прямой реакции.

2. С помощью мембранного манометра, используя объем в 4 раза больший, чем в первом случае.

3. С одновременным использованием ртутного и мембранного манометров и того же объема, что и в предыдущем случае (этот способ позволяет сравнить количественные результаты, полученные с помощью 2 манометров в одинаковых условиях).

4. Путем непрерывного удаления паров аммиака и CO_2 в охлаждаемую жидким азотом ловушку в течение нескольких минут и последующего измерения количества вымороженной паровой смеси с учетом соответствующих коэффициентов перепуска. В этом случае прямая реакция (она отсутствует) не должна оказывать влияния на полученные значения скоростей и таким образом можно избавиться от влияния обратимости. Этот способ позволяет получить значения скоростей реакции разложения в вакууме без построения кинетических кривых и их графического дифференцирования. Продолжительность удаления паровой смеси, с одной стороны, должна быть достаточно короткой, что-

бы толщина слоя карбамата изменялась незначительно, а с другой стороны, достаточной для получения надежных значений давления и скорости. Использование данного способа более обосновано при таких температурах, при которых скорость разложения невелика.

Сравнение результатов, полученных по первым трем методам, позволяло проверить влияние объема паровой фазы на характер кинетических кривых и на скорость разложения.

7.8.2. Влияние различных факторов на кинетику разложения карбамата аммония при 273 К

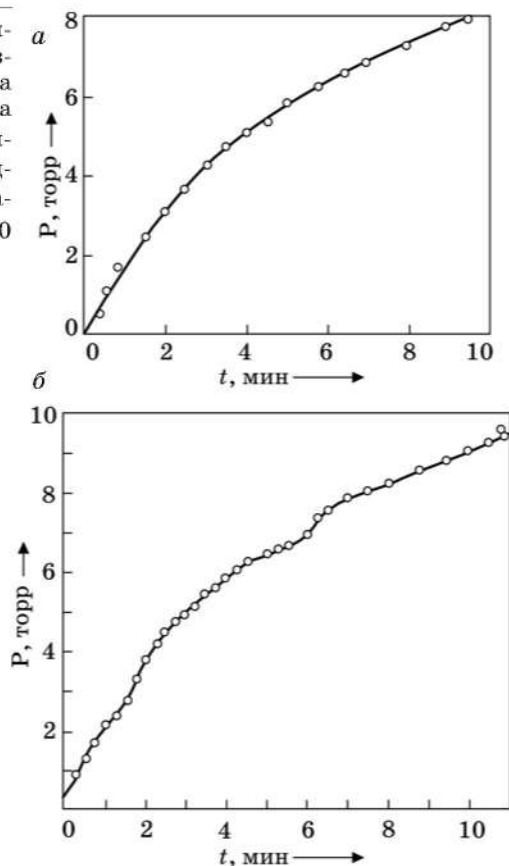
В данном параграфе рассматривается характер кинетических кривых реакции разложения, а также влияние толщины образца, условий его получения и объема паровой фазы на кинетику разложения карбамата.

На основании полученных кинетических кривых (рис. 7.32) процесс разложения карбамата можно отнести к типу реакций с максимальной начальной скоростью (начальную скорость реакции определяли при $P \leq 0,5$ торр), хотя нельзя полностью исключить и возможность существования короткого периода индукции.

Характер кинетических кривых. Кинетические кривые для процесса разложения в отличие от прямой реакции в большинстве случаев имеют плавный характер. Регистрируются кинетические кривые и другого типа — с колебаниями скорости (рис. 7.32, б). На первой ветви давление возрастает примерно на 2 торр, т. е. разлагается около 140 монослоев карбамата; продолжительность ветви — около 1,5 мин. Не исключено, что и на начальном участке этой ветви реакция идет с ускорением.

Из ряда причин, которые могут вызывать колебания скорости разложения, предположительно можно назвать следующие: первоначальное разложение аморфных включений, разложение мелкозернистых включений, периодическое изменение площади реакционной поверхности по ходу реакции, влияние примесей, кооперативное многослойное разложение. Согласно визуальным наблюдениям, оставшийся после опытов с разложением осадок покрывает поверхность реактора неполностью и видны “голые” участки стекла, т. е. остаются наиболее крупные и стабильные кристаллиты.

Рис. 7.32. Типичные кинетические кривые реакции разложения твердого карбамата аммония при 273 К (методика 1): а) $\delta P = 60$ торр (δP – количество газовой смеси в осадке), $h \approx 4200$ монослоев карбамата; б) $\delta P \approx 20$ торр, $h \approx 1400$ монослоев [70]



Как видно из рис. 7.35 и 7.38, в опытах при 283 и 293 К регистрируются плавные кинетические кривые, т. е. колебания скорости реакции отсутствуют. Здесь необходимо учитывать, что образцы карбамата, получаемые при 273 К и затем разлагаемые при 283 или при 293 К, в процессе термостатирования и разложения подвергаются еще и отжигу.

Зависимость суммарной скорости разложения от давления при 273 К и $P < P_{\text{дисс}}$ близка к линейной в координатах *суммарная скорость* – ΔP^2 (рис. 7.33) и описывается уравнением:

$$\bar{v}_{\text{сумм}} \approx 1,4 \cdot 10^{-2} (P_{\text{дисс}} - P)^2 \quad (7.20)$$

В других координатах линейность отсутствует.

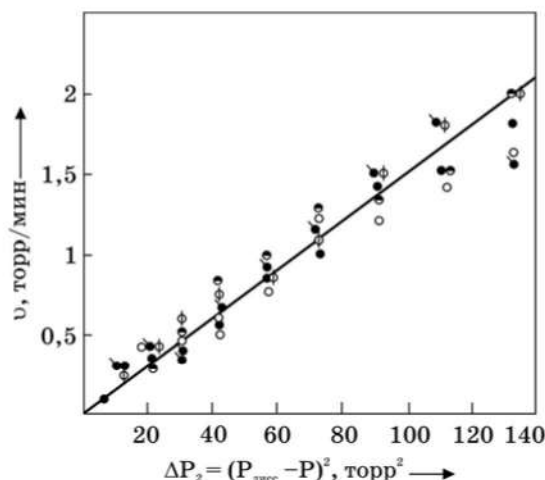


Рис. 7.33. Формальная зависимость суммарной скорости разложения карбамата аммония от квадрата разности равновесного и текущего давлений при 273 К ($\delta P \approx 70$ торр, $h \approx 4900$ монослоев, методика 1). Результаты пяти опытов [70]

Полученные результаты указывают на то, что процессы образования и разложения карбамата не являются независимыми.

Необходимо отметить, что при $P < P_{\text{дисс}}$ экспериментальные значения начальной скорости разложения в 100 раз больше рассчитанных по уравнениям (7.11 и 7.23) и $K_p = k_{\text{обр}}/k_{\text{пр}}$ (при 273 К соответственно 2 и $2,2 \cdot 10^{-2}$ торр/мин; см. рис. 7.21, 7.33, 7.39, 7.41, табл. 5.8). Возможно, что при высоких степенях недосыщения ($P \rightarrow 0$) сильно возрастает пористость, шероховатость и площадь поверхности осадков.

Влияние толщины образца и условий его получения. Исходные образцы получали из стехиометрических газовых смесей с начальным давлением ≈ 90 торр в реакторе, который не подвергали предварительной термообработке. Толщину слоя осадка регулировали путем доведения реакции до необходимой глубины. Образцы карбамата имели толщину 1400, 2800 и 4100 монослоев. После получения слоя карбамата необходимой толщины паровую фазу удаляли и изучали реакцию разложения по методике 1 или 3. Результаты опытов иллюстрируют рис. 7.34–7.38 и табл. 7.11.

Таблица 7.11

**Влияние средней толщины слоя
осадка карбамата на скорость разложения
при 273 К (методика 3) [70]**

Средняя толщина слоя карбамата, монослоев	Начальная скорость, торр/мин
1400	$1,62 \pm 0,27$
2800	$1,4 \pm 0,3$
4100	$1,0 \pm 0,2$

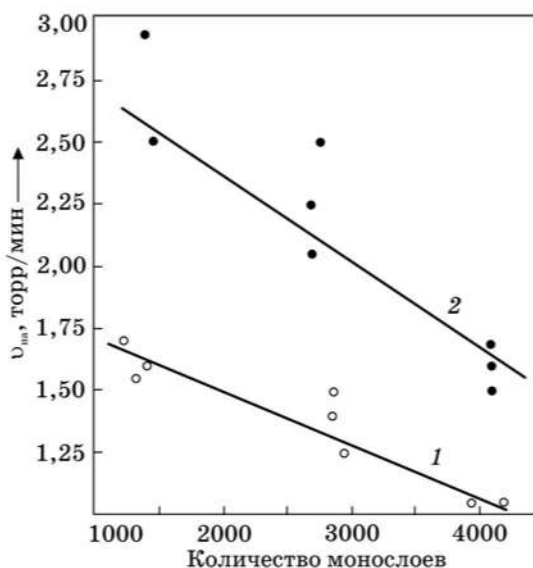


Рис. 7.34. Зависимость начальной скорости разложения карбамата от средней толщины осадка при 273 К: 1 – образец получали из газовой фазы с общим объемом $V = 4350 \text{ см}^3$, использовали методику 3, давление измеряли мембранным манометром ($V = 4350 \text{ см}^3$); 2 – образец получали из газовой фазы с общим объемом $V = 1100 \text{ см}^3$, использовали методику 1; разложение проводили в объеме $V = 1100 \text{ см}^3$ [70]

С ростом толщины слоя осадка начальная скорость процесса разложения несколько уменьшается, как видно из табл. 7.11 и рис. 7.34. При трехкратном увеличении толщины образца (от $\delta P = 20$ торр до $\delta P = 60$ торр) начальная скорость уменьшается от 1,6 до 1 торр/мин, т. е. в 1,6 раза. Следует отметить, что измерения здесь проводились двумя независимыми способами (с помощью различных манометров; образцы были получены из разных объемов и разлагались также в разные объемы), но соотношение между начальными скоростями оставалось постоянным и равным 1,6. Такая же картина наблюдалась и при двукратном утолщении осадка, сопровождающемся уменьшением начальной скорости в 1,4 раза. Небольшое уменьшение начальной скорости разложения с ростом толщины слоя осадка можно объяснить ослаблением влияния подложки на структуру осадка и увеличением размеров кристаллитов, особенно в случае толстых пленок [81]. Не исключено также некоторое понижение температуры приповерхностного слоя осадка за счет реакции и десорбции газов.

Отметим, что кинетические кривые разложения карбамата воспроизводятся лучше, чем кривые осаждения. На рис. 7.35 в качестве примера показана воспроизводимость кривых, полученных способами 3 и 1 при 283 К.

Более существенное влияние на кинетику разложения карбамата оказывают условия его получения. К их числу относится общий объем газовой фазы, из которого получен осадок.

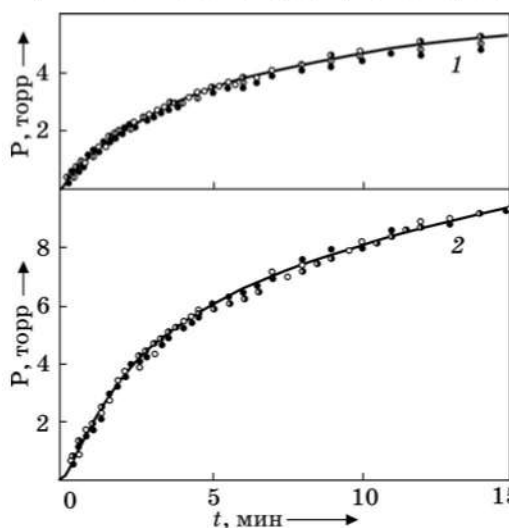


Рис. 7.35. Воспроизводимость кинетических кривых разложения карбамата при 283 К: 1 — $\delta P = 20$ торр; условия опытов указаны на рис. 7.34 (кривая 1); 2 — $\delta P = 40$ торр; условия опытов указаны на рис. 7.34 (кривая 2) [70]

Предварительно отметим, что начальные скорости разложения образцов, полученных из одного объема и разлагающихся в разные объемы, с учетом коэффициента перепуска примерно одинаковы.

Образцы одинаковой толщины, но полученные из большого объема, на начальном участке разлагаются примерно в 2,6 раза быстрее, чем из малого (табл. 7.12).

Таблица 7.12

Объем газовой фазы, из которого получен образец, см ³	Объем, в которой образец разлагается, см ³	Начальная скорость, торр/мин
1100	1100	1,6
4350	1100	4,2

Значение начальной скорости разложения образца, полученного из большого объема и разлагающегося в малый, было определено также с помощью способа 4. Оно оказалось равным 4,6 торр/мин, что практически совпадает со значением, полученным с помощью способа 1, т. е. наблюдается хорошая воспроизводимость результатов, полученных по разным методикам.

Как следует из рис. 7.10, при осаждении из большого объема за первые и последующие 5 мин реагирует в 2–3 раза больше газовой смеси (6 и 8 торр или 24 и 32 торр в пересчете на объем 1100 см³), чем в случае малого объема (8 и 18 торр), т. е. средняя скорость осаждения из большого объема в 2–3 раза больше. Второй участок упрощается, а его продолжительность сокращается примерно в 2 раза, что указывает на большую первоначальную плотность зародышей и более быстрое образование сплошной пленки. Согласно [81], в термодинамически неравновесных условиях, например при высоких пересыщениях, когда скорость поступления материала из паровой фазы превышает скорость его диффузионного рассасывания, первоначальная плотность зародышей повышается. Аналогичное влияние на плотность зародышей оказывают и адсорбированные подложкой примеси (в нашем случае в первую очередь следы Н₂О, количество которой увеличивается в 4 раза). В то же время понижающие подвижность адчастиц примеси препятствуют в дальнейшем коалесценции и росту зерен и способствуют образованию мелкозернистых или аморфных структур. Чем меньше подвижность адчастиц, тем больше стабильность аморфной фазы и выше необходимая для отжига температура.

При общем объеме 4350 см³ кристаллиты растут при высоком, слабо изменяющемся давлении (90–75 торр), т. е. в условиях бла-

гоприятных для образования мелких кристаллитов. При малом объеме в процессе формирования осадка такой же толщины давление изменяется от 90 до 30 торр, т. е. относительное пересыщение уменьшается в 27 раз и верхние слои осадка растут при низком пересыщении.

Отметим, что в некоторых опытах при получении карбамата из большого объема газовой смеси на третьем участке кинетических кривых регистрировались большие s-ветви с расходом газов около 30 торр (в пересчете на малый объем), которые можно объяснить образованием новых зерен поверх старых. Их образование может сопровождаться увеличением шероховатости поверхности осадка.

Таким образом, увеличение начальной скорости разложения осадка карбамата, полученного из большого объема (по сравнению с образцами такой же толщины, но полученными из малого объема), можно объяснить более мелкозернистой структурой осадка, большим содержанием различных дефектов и несовершенств и, возможно, большей шероховатостью поверхности (а отсюда и большей площадью поверхности).

Последовательное разложение одного образца. В опытах этой серии использовали образцы карбамата, полученные при 273 К и $P_0 = 90$ торр. На рис. 7.36 приведены 3 кинетические кривые (мето-

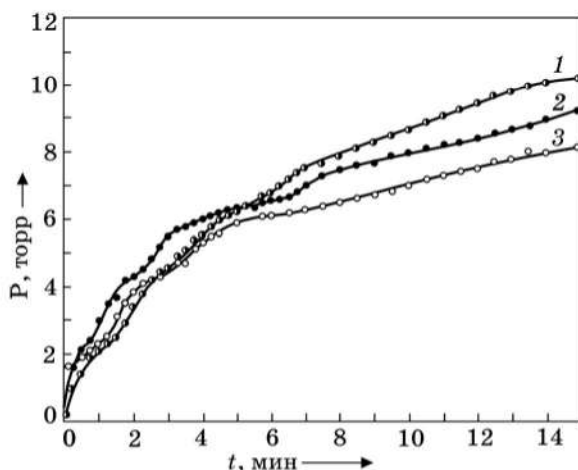


Рис. 7.36. Кинетические кривые при последовательном разложении одного образца (273 К, методика 1, $V = 1100 \text{ см}^3$): 1 — $h \approx 4700$; 2 — $h \approx 2800$; 3 — $h \approx 1400$ монослоев [70]

дика 1), соответствующие разным начальным толщинам одного и того же образца. Заданную толщину получали путем неоднократно-го удаления паровой фазы.

Из рис. 7.36 видно, что начальная скорость разложения выше для внутренних слоев. Это можно объяснить неоднородностью исходной толстой пленки по толщине (монотонное укрупнение зерен с ростом толщины), а также увеличением шероховатости и пористости в процессе разложения (пост S).

Заслуживает внимания тот факт, что в ряде опытов кинетические кривые последовательного разложения одного образца пересекаются: кривые 2 и 3 пересекают кривую 1. Вначале кривая 1 идет ниже кривых 2 и 3, а примерно через 3–5 мин после начала опыта – выше и давление растет гораздо быстрее. Пересечение кривых может быть связано с существованием в образце набора кристаллитов, различающихся размерами, кристаллическостью, дефектностью. В литературе описаны случаи, когда пересечение кривых связывают с разными размерами кристаллитов [91]. Пересечение кривых может быть вызвано и неодинаковым содержанием примесей в различных слоях осадка. Известно, что скорость испарения сильно зависит от чистоты поверхности. Кнудсен [92] получил скорость испарения ртути, заниженную в 2000 раз по сравнению со скоростью на скрупулезно чистой поверхности.

Влияние природы и величины поверхности подложки. Скорость разложения зависит от величины и природы поверхности подложки (рис. 7.37), на которой был получен исходный продукт. С увеличением площади стеклянной поверхности скорость разложения возрастает (кривые 1–3), а в случае парафинированной поверхности реактора – резко уменьшается (кривая 4). Низкая скорость разложения на парафинированной поверхности, очевидно, связана с малой площадью поверхности образца вследствие локального образования осадка (например, в местах трещин в пленке парафина) в виде отдельных островков большой толщины.

Как следует из рис. 7.37, в случае $S = 5S_0$ и $S = 7S_0$ пропорциональность между скоростью разложения и площадью реакционной поверхности значительно лучше соблюдается на начальных участках кривых, чем в ходе последующего разложения. В отличие от случая $S = S_0$ сплошная пленка здесь не должна образовываться (см. рис. 7.7–7.9). Равновесное давление достигается еще на участке, по-видимому, на стадии коалесценции мелких островков. Возможно, что при увеличении площади ре-

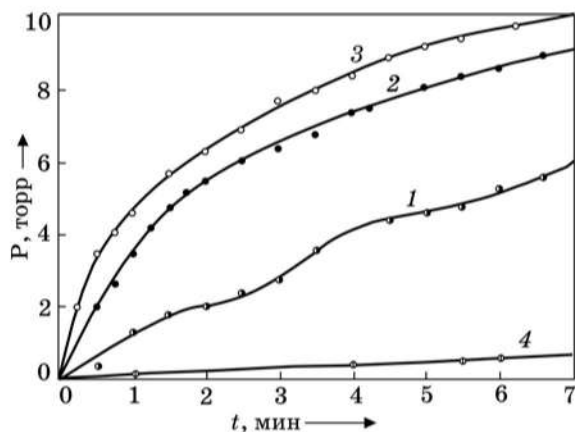


Рис. 7.37. Кинетические кривые разложения образцов карбамата аммония (273 К), полученных при 273 К на различных по величине и природе поверхностях: 1 – $S = S_0$; 2 – $S = 5S_0$; 3 – $S = 7S_0$; 4 – парафинированный реактор [70]

акционной поверхности в ходе осаждения образуются более крупные и менее дефектные (чем при наличии сплошной пленки) кристаллиты, которые покрывают только часть поверхности подложки. Отсутствие колебаний скорости на кривых 2 и 3 может быть следствием большей однородности отдельных кристаллитов в островковой пленке.

Отметим, что при увеличении средней толщины осадка на большой поверхности скорость разложения возрастает. Например, при $S = 7S_0$ и изменении P от 30 до 56 торр начальная скорость разложения возрастает примерно в 1,5 раза.

7.8.3. Влияние температуры

Влияние температуры на процесс разложения твердого карбамата аммония изучали в интервала 263–293 К. В опытах использовали образцы, полученные при 273 К и одинаковом начальном давлении исходных газовых смесей ($P_0 = 90$ торр) из объема 4350 см³. Средняя толщина слоя осадка карбамата во всех опытах была 6200 монослоев.

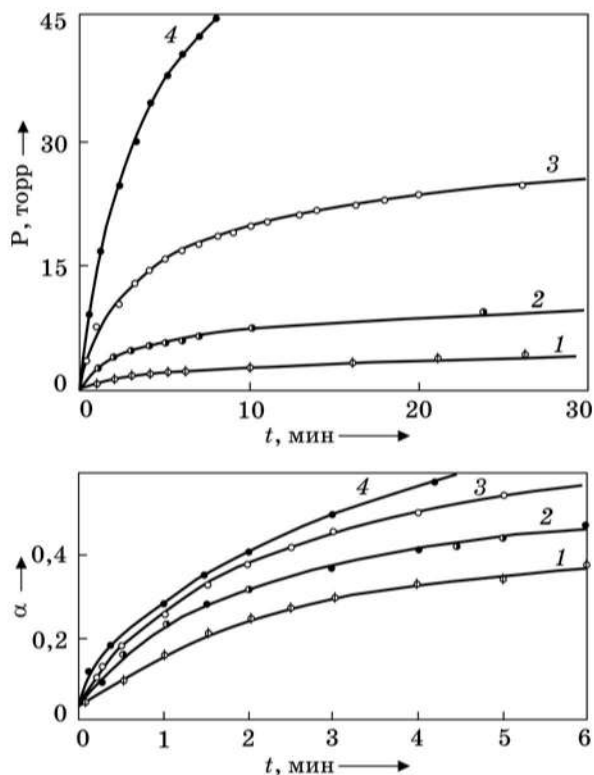


Рис. 7.38. Кинетические кривые реакции разложения карбамата аммония при различных температурах: 1 – 263; 2 – 273; 3 – 283; 4 – 293 К (α – глубина реакции) [70]

Полученные результаты представлены на рис. 7.38–7.40, из которых видно, что с повышением температуры процесс ускоряется, начальная скорость реакции экспоненциально зависит от температуры, т. е. выполняется закон Аррениуса.

Значения энергии активации, рассчитанные по зависимости логарифма скоростей при $\alpha \rightarrow 0$ и $\alpha = 50\%$ от обратной температуры (рис. 7.39, б) оказались практически одинаковыми и равными 15,8 и 16,4 ккал/моль соответственно. Полученное значение энергии активации при $\alpha \rightarrow 0$ относится только к реакции разложения, так как в начальный момент, когда отсутствует паровая

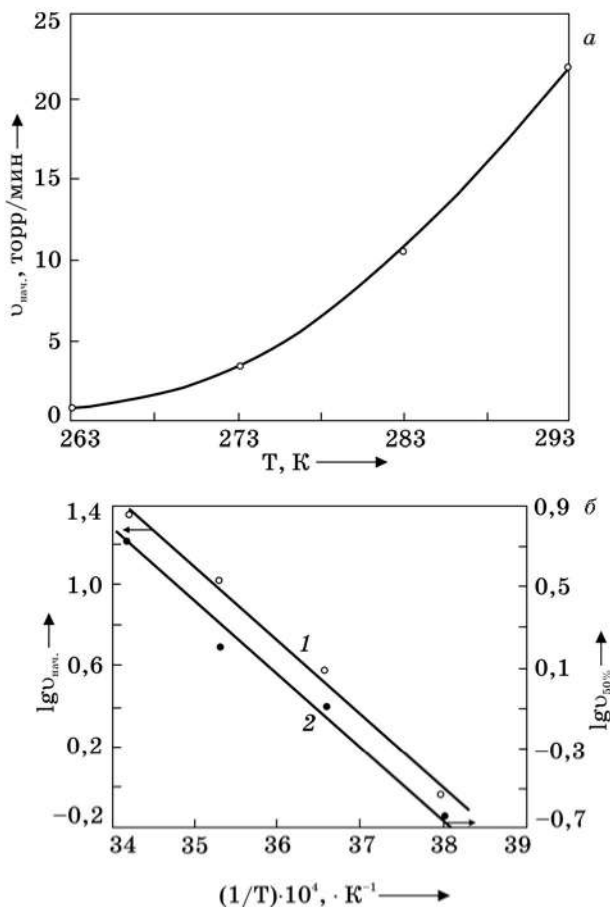


Рис. 7.39. Зависимость начальной скорости разложения карбамата от температуры (а), логарифма начальной скорости (б, 1) и скорости при глубине превращения 50 % (б, 2) от обратной температуры [70]

фаза над карбаматом, суммарная скорость равна скорости разложения. Найдено, что

$$v_{\text{разл.}} = 10^{13} \exp(-15800 / RT) = 5,8 \cdot 10^{27} \cdot (-15800 / RT) \text{ молекул карбамата/см}^2 \cdot \text{сек} \quad (7.21)$$

Так как поверхностная плотность молекул карбамата равна $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, то $k_0^0 = 10^{13} \text{ сек}^{-1}$.

На основании приведенных в предыдущем подразделе данных [уравнение (7.19)] для $P > P_{\text{дисс}}$ (когда разложение идет в более равновесных условиях) с учетом константы равновесия $K_p = k_{\text{обр}}/k_{\text{пр}}$ было получено уравнение:

$$v = 10^{19} \exp(-25000/RT) = 5,8 \cdot 10^{33} \exp(-25000/RT) \quad (7.22)$$

молекул карбамата/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$; $k_0^0 = 10^{19} \text{ сек}^{-1}$.

Отметим, что исходные образцы в этих двух случаях были получены из разных объемов и могли существенно различаться по своей структуре и субструктуре.

Значения k_0^0 и E , полученные двумя способами, сильно различаются. Наблюдается компенсационный эффект. Причиной такого различия может быть резкое увеличение шероховатости и площади поверхности карбамата при высоких значениях недосыщения. Другие возможные причины: наличие в исходных образцах, полученных из большого объема, аморфизированных и метастабильных кристаллических структур, теплота образования которых значительно меньше, чем в случае стабильных крупнозернистых кристаллических структур; неприменимость соотношения $K_p = k_{\text{обр}}/k_{\text{пр}}$, если лимитирующие стадии прямой и обратной реакций не совпадают. Необходимы дальнейшие специальные исследования с использованием идентифицированных исходных образцов, полученных в одинаковых условиях и хорошо отожженных при более высокой температуре.

Согласно [93], энергия активации разложения кристаллического карбамата равна 11 ккал/моль. Показано, что скорость разложения ниже в случае более крупных кристаллов (0,16–0,15 мм); для кристаллов мельче 0,10–0,09 мм скорость уже не зависит от степени дисперсности образца.

При изучении термического разложения карбонатов двухвалентных металлов установлено [94], что энергия активации реакции изменяется в зависимости от способа получения вещества и степени совершенства его кристаллической решетки.

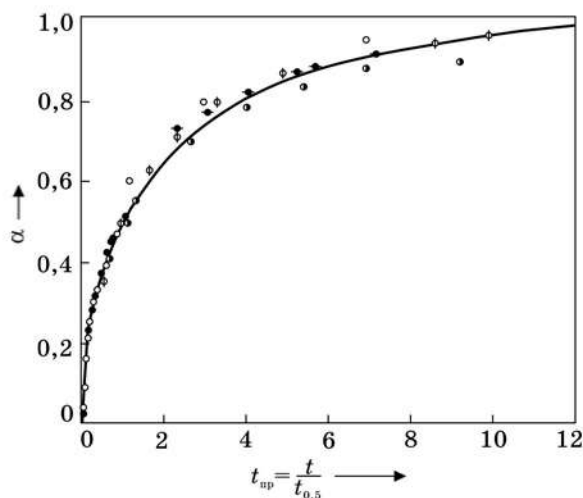


Рис. 7.40. Зависимость глубины реакции α от времени в приведенных координатах при разных температурах [70]

На рисунке 7.40 показана зависимость глубины реакции от времени в приведенных координатах при разных температурах: $\alpha = P/P_{\text{дисс}} = f(t_{\text{пр}})$, $t_{\text{пр}} = t/t_{1/2}$, где $t_{\text{пр}}$ — приведенное время, t — текущее время, $t_{1/2}$ — время полупревращения. Видно, что кинетические кривые, полученные при разных температурах, в результате сжатия по оси времени трансформируются в одну кривую, т. е. полученные кинетические кривые образуют аффинное семейство, а коэффициентами трансформации являются времена полупревращения:

Т, К	263	273	283	293
$T_{1/2}$, мин	10	6,0	4,5	2,9

Как известно [95], в случае аффинных кривых температурная зависимость остается неизменной по ходу реакции при данных температурах, т. е. в рассматриваемом температурном интервале 263–293 К при $\alpha < 0,7$ не происходит изменения кинетического

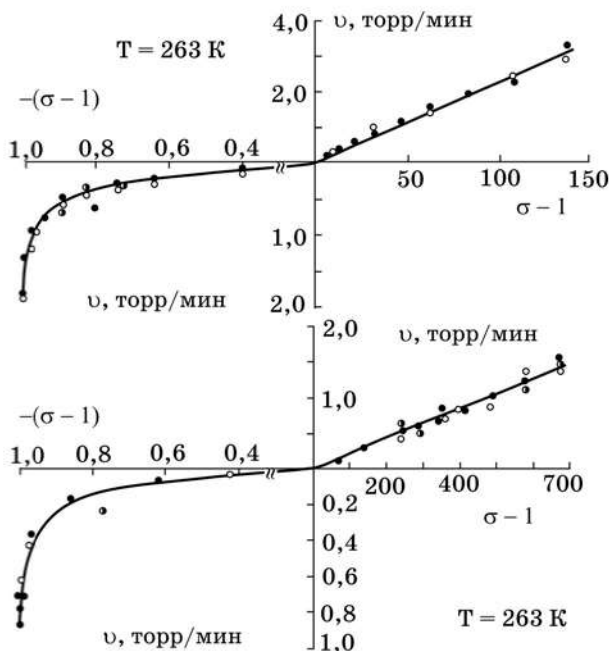


Рис. 7.41. Зависимость суммарных скоростей образования и разложения карбамата аммония от пересыщения и недосыщения паровой фазы при 263 и 273 К [68, 70]

режима. В данном случае с помощью операции трансформации можно сравнивать скорости реакции при одинаковых $P/P_{\text{дисс}}$ и разных температурах.

Влияние пересыщения и недосыщения паровой фазы на суммарные скорости прямой и обратной реакций при 263 и 273 К показано на рис. 7.41. В координатах *суммарная скорость* – *недосыщение* линейная зависимость для обратной реакции отсутствует. В этом случае при изменении давления газовой смеси от $P = 0$ ($v - 1 = -1$) до равновесного при 273 К $P_{\text{дисс}} = 12,6$ торр ($v - 1 = 0$) превалирует реакция разложения:

$$v_{\text{сумм, разл}} = v_{\text{разл}} - v_{\text{осажд}} = k_{\text{разл}} - k_{\text{осажд}} \cdot c \cdot P^3, \text{ где } c = 4/27.$$

При $P = 0$ $v_{\text{осажд}} = 0$, а $v_{\text{сумм, разл}} = v_{\text{нач, разл}} = v_{\text{разл}} = k_{\text{разл}} = \text{const.}$

При $P = P_{\text{дисс}} v_{\text{сумм, разл}} = 0$; $v_{\text{разл}} = v_{\text{осажд}}$; $k_{\text{разл}} = k_{\text{осажд}} \cdot c \cdot P_{\text{дисс}}^3$.

Следовательно, при постоянной температуре

$$\begin{aligned} v_{\text{сумм, разл}} &= k_{\text{разл}} - k_{\text{осажд}} c P^3 = k_{\text{осажд}} c P_{\text{дисс}}^3 - k_{\text{осажд}} c P^3 = \\ &= k_{\text{осажд}} c P_{\text{дисс}}^3 (1 - P^3 / P_{\text{дисс}}^3) = k_{\text{разл}} (1 - P^3 / P_{\text{дисс}}^3) = \\ &= k_{\text{осажд}} K_p (1 - P^3 / P_{\text{дисс}}^3) \end{aligned} \quad (7.23)$$

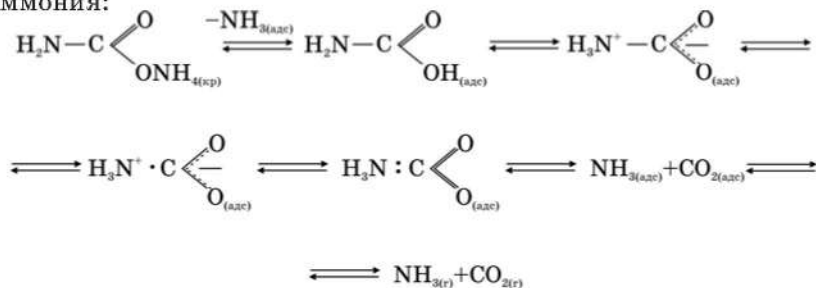
Отметим, что экспериментальные значения начальной скорости разложения карбамата намного (при 273 К – примерно на 2 порядка) больше рассчитанных по этому уравнению. Возможно, что при высоких степенях недосыщения ($P \rightarrow 0$) сильно возрастает шероховатость и площадь поверхности осадка.

Определенная по начальным скоростям энергия активации разложения карбамата в 2,5 раза меньше величины теплового эффекта реакции (38 ккал/моль), что указывает на сложный, стадийный механизм процесса разложения. Аналогичная картина наблюдается при разложении хлорида аммония и некоторых других аммонийных солей. Согласно [96], энергия активации разложения хлорида аммония равна 16 ккал/моль, а теплота разложения $\Delta H_{\text{дисс}} = 39$ ккал/моль. Относительно небольшая энергия активации лимитирующей стадии разложения карбамата, видимо, и является основной причиной сравнительно малой кинетической стабильности этой соли.

Пары воды резко ускоряют процесс разложения карбамата. Основная причина ускорения – разрушение ионной решетки посредством растворения.

7.8.4. Механизм реакции

На основании полученных данных можно предложить следующую схему механизма реакции разложения твердого карбамата аммония:



Предполагается, что в процессе разложения сначала отщепляется одна молекула аммиака с последовательным образованием молекулярной и цвиттер-ионной форм карбаминовой кислоты, которая переходит в комплекс с переносом заряда, а последний — в молекулярный комплекс, который распадается с выделением молекул NH_3 и CO_2 . Все процессы протекают на поверхности карбамата с последующей десорбцией NH_3 и CO_2 . Лимитирующей стадией процесса разложения, по-видимому, является стадия перехода протона от иона H_4N^+ к отрицательно заряженному атому кислорода или к группе H_2N — соседней молекулы с образованием карбаминовой кислоты, которая при обычных и более высоких температурах неустойчива и легко разлагается. Кооперативность (согласованность изменений в ближайшем окружении и его реорганизация за счет флуктуаций), по-видимому, присуща и элементарным стадиям реакции разложения и может стимулировать послойное разложение.

7.9. Выводы

1. Разработана и обоснована методика исследования манометрическим методом при обычных и пониженных температурах кинетики прямой и обратной реакций в системе $2\text{NH}_3(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OCNH}_2(\text{тв})$ с общим давлением газов до 100 торр, которая может быть использована для изучения кинетики других родственных реакций типа газ + газ = твердое, ускоряющихся при понижении температуры, в том числе реакции образования карбаминовой кислоты, а также физических процессов конденсации.

2. Показано, что реакция между газообразными аммиаком и CO_2 при небольших давлениях стехиометрических смесей является гетерогенной и зарождается на поверхности реактора, а в дальнейшем протекает на поверхности продукта как автокаталитическая.

3. Впервые показано, что кинетические кривые данной реакции имеют более сложный характер, чем, например, известные кривые для топохимических или автокаталитических реакций. На кривых можно выделить 3 основных участка и связать их соответственно с этапами зародышеобразования (первый участок — период индукции), островкового роста трехмерных зародышей последовательного формирования сплошной пленки (второй участок) и ее быстрого послойного роста (третий участок).

На втором участке кривых регистрируется 2–5 небольших s-ветвей, т. е. имеют место колебания скорости. Выявлены некоторые закономерности в изменении параметров этих s-ветвей при варьировании условий опытов.

4. Обнаружены критические явления. Показано, что для зарождения реакции на стеклянной поверхности необходимо критическое пересыщение паровой фазы, которое при 273 К ≈ 18 . Существует также критическое пересыщение, ниже которого третий участок на кинетических кривых не регистрируется, т. е. сплошная пленка не образуется. При 273 К оно равно ≈ 55 .

5. Впервые обнаружено, что при вбрасывании газовой смеси в реактор с осадком карбамата при 273 К процесс начинается не с максимальной скорости, а с “медленного” участка. Высказаны предположения о возможных причинах этого явления.

6. При $P = 33\text{--}90$ торр и $T = 248\text{--}273$ К эффективность соударений реагирующих молекул с поверхностью стекла или пленки карбамата составляет $10^{-11}\text{--}6 \cdot 10^{-7}$; она максимальна в точке перегиба третьего участка и для всех трех участков кривых растет с повышением давления при постоянной температуре и с понижением температуры при постоянном давлении.

7. Увеличение начального давления исходных газовых смесей при постоянной температуре или понижение температуры при постоянном P_0 вызывает ускорение процессов на всех трех участках кинетических кривых и приводит к симбатным изменениям ряда их параметров. При этом резко ускоряется переход от островкового к послойному росту сплошной пленки и сильно уменьшается средняя толщина пленки продукта, при которой происходит этот переход.

8. При 273 К и $P_0 = 33\text{--}90$ торр порядок реакции на первом участке кривых зависит от интервала давления и изменяется от 13-го в интервале низких давлений ($P_0 = 33\text{--}48$ торр) до 4-го в интервале более высоких давлений (48–90 торр). Максимальная скорость на 1-й s-ветви второго участка пропорциональна начальному пересыщению (3-й порядок). При давлениях выше равновесного (13–90 торр) на этапе роста сплошной пленки продукта прямая реакция имеет третий порядок, а скорость обратной реакции — предположительно величина постоянная.

9. Обнаружено, что при одинаковом начальном давлении P_0 , одинаковом начальном удалении от равновесия ($P_0 - P_{\text{дисс}}$) и одинаковом абсолютном пересыщении ($P_0^3 - P_{\text{дисс}}^3$) для всех трех участков кривых характерна аномальная температурная зависи-

мость суммарных скоростей. Зависимость суммарных скоростей реакции от температуры количественно описывается уравнениями типа уравнения Аррениуса с эффективными энергиями активации $(-9,1)$, $(-6,5)$ и $(-10,5 \div -13,9)$ ккал/моль для первого, второго и третьего участков соответственно.

При одинаковом начальном относительном пересыщении $P_0^3 / P_{\text{дисс}}^3$ скорость процессов на первом и втором участках увеличивается с повышением температуры вследствие преобладающего влияния пересыщения за счет увеличения начального давления по сравнению с уменьшением эффективной константы скорости с ростом температуры.

10. Разложение карбамата аммония начинается с максимальной скорости. Начальная скорость разложения зависит от условий получения образца – от объема газовой фазы, в котором он был получен, а также от величины площади поверхности реактора. Она несколько уменьшается при увеличении средней толщины слоя осадка. Зависимость начальной скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса с $E = 15,8$ ккал/моль.

11. Получены математические зависимости по влиянию давления и температуры на суммарную скорость образования твердого карбамата на всех трех участках кривых и на скорость разложения, а на этапе роста сплошной пленки – на скорость прямой и обратной реакций по отдельности. Определены предэкспоненциальные множители для прямой (на этапе роста сплошной пленки) и обратной реакций.

12. Предложена и обсуждена схема механизма для прямой и обратной реакций. Основные последовательные стадии процесса осаждения: 1 – адсорбция реагентов на поверхности реактора; 2 – поверхностная диффузия адсорбированных молекул; 3 – последовательное образование адсорбированных промежуточных комплексов, карбаминовой кислоты и карбамата аммония при взаимодействии адчастиц между собой или с налетающими из газовой фазы; 4 – образование критических и сверхкритических трехмерных зародышей новой фазы и их рост за счет поверхностного диффузионного массопереноса; 5 – слияние малых островков в более крупные (коалесценция I); 6 – массовое слияние разросшихся островков с образованием единой сетки (коалесценция II); 7 – заполнение пустот и образование сплошной пленки; 8 – быстрый послойный (моно- или многослойный) рост сплошной пленки.

Предполагается, что на этапе роста сплошной пленки важную роль играют ионно-энергетические цепи с тепловым разветвлени-

ем, распространяющиеся по хемосорбированным на поверхности карбамата цепочкам прочно связанных комплексов.

Лимитирующие химические стадии для процессов осаждения и разложения предположительно совпадают и в обоих случаях они связаны с переносом протона H^+ .

13. В дальнейшем [62, 67] было показано, что не только природа и состояние поверхности реактора влияют на ход реакции и параметры кинетических кривых образования карбамата, особенно на скорость зародышеобразования и формирования сплошной пленки продукта, но и сама поверхность реактора изменяется под влиянием реакции. Для получения воспроизводимых результатов после обработки поверхности реактора из молибденового стекла хромовой смесью необходимо провести 5–10 опытов.

Добавка в стехиометрическую смесь газов 1-мольного % паров воды вызывает резкое сокращение периода индукции, увеличение скорости зародышеобразования и формирования сплошной пленки продукта. Скорость же роста сплошной пленки уменьшается в 3–4 раза. Кроме того, в присутствии воды кинетические кривые сглаживаются [62, 67].

14. Равновесное давление в процессе разложения карбамата достигается в несколько раз быстрее, чем в ходе прямой реакции. Кроме того, в ходе прямой реакции истинное равновесие вообще не достигается за приемлемое время (например, при 273 К и $P_0 = 48$ торр даже через сутки конечное давление примерно на 20 % больше равновесного), что может быть обусловлено неравновесностью образующегося в условиях опытов твердого карбамата (высокая степень дисперсности, наличие дефектов и механических напряжений, аморфных включений и др.) и кооперативным характером превращения, требующем некоторого (небольшого) порогового пересыщения паровой фазы для моно- или многослойного роста сплошной пленки. По этой причине для получения экспериментальным путем равновесных характеристик и термодинамических величин системы $2NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons NH_4OC(=O)NH_2$ предпочтительнее использовать реакцию разложения. Этот вывод, видимо, является общим для реакций $G + G = Tв$. Как показал анализ литературных данных, проведенный совместно с В. А. Ошмянной в 1985–1986 гг., подобные закономерности характерны и для гетерогенных процессов типа $A_{(тв)} \rightleftharpoons B_{(тв)} + C_{(газ)}$ (например, $CaCO_{3(тв)} \rightleftharpoons CaO_{(тв)} + CO_{2(газ)}$), причем равновесие в таких системах не устанавливается ни с одной из сторон, по крайней мере, при температуре ниже 1273 К. Вопрос о равновесиях в таких системах непостоян

и требует специального рассмотрения с точки зрения термодинамики и кинетики.

15. В целом показано, что скорость образования твердого карбамата аммония из газов можно широко варьировать путем изменения природы, состояния и величины поверхности реактора, давления исходных газовых смесей стехиометрического состава, температуры, концентрации примесей, в частности следов H_2O , остаточных газов и др. Наиболее сильное ускоряющее действие оказывают увеличение давления и понижение температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лишневский, В. А.* Исследования в области химической кинетики и химической физики / В. А. Лишневский // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. к 20-летию НИИ ФХП БГУ; под ред. В. В. Свиридова. — Минск : БГУ, 1998. — С. 513–548.
2. *Гурман, В. С.* О взаимодействии молекулярного и атомарного хлора с металлическим серебром / В. С. Гурман, В. А. Лишневский, Г. Б. Сергеев // Известия вузов “Химия и химическая технология”. — 1960. — Т. 3, № 1. — С. 29–32.
3. *Лишневский, В. А.* Образование свободных радикалов при холодной вытяжке полимеров / В. А. Лишневский // Докл. АН СССР. — 1968. — Т. 182, № 3. — С. 596–599.
4. Химические реакции в полимерах, вызываемые ориентационной вытяжкой: отчет о НИР (науч. рук. В. А. Лишневский), БГУ. — Минск, 1974. — ВНИЦентр. — 47 с. — № ГР68067481.
5. *Лишневский, В. А.* Исследование методом ИКС химических изменений в волокнах, вызываемых ориентационной вытяжкой / В. А. Лишневский, А. В. Жминдо // Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле: расширенные тез. докл. VI Всес. совещания (Минск, 10–13 сент. 1975 г.). — Минск : Изд-во Белорус. ун-та, 1975. — С. 347–349.
6. *Лишневский, В. А.* Механохимические процессы в полимерах, стимулируемые ориентационной вытяжкой / В. А. Лишневский, А. В. Жминдо // Материалы V Всес. симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел (Таллин, окт. 1975 г.). Ч. 3. — Таллин, 1977. — С. 142–148.
7. *Лишневский, В. А.* Исследование механохимических процессов, стимулируемых ориентационной вытяжкой, методом ИКС / В. А. Лишневский, А. В. Жминдо // Высокомолек. соед. — 1983. — Т. 25, № 4. — С. 702–707.
8. *Грибанов, С. А.* Образование волокнистых ориентированных структур из порошкообразного ПВХ / С. А. Грибанов, Л. Н. Зубов, В. А. Лишневский, В. А. Пантаев // Высокомолек. соед. Б. — 1967. — Т. 9, № 1. — С. 5.
9. *Кулыгина, М. П.* Инверсия хроматографического пика этилена / М. П. Кулыгина, В. А. Лишневский // Практическая газовая хроматография. — Минск : Знание, 1977. — С. 21.
10. *Кулыгина, М. П.* Методики отбора малых проб из вакуумных установок и ввода проб в хроматограф без соприкосновения с атмосферой / М. П. Кулыгина, В. А. Лишневский. — Минск : Знание, 1977. С. — 25.

11. *Кулыгина, М. П.* Количественное изучение влияния некоторых факторов на параметры хроматографического пика 1,2-дихлорэтана / М. П. Кулыгина, В. А. Лишневский. — Минск : Знание, 1977. — С. 31.
12. *Лишневский, В. А.* Устройство для отбора проб из вакуумных установок и ввода малых проб в хроматограф без соприкосновения с атмосферой / В. А. Лишневский, М. П. Кулыгина // III Всес. конф. по аналитической химии: тез. докл. Ч. 2. — Минск, 1979. — С. 318.
13. *Лишневский, В. А.* Устройство для дозирования проб в хроматограф из вакуумных установок / В. А. Лишневский, М. П. Кулыгина // Заводская лаборатория. — 1980. — Т. 46, № 2. — С. 115–117.
14. *Кулыгина, М. П.* Прямой хроматографический анализ газовых смесей с общим давлением $1,33 \cdot 10^{-5}$ — 2,66 кПа / М. П. Кулыгина, В. А. Лишневский, И. А. Орешкин, О. П. Паренаго // Заводская лаборатория. — 1980. — Т. 46, № 10. — С. 899–902.
15. *Кулыгина, М. П.* Прямой хроматографический анализ газовых смесей при пониженных давлениях / М. П. Кулыгина, М. И. Конюшко, В. А. Лишневский // I Всес. конф. по анализу неорганических газов: тез. докл. (27–29 сент. 1983 г.). — Ленинград, 1983. — С. 142.
16. *Лишневский, В. А.* Влияние регулируемых факторов на параметры хроматографического пика 1,2-дихлорэтана / В. А. Лишневский, М. П. Кулыгина // Журн. физ. химии. — 1983. — Т. 57, № 2. — С. 359–364.
17. *Аввакумов, Г. В.* Криотриболюминесценция / Г. В. Аввакумов, В. А. Лишневский // Хемилюминесценция: тез. докл. Всес. совещания по хемилюминесценции (22–25 сент. 1976 г.). — Запорожье, 1976. — С. 188.
18. *Аввакумов Г. В.* Легковозбуждаемые трением вспышки свечения в стеклянных сосудах с разреженным газом при температурах ниже 150 К / Г. В. Аввакумов, В. А. Лишневский // материалы V Всес. симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел (окт. 1975 г.). Ч. 3. — Таллин, 1977. — С. 149–156.
19. *Лишневский, В. А.* Быстрое присоединений хлора по двойной связи при низких температурах / В. А. Лишневский // Научная конференция молодых ученых: тез. докл. — М. : Изд-во МГУ, 1959. — С. 23
20. *Лишневский, В. А.* Быстрое присоединение хлора по двойной связи при низких температурах / В. А. Лишневский, Г. В. Сергеев // Докл. АН СССР. — 1959. — Т. 128, № 4. — С. 767–768.
21. *Лишневский, В. А.* Быстрые химические процессы при низких температурах / В. А. Лишневский, Б. М. Ужинов, Г. В. Сергеев // Докл. АН СССР. — 1962. — Т. 142, № 2. — С. 1116–1119.

22. *Лишневский, В. А.* Стадийное протекание реакции присоединения брома к пропилену при низких температурах / В. А. Лишневский, Г. Б. Сергеев // Кинетика и катализ. — 1964. — Т. 5, № 3. — С. 407–413.

23. *Лишневский, В. А.* Быстрые химические процессы в конденсированной фазе при низких температурах : дис. ... канд. хим. наук / В. А. Лишневский. — М. : Изд-во МГУ, 1964. — 223 с.

24. *Лишневский, В. А.* Быстрые химические процессы в конденсированной фазе при низких температурах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук / В. А. Лишневский. — М.: Изд-во МГУ, 1964. — 20 с.

25. *Лишневский, В. А.* Быстрые химические процессы при низких температурах / В. А. Лишневский [и др.] // Проспект ВДНХ СССР. — М. — 1964; Природа. — 1964. — № 8. — С. 121.

26. *Лишневский, В. А.* Галоидирование простейших олефинов в твердой фазе при низких температурах / В. А. Лишневский // Кинетика и катализ. — 1965. — Т. 6, № 3. — С. 406–414.

27. *Сергеев, Г. Б.* О некоторых особенностях реакций присоединения при низких температурах / Г. Б. Сергеев [и др.] // науч. конф. “Ломоносовские чтения” (12–16 апр. 1965 г.). — М. : Изд-во МГУ, 1965.

28. *Лишневский, В. А.* Специфическая реакционная способность молекулярных систем при низких температурах. Реакции галогенирования, гидрогалогенирования и нитрования олефинов в замороженных смесях / В. А. Лишневский // Строение, реакционная способность и механизмы превращений соединений с кратными связями и малыми циклами : тез. докл. Ленинград (17–22 апр. 1967 г.). — Л. : Химия, 1967. — С. 41–42.

29. *Лишневский, В. А.* О роли коллективных взаимодействий с переносом заряда в быстрых низкотемпературных реакциях. Реакции галогенирования олефинов / В. А. Лишневский // Строение, реакционная способность и механизмы превращений соединений с кратными связями и малыми циклами : тез. докл. Ленинград (17–22 апр. 1967 г.). — Л. : Химия, 1967. — С. 40–41.

30. *Лишневский, В. А.* О роли коллективных донорно-акцепторных взаимодействий в быстрых низкотемпературных молекулярных реакциях. Реакции галоидирования олефинов / В. А. Лишневский // Докл. АН СССР. — 1967. — Т. 172, № 3. — С. 641–644.

31. *Лишневский, В. А.* Спектроскопическое изучение промежуточных комплексов в реакции бромирования пропилена вблизи температуры жидкого азота / В. А. Лишневский [и др.] // Докл. АН СССР. — 1967. — Т. 172, № 4. — С. 863–866.

32. Разработать новые методы получения промышленно важных продуктов (дихлорэтан, хлористый винил и другие галоидсодержащие соединения) при низких температурах: отчет о НИР (науч. рук. В. А. Лишневский). — Минск : БГУ, 1972. — ВНТЦентр. — 207 с. — № ГР71043786.

33. *Лишневский, В. А.* Исследование низкотемпературных реакций галогенирования и гидрогалогенирования олефинов методами термографии, электропроводности и хемилюминесценции / В. А. Лишневский, Г. В. Аввакумов, В. М. Кусмарцев // V Всес. совещание по термическому анализу: тез. докл. (Новосибирск, 3–5 июля 1973 г.). М. : Наука, 1973. — С. 162–163.

34. *Лишневский, В. А.* Хемилюминесценция в быстрых низкотемпературных реакциях / В. А. Лишневский // Докл. АН БССР. — 1973. — Т. 17, № 7. — С. 617–620.

35. *Лишневский, В. А.* Применение метода электропроводности для исследования механизма быстрых реакций в замороженных донорно-акцепторных смесях / В. А. Лишневский, В. И. Козлов, В. К. Нижников // Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле: тез. докл. VI Всес. совещания (Минск, 10–13 сент. 1975 г.). — Минск : Изд-во Белорус. ун-та, 1975. — С. 306–308.

36. *Лишневский, В. А.* Хемилюминесценция в быстрых низкотемпературных твердофазных реакциях / В. А. Лишневский [и др.] // Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле: тез. докл. VI Всес. совещания (Минск, 10–13 сент. 1975 г.). — Минск : Изд-во Белорус. ун-та, 1975. — С. 308–310.

37. *Тихонов, В. И.* Макростадийный характер реакции нитрования изобутилена в замороженных смесях / В. И. Тихонов, В. А. Лишневский, В. М. Кусмарцев // Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле: тез. докл. VI Всес. совещания (Минск, 10–13 сент. 1975 г.). — Минск : Изд-во Белорус. ун-та, 1975. — С. 310–312.

38. *Лишневский В. А.* Хемилюминесценция в низкотемпературных реакциях / В. А. Лишневский, В. М. Кусмарцев // Хемилюминесценция: тез. докл. Всес. совещания по хемилюминесценции (22–25 сент. 1976 г.). — Запорожье, 1976. — С. 167–168.

39. Разработать основные технологические параметры процесса получения мочевины путем низкотемпературного (-80°C) синтеза карбамата аммония и выдать ГИАПу рекомендации по промышленной реализации процесса: отчет о НИР (науч. рук. В. А. Лишневский). — Минск : БГУ, 1975. — ВНТИЦентр. — 146 с. — № ГР75058298.

40. *Лишневский, В. А.* Способ получения карбамата аммония / В. А. Лишневский [и др.]: а.с. 730683 СССР // Бюл. изобрет. – 1980. № 16.

41. *Лишневский, В. А.* Специфическая реакционная способность замороженных молекулярных донорно-акцепторных систем / В. А. Лишневский [и др.] // Журн. физ. химии. – 1978. – Т. 52, № 1. – С. 1–14.

42. *Лишневский, В. А.* Комплексное исследование реакции CO_2 с амиаком в твердой фазе при низких температурах / В. А. Лишневский [и др.] // VII Всес. совещание по кинетике и механизму реакций в твердом теле: тез. докл. (21–23 июня 1978 г.) – Черногоровка, 1978. – С. 338–341.

43. *Лишневский, В. А.* Спектральное исследование промежуточных продуктов в твердофазных реакциях галогенирования и гидрогалогенирования олефинов вблизи 78 К / В. А. Лишневский [и др.] // VII Всес. совещание по кинетике и механизму реакций в твердом теле: тез. докл. (21–23 июня 1978 г.) – Черногоровка, 1978. – С. 341–344.

44. *Лишневский, В. А.* Гидрогалогенирование олефинов в твердой фазе вблизи 78 К. Влияние фазовых переходов. Макроскопическая стадийность и автокаталитический характер реакций / В. А. Лишневский // VII Всес. совещание по кинетике и механизму реакций в твердом теле: тез. докл. (21–23 июня 1978 г.) – Черногоровка, 1978. – С. 344–348.

45. *Прокопович, В. П.* Исследование промежуточных продуктов в твердофазных низкотемпературных реакциях нитрования олефинов методом ИКС / В. П. Прокопович, В. И. Тихонов, В. А. Лишневский // VII Всес. совещание по кинетике и механизму реакций в твердом теле: тез. докл. (21–23 июня 1978 г.) – Черногоровка, 1978. – С. 361–364.

46. *Лишневский, В. А.* ИК-спектры замороженных смесей изобутилена с HCl / В. А. Лишневский, В. П. Прокопович // тез. докл. Всес. совещания по химии низких температур (Москва, 28–29 нояб. 1979 г.). – М. : Изд-во МГУ, 1979. – С. 60.

47. *Лишневский, В. А.* Исследование взаимодействия тетраоксида азота с олефинами в замороженных смесях методом ИКС / В. А. Лишневский, В. П. Прокопович, В. И. Тихонов // Тез. докл. Всес. совещания по химии низких температур (Москва, 28–29 нояб. 1979 г.). – М. : Изд-во МГУ, 1979. – С. 61.

48. *Лишневский, В. А.* Аномальная температурная зависимость скорости реакции $2\text{NH}_3(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) - \text{NH}_4\text{OCONH}_2(\text{тв})$ / В. А. Лишневский, Т. А. Мадзиевская // Тез. докл. Всес. совещания по химии низких температур (Москва, 28–29 нояб. 1979 г.). – М. : Изд-во МГУ, 1979. – С. 70.

49. Исследовать специфическую реакционную способность молекулярных донорно-акцепторных систем при низких температурах: отчет о

НИР (науч. рук. В. А. Лишневский), — Минск : БГУ, — 1980. — ВНИИ-Центр. — 277 с. — № ГР68067480.

50. *Лишневский, В. А.* Способ получения активной среды во взрывном лазере / В. А. Лишневский, Л. Н. Орлов, Н. А. Саскевич: а. с. 847866 СССР. Бюл. изобрет. — 1981. — № 26.

51. *Лишневский, В. А.* Кинетические закономерности низкотемпературной реакции образования твердого карбамата аммония из газов / В. А. Лишневский, Т. А. Мадзиевская // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. — 1981. — № 3. — С. 46–51.

52. *Лишневский, В. А.* Кинетические особенности реакции образования твердого карбамата аммония из газов и его разложения / В. А. Лишневский, Т. А. Мадзиевская // Актуальные проблемы общественных наук. Актуальные проблемы естественных наук : тез. докл. — Минск : Вышэйш. шк., 1982. — С. 121.

53. *Лишневский, В. А.* Кинетические закономерности низкотемпературной реакции аммиака с двуокисью углерода / В. А. Лишневский, Т. А. Мадзиевская // Журн. физ. химии. — 1982. — Т. 56, № 9. — С. 2199–2204.

54. *Лишневский, В. А.* Кинетические особенности реакций типа газ + газ-твердое / В. А. Лишневский, Т. А. Мадзиевская // VIII Всес. совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: тез. докл. (7–9 сент. 1982 г.). — Черногоровка, 1982. — С. 168–170.

55. *Лишневский, В. А.* Термографическое исследование фазовых переходов в твердом аммиаке / В. А. Лишневский, Г. М. Целовальникова // VIII Всес. совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: тез. докл. (7–9 сент. 1982 г.). — Черногоровка, 1982. — С. 215–216.

56. *Лишневский, В. А.* ИК-спектроскопическое исследование промежуточных продуктов в низкотемпературной твердофазной реакции аммиака с CO₂ / В. А. Лишневский, В. Н. Науменко // VIII Всес. совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: тез. докл. (7–9 сент. 1982 г.). — Черногоровка, 1982. — С. 321–322.

57. *Лишневский, В. А.* Кинетика и механизм низкотемпературной реакции образования твердого карбамата аммония из газов. Влияние давления и температуры / В. А. Лишневский, Т. А. Мадзиевская, В. В. Ломако // II Всес. науч. совещание по химии низких температур: тез. докл. (Москва, 21–23 дек. 1982 г.). — М. : Изд-во МГУ, 1982. — С. 99–101.

58. *Лишневский, В. А.* Предварительное исследование химизма процессов в системе СО-аммиак-натрий при низких температурах / В. А. Лишневский, Т. А. Мадзиевская, В. Н. Науменко // VIII Всес. совещание по

кинетики и механизму химических реакций в твердом теле: тез. докл. (7–9 сент. 1982 г.). – Черногловка, 1982. – С. 147–149.

59. *Лишневский, В. А.* Электропроводность замороженных смесей олефин–НСІ и механизм низкотемпературных реакций гидрогалогенирования олефинов / В. А. Лишневский, Ю. В. Нечепуренко // VIII Всес. совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: тез. докл. (7–9 сент. 1982 г.). – Черногловка, 1982. – С. 191–193.

60. Исследование кинетики и механизма реакций в молекулярных донорно-акцепторных системах при низких температурах: отчет БГУ о НИР (науч. рук. В. А. Лишневский), – Минск : БГУ, 1982. – ВНИЦентр. 139 с. № ГР8І0204ІЗ.

61. *Лишневский, В. А.* Кинетика низкотемпературных реакций типа $G + G = Tв$ в молекулярных донорно-акцепторных системах на примере взаимодействия CO_2 с аммиаком / В. А. Лишневский, Т. А. Мадзиевская // III Всес. науч. совещание по химии низких температур: тез. докл. (Москва, 18–20 дек. 1985 г.). – М. : Изд-во МГУ, 1985. – С. 79–81.

62. *Лишневский, В. А.* Влияние обработки поверхности реактора и других факторов на кинетику низкотемпературной реакции между аммиаком и CO_2 / В. А. Лишневский, М. И. Конюшко, В. В. Сидорко // III Всес. науч. совещание по химии низких температур: тез. докл. (Москва, 18–20 дек. 1985 г.). – М. : Изд-во МГУ, 1985. – С. 82–84.

63. *Лишневский, В. А.* ИК-спектроскопическое исследование промежуточных комплексов в низкотемпературной реакции CO_2 с аммиаком / В. А. Лишневский, В. Н. Науменко, В. П. Прокопович // III Всес. науч. совещание по химии низких температур: тез. докл. (Москва, 18–20 дек. 1985 г.). – М. : Изд-во МГУ, 1985. – С. 214–216.

64. *Мадзиевская, Т. А.* Кинетика разложения твердого карбамата аммония – модельной реакции типа твердое – газ + газ / Т. А. Мадзиевская [и др.] // IX Всес. совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: тез. докл. (май 1986 г., Алма-Ата). – Черногловка, 1986. – Т. 2. – С. 25–27.

65. *Лишневский, В. А.* Хемилюминесценция в низкотемпературной твердофазной реакции присоединения аммиака к CO_2 с образованием карбамата аммония / В. А. Лишневский, В. И. Тихонов // II Всес. совещание по хемилюминесценции: тез. докл. – Уфа, 1986. – С. 174.

66. *Лишневский, В. А.* Кинетика реакций типа газ + газ = твердое в донорно-акцепторных системах на примере взаимодействия CO_2 с аммиаком / В. А. Лишневский, Т. А. Мадзиевская // Теорет. основы хим. технологий. – 1988. – Т. 22, № 4. – С. 587.

67. *Лишневский, В. А.* Некоторые особенности процесса химической кристаллизации карбамата аммония из газов / В. А. Лишневский, М. И. Конюшко, В. В. Сидорко // Теорет. основы хим. технологии. — 1988. — Т. 22, № 4. — С. 587–588.

68. *Лишневский, В. А.* О порядке реакции образования твердого карбамата аммония из газообразных смесей аммиака с CO_2 / В. А. Лишневский, Т. А. Мадзиевская, М. И. Конюшко // Журн. физ. химии. — 1987. — Т. 61, № 1. — С. 71–76.

69. *Лишневский, В. А.* Методика кинетических исследований процессов химического осаждения из паровой фазы / В. А. Лишневский, Т. А. Мадзиевская, М. И. Конюшко // XI совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле: тез. докл. — Минск, 1992. — С. 40–41.

70. *Мадзиевская, Т. А.* Кинетика образования твердого карбамата аммония из газообразных смесей аммиака и CO_2 -реакции типа $\text{Г} + \text{Г} = \text{Тв}$ (науч. рук. В. А. Лишневский): дис. ... канд. хим. наук / Т. А. Мадзиевская. — Минск : БГУ, 1986 — 262 с.

71. *Мадзиевская, Т. А.* Кинетика образования твердого карбамата аммония из газообразных смесей аммиака CO_2 -реакции типа $\text{Г} + \text{Г} = \text{Тв}$ (науч. рук. В. А. Лишневский): автореф. дис. ... канд. хим. наук / Т. А. Мадзиевская. — Минск : БГУ, 1986. — 22 с.

72. *Фрейдлина, П. Х.* Методы элементо-органической химии. Хлораллифатические соединения / П. Х. Фрейдлина [и др.]. — М. : Наука, 1973. — С. 291–292.

73. *Charasch, M. S. et. al.* // J. Am. Chem. Soc. — 1937. — Vol. 59. — P. 1405.

74. *Mayo, F. R., Katz I. I.* // J. Am. Chem. Soc. — 1947. — Vol. 69. — P. 1339.

75. *Glockler, G., Peck P. E.* // J. Chem. Phys. — 1936. — Vol. 4. — P. 658.

76. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. — Л.: Химия, 1967.

77. *Addison, C., Bolton C., Lewis J.* // J. Chem. Soc. — 1951. — P. 294.

78. *Сталл, Д.* Химическая термодинамика органических соединений / Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. — М., 1971.

79. *Трепнел, Б.* Хемосорбция / Б. Трепнел. — М. : Иностр. лит., 1958. — 327 с.

80. *Литтл, Л.* ИК-спектры адсорбированных молекул / Л. Литтл. — М. : Мир, 1969. — 574 с.

81. *Чопра, К. Л.* Электрические явления в тонких пленках / К. Л. Чопра. — М. : Мир, 1972. — 435 с.

82. *Палатник, Л. С.* Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич. — М. : Наука, 1972. — 320 с.

83. *Технология тонких пленок: справочник* / под. ред. Л. Майселла, Р. Глэнга. — М. : Советское радио, 1977. — 764 с.

84. *Чернов, А. А.* Физика кристаллизации / А. А. Чернов. — М.: Знание, 1983. — № 5. — 64с.

85. *Беленький, В. З.* Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. Феноменологический подход / В. З. Беленький. — М. : Наука, 1980. — 84 с.

86. *Frasco, D. L.* Infrared spectra of ammonium carbamate and deuterio-ammonium carbamate / D. L. Frasco. // J. Chem. Phys. — 1964. — Vol. 41, № 7. — P. 2134–2140.

87. *Калдис, Э.* Рост кристаллов // В кн. Теория роста и методы выращивания кристаллов / Э. Калдис; под ред. К. Гудмана — М. : Мир, 1977. — Т. 1. — С. 153.

88. *Стрикленд-Констебл Р. Ф.* Кинетика и механизм кристаллизации / Р. Ф. Стрикленд-Констебл. —Л. : Недра, 1971. — 310 с.

89. *Таблицы физических величин; под. ред. акад. И. К. Кикоина.* — М. : Атомиздат, 1976.

90. *Кучерявый, В. И.* О константах скорости синтеза мочевины из аммиака и двуокиси углерода / В. И. Кучерявый, Л. Н. Альтшулер // Журн. прикл. химии. — 1973. — Т. 46, № 8. — С. 1672–1676.

91. *Болдырев, В. В.* Химия твердого тела / В. В. Болдырев. — М. : Знание. Сер. Химия. — 1982, № 4. — 63 с.

92. *Пол, Б.* Коэффициенты испарения / Б. Пол // Ракетная техника. — 1962. — № 9. — С. 3–12.

93. *Baranski, A.* Szybkość rospadu karbaminianu amonu / A. Baranski // Chem. Stosowana. — 1963. — Vol. 7. — P. 567–584.

94. *Продан, Е. А.* Закономерности топохимических реакций / Е. А. Продан, М. М. Павлюченко, С. А. Продан. — Минск : Наука и техника, 1976. — 261 с.

95. *Барре, П.* Кинетика гетерогенных реакций / П. Барре. — М. : Мир, 1972. — 399 с.

96. *Наумова, Т. Н.* Кинетика процесса испарения некоторых соединений / Т. Н. Наумова, Л. С. Жевнина, В. А. Фалин // Журн. физ. химии. — 1977. — Т. 51, № 12. — С. 3101–3104.

СОДЕРЖАНИЕ

Владимир Анисимович Лишнеvский (Г. Я. Кабо)	3
ПРЕДИСЛОВИЕ	5
1. РЕАКЦИИ ГАЗОВ С МЕТАЛЛАМИ	7
2. МЕХАНОХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ	8
3. ИОНИКА	11
4. ХРОМАТОГРАФИЯ РАЗРЕЖЕННЫХ ГАЗОВ	14
5. СТАТИЧЕСКОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСТВО И ИНДУЦИРУЕМЫЕ ИМ ЯВЛЕНИЯ В РАЗРЕЖЕННЫХ ГАЗАХ ПРИ НИЗКИХ И ОБЫЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ	15
6. КРИОХИМИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СИСТЕМ	19
6.1. Введение	19
6.2. Методика исследований	22
6.3. Экспериментальные результаты и их обсуждение	23
6.4. Заключение	90
7. ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ОБЫЧНЫХ И ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ.	
РЕАКЦИЯ $2\text{NH}_3(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r}) \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{COONH}_4$	93
7.1. Введение	93
7.2. Методика исследования	93
7.3. Сложный характер кинетических кривых. Колебания скорости осаждения	97
7.4. Гетерогенный характер реакции	107
7.5. Влияние давления (пересыщения)	143
7.6. Влияние температуры (переохлаждения)	160
7.7. Механизм реакции	177
7.8. Кинетика реакции разложения твердого карбамата аммония	184
7.8.1. Методика эксперимента	184
7.8.2. Влияние различных факторов на кинетику разложения карбамата аммония при 273 К	186
7.8.3. Влияние температуры	194
7.8.4. Механизм реакции	200
7.9. Выводы	201
ЛИТЕРАТУРА	206

Научное издание

Лишнеvский Владимир Анисимович

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ
И ФИЗИКИ:
ВЛИЯНИЕ КООПЕРАТИВНОСТИ,
ТУННЕЛИРОВАНИЯ И ФАЗОВЫХ
ПЕРЕХОДОВ**

В авторской редакции

Художник обложки *Т. Ю. Таран*
Технический редактор *Г. М. Романчук*
Корректор *Н. П. Ракицкая*
Компьютерная верстка *Т. А. Малько*

Ответственный за выпуск *А. Г. Купцова*

Подписано в печать 21.02.2008. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.
Гарнитура SchoolBook. Печать офсетная. Усл. печ. л. 12,56.
Уч.-изд. л. 12,86. Тираж 100 экз. Зак.

Белорусский государственный университет.
ЛИ № 02330/0056804 от 02.03.2004.
220030, Минск, проспект Независимости, 4.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика.
Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
ЛП № 02330/0056850 от 30.04.2004.
220030, Минск, ул. Красноармейская, 6.