

Е. Н. ЕРЕМИН



ЭЛЕМЕНТЫ ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

— 1961 —

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие предназначено для первоначального ознакомления студентов химического факультета с газовой электрохимией при изучении общего курса физической химии и выполнении практикума по этой дисциплине. Этим и определилось содержание книжки, в которой изложение физики электрического разряда в газах носит описательный характер, а главное внимание уделено кинетике химических реакций в разряде, чем студенты, в основном, и занимаются в практикуме. В заключение даны некоторые элементарные представления о возможных механизмах химических реакций в разрядах.

Автор счел возможным ввести новый термин «барьерный разряд» для разряда, происходящего между двумя диэлектрическими барьерами или одним барьером и металлической поверхностью. Такой разряд, осуществляющийся в приборах типа озонатора, не имел названия в литературе на русском языке, если не считать неправомерно присвоенного ему химиками наименования «тихого разряда».

§ 1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ РАЗРЯДА В ГАЗЕ. ФОРМЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РАЗРЯДА

Если на разделенные газом электроды *A* и *B* (рис. 1) наложить разность потенциалов и постепенно ее повышать, слабый ток, возникший в цепи, будет первоначально подчиняться закону Ома (рис. 2). Происхождение этого тока связано с так

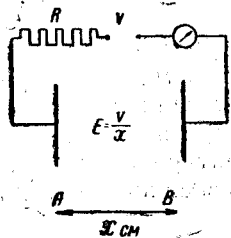


Рис. 1. Схематическое расположение приборов при изучении электропроводности газов

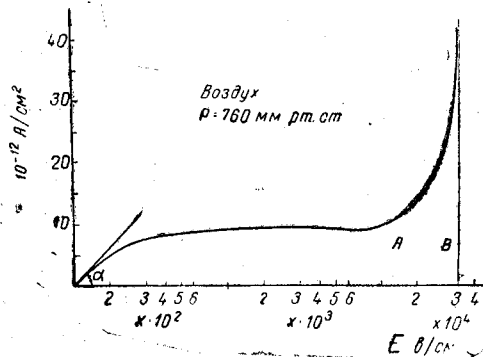


Рис. 2. Зависимость силы тока от градиента потенциала при несамостоятельном разряде и переходе в самостоятельный

называемой начальной электропроводностью ($\text{tg} \alpha$), обусловленной присутствием в газе заряженных частиц — ионов, постоянно образующихся под действием внешних ионизаторов: света, космического излучения, радиоактивности и т. д. При дальнейшем увеличении градиента потенциала E пропорциональная зависимость между током и напряжением нару-

шается, и ток достигает почти постоянного значения — тока насыщения. Это наступает при таком E , когда все образующиеся в межэлектродном пространстве заряженные частицы, а также частицы, попадающие в это пространство извне, успевают до своей гибели достигнуть электродов. Описанное явление называется несамостоятельным разрядом, так как при устранении воздействия внешних ионизаторов ток прекращается. Однако при еще более высоких градиентах потенциала ток вновь начинает увеличиваться. Значение E , при котором начинается возрастание тока, прямо пропорционально давлению газа и зависит от его природы. Соответствующее отношение E/p^* , выражаемое обычно в в/см. мм рт. ст. , является характеристикой газа и лежит в пределах от 2 до 5 для благородных газов, до 20 для азота и воздуха.

Далее, согласно опытам Таунсенда, если сохранять постоянным значение E/p , выбранное в области после усиления тока (правее точки *A*, рис. 2), сила тока является приближенно экспоненциальной функцией расстояния между электродами x , т. е.

$$i = i_0 e^{\alpha x}, \quad (1)$$

где α и i_0 — постоянные для данного E/p , причем i_0 — равно экстраполированному значению тока при $x = 0$.

По теории, развитой Таунсендом, усиление тока связано с тем, что при достаточно больших значениях E/p электроны, первоначально появившиеся в газе под действием посторонних ионизаторов, сами становятся способными ионизировать молекулы газа, приобретая необходимую энергию в электрическом поле.

Пусть электрон, продвигающийся в направлении поля на единицу длины, вызывает на этом пути появление α -пар** новых заряженных частиц, т. е. электронов и положительных ионов. Эти вторичные электроны летят вместе с первичным, причем на единице пути каждый из них вызывает появление α -пар новых зарядов. Таким образом возникает лавинообразно возрастающий поток электронов. Если в каком-то месте между электродами вследствие развития лавин имеется n электронов, то на пути dx в направлении поля их число возрастет на

$$dn = \alpha n dx. \quad (2)$$

* Отношение E/p , играющее большую роль в физике газовых разрядов, называется относительным градиентом потенциала.

** α называется коэффициентом ионизации для электронов или первым коэффициентом Таунсенда.

Пусть в начале пути, т. е. при $x = 0$, число электронов равно n_0 , тогда, интегрируя уравнение (2) в пределах от 0 до x и n_0 до n , получим

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = \alpha \int_0^x dx$$

или

$$n = n_0 e^{\alpha x}. \quad (3)$$

Так как сила тока $i = n\varepsilon$ и $i_0 = n_0\varepsilon$, где ε — заряд электрона, то подстановка n и n_0 из этих соотношений в уравнение (3) ведет к экспериментально найденной формуле (1).

При выводе формулы (1) была учтена только ионизация электронами. Однако положительные ионы,двигающиеся в направлении, противоположном движению электронов, также могут приобрести способность ионизировать молекулы газа путем соударений. Правда, соответствующий коэффициент ионизации β^* значительно меньше α , тем не менее формула, выводимая с учетом этой возможности,

$$i = i_0 \frac{(\alpha - \beta) e^{(\alpha - \beta)x}}{\alpha - \beta e^{(\alpha - \beta)x}} \quad (4)$$

лучше передает более точно исследованную зависимость силы тока от расстояния x .

Как α , так и β являются функциями относительного градиента потенциала E/p и давления. В доказательство этого можно привести следующие соображения. Допустим, что электрон, двигаясь вдоль поля, имеющего градиент потенциала E , теряет энергию при ионизирующих столкновениях. Энергия, приобретаемая электроном в поле между двумя столкновениями, пропорциональна произведению градиента потенциала E на свободный пробег λ . Если повысить давление газа от p_1 до p_2 , то средний свободный пробег уменьшится в p_2/p_1 раз. При этом, если градиент потенциала сохранил прежнее значение, то очевидно уменьшится вероятность того, что электрон на протяжении свободного пробега приобретает энергию, достаточную для ионизации. Однако если одновременно повысить градиент потенциала в том же отношении от E_1 до E_2 ,

т. е. так, что $\frac{E_1}{E_2} = \frac{p_1}{p_2}$, то доля соударений, ведущих к ионизации,

опять возрастет, достигнув прежнего значения. Таким образом, доля ионизирующих столкновений одинакова при одинаковых $\frac{E}{p}$, т. е. является функцией относительного градиента потенциала. Однако полное число столкновений электрона на единице пути пропорционально давлению газа. Поэтому

$$\alpha = pf \left(\frac{E}{p} \right), \quad (5)$$

или

$$\frac{\alpha}{p} = f \left(\frac{E}{p} \right). \quad (5a)$$

Аналогичные соотношения можно написать и для коэффициента β . Вывод функции f дается в специальных руководствах и здесь не приводится. Эта функция имеет вид

$$\frac{\alpha}{p} = Ae^{-B/(E/p)}, \quad (6)$$

где A и B — постоянные, причем B пропорционально потенциалу ионизации данного газа.

Отношение α/p имеет определенный физический смысл: так как $1/p$ пропорционально $\bar{\lambda}$, т. е. среднему свободному пробегу электрона, то α/p пропорционально $\alpha\bar{\lambda}$, т. е. среднему числу пар ионов, производимых электроном при его продвижении вдоль поля на расстояние среднего свободного пробега. Согласно формуле (6), α/p быстро увеличивается с ростом E/p . Когда последнее достигнет такой величины, что α/p становится заметным (например, 20 в/см. мм рт. ст. для воздуха), тогда в переносе тока начинают принимать заметное участие вторично образованные заряженные частицы и сила тока растет (область A на рис. 2).

В области A начинается темный, или таунсендовский, разряд, характеризующийся очень малыми силами тока и почти полным отсутствием свечения газа. Слабое свечение здесь все же наблюдается, так как электроны, приобретая способность ионизировать молекулы, естественно могут и возбуждать их.

При дальнейшем повышении градиента потенциала (см. рис. 2) сила тока возрастает сначала более медленно и затем при определенном значении E увеличивается резким скачком до очень больших значений, определяющихся в основном внешним сопротивлением цепи и мощностью источника тока.

* Второй коэффициент Таунсенда.

Одновременно появляется яркое свечение газа. Это явление, происходящее, например, в воздухе при атмосферном давлении при E порядка $3 \cdot 10^4$ в/см называется зажиганием газового разряда или пробоем газового промежутка. Разряд, формирующийся после пробоя, является уже самостоятельным, так как он сам производит заряженные частицы, необходимые для переноса тока, и для его поддержания не требуется действия внешних ионизаторов.

Согласно теории Таунсенда, условием пробоя является обращение в нуль знаменателя дроби в формуле (4), т. е.

$$i \rightarrow \infty \text{ при } \alpha - \beta e^{(\alpha - \beta)x} = 0. \quad (7)$$

Или, так как β мала по сравнению с α ,

$$\alpha = \beta e^{\alpha x}. \quad (8)$$

Рассмотрим переменные, изменение которых может согласно условию (8) привести к пробую.

а. Если α и β постоянны, т. е. в соответствии с формулами (5) и (6) постоянны давление и градиент потенциала E , то к пробую может привести увеличение расстояния между электродами x , ведущее к большей свободе развития электронных лавин.

б. Если постоянны давление и расстояние x , к пробую приведет увеличение градиента потенциала E . В самом деле, вместе с E и $\frac{E}{p}$ будут расти (по 5 и 6) α и β . Но правая часть соотношения (8), включающая показательную функцию α , будет увеличиваться быстрее левой и в конце концов наступит равенство.

в. Если постоянны x и E , пробой можно вызвать снижением давления p , т. е. опять же увеличением E/p .

Как уже говорилось выше, после пробоя газового промежутка формируется самостоятельный разряд. При этом электропроводность промежутка становится очень большой и напряжение на электродах резко снижается до так называемого напряжения горения разряда. В зависимости от ряда условий самостоятельный разряд может иметь формы, отличающиеся, с одной стороны, внешним видом, а с другой — характером элементарных процессов и распределением потенциала вдоль оси разряда. Главными формами самостоятельного разряда являются: искровой, тлеющий и дуговой.

При высоких давлениях газа (порядка атмосферного и выше), больших расстояниях между электродами, высоковольтном, но маломощном источнике тока (например, индук-

ционной катушке) возникает сопровождающийся характерным треском и искровой разряд.

При низких давлениях газа (порядка мм рт. ст.) и не очень малом ограничивающем силу тока сопротивлении внешней цепи формируется тлеющий разряд. Если же сопротивление внешней цепи мало, источник тока достаточно мощен, а давление газа более высоко, то вслед за пробоем образуется дуговой разряд. Тлеющий разряд можно постепенно перевести в дуговой, увеличивая силу тока путем уменьшения внешнего сопротивления и одновременно повышая давление. При этом возможно получение различных переходных форм разряда. Таковы формы разрядов, наблюдающиеся после полного пробоя газового промежутка. Однако в особых случаях возможно образование самостоятельного разряда еще при напряжениях, далеко не достаточных для полного пробоя. Это имеет место в резко неоднородных полях при электродах малого радиуса кривизны — тонких проволоках или остриях. Возьмем, например, тонкую проволоку, окруженную коаксиальным цилиндром. При такой конфигурации и расположении электродов градиент потенциала будет наибольшим у поверхности проволоки, уменьшаясь по направлению к цилиндру обратно пропорционально расстоянию от оси ее. Таким образом, вблизи проволоки E/p может оказаться достаточным для пробоя, а вдали, т. е. ближе к поверхности цилиндра, слишком малым. В этом случае в более или менее тонком слое вокруг проволоки возникнет свечение — самостоятельный коронный разряд, сопровождающийся характерным шипением. Вне светящегося слоя развития электронных лавин не происходит и ток здесь переносится только зарядами того же знака, что и заряд коронирующего электрода, проникающими из светящейся области. Иными словами, разряд вне области свечения остается несамостоятельным. По мере увеличения напряжения на электродах сила тока коронного разряда увеличивается, светящийся слой расширяется и в конце концов наступает полный пробой. Таким образом, сила тока в короне ограничивается не сопротивлением внешней цепи, как это имеет место в других перечисленных выше формах самостоятельного разряда, а малой электропроводностью внешнего несветящегося слоя. По ряду признаков, т. е. характеру свечения, малой плотности тока, виду вольт-амперной характеристики, низкой средней температуры газа и звуковым эффектам, коронный разряд весьма сходен с описываемой ниже еще одной особой формой самостоятельного разряда — барьерным разрядом.

Характер элементарных процессов, протекающих в разря-

де, отражается в так называемой вольт-амперной характеристике разряда, т. е. зависимости напряжения на электродах от силы тока. В твердых и жидких проводниках сопротивление не зависит от силы тока и потому вольт-амперная характеристика в этих случаях в соответствии с законом Ома всегда линейно-возрастающая. С другой стороны, при прохождении тока через газ концентрация его переносчиков — электронов и ионов, т. е. электропроводность среды, зависит от многих причин и в первую очередь от силы тока.

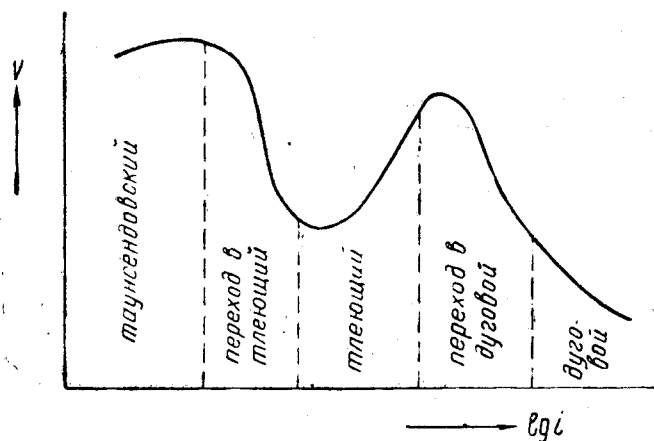


Рис. 3. Зависимость напряжения на электродах при разных формах разряда в газе

Поэтому во многих случаях самостоятельного разряда (однако не во всех) вольт-амперная характеристика бывает падающей. В качестве примера на рис. 3 схематически показана функция $v = f(i)$ при переходе таунсендовского разряда в тлеющий и тлеющего в дуговой.

§ 2. ИСКРОВОЙ РАЗРЯД

Искровой разряд возникает при больших давлениях газа и высоких напряжениях на электродах, т. е. при высоких пробойных (искровых) потенциалах. Однако в момент пробоя, вследствие образования высоких концентраций электронов и ионов, сопротивление газового промежутка резко снижает-

ся, а сила тока увеличивается в соответствии с ранее описанной картиной пробоя (рис. 2) до очень большой величины. Если при этом мощность источника тока мала или сопротивление внешней цепи велико, то поддержание такой силы тока оказывается невозможным и разряд гаснет. При прекращении прохождения тока напряжение на электродах вновь повышается и опять следует пробой. Следовательно, процесс прохождения тока через газ имеет в этом случае прерывистый характер. Разряд представляет собой пучок периодически возникающих ярких зигзагообразных разветвляющихся полосок (искровых каналов), пронизывающих разрядный промежуток и частично обрывающихся в газе. Мгновенно развивающаяся температура газа в искровом канале очень высока и достигает $10\,000^\circ$ и более. Столь же быстрое повышение давления газа в канале ведет к звуковым эффектам — резкому треску, сопровождающему искровой разряд. Мощность импульсов тока в момент пробоя можно повысить путем включения конденсатора параллельно разрядному промежутку (рис. 4). В этом случае в момент пробоя будет выделяться практически вся энергия, накопленная в конденсаторе, и при достаточно большой емкости последние разрядные импульсы приобретут характер взрыва. Искровой разряд, усиленный с помощью конденсатора, называется конденсированной искрой.

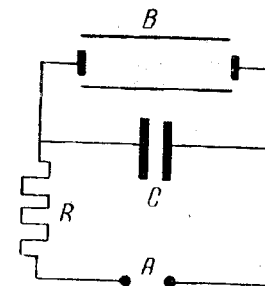


Рис. 4. Схема получения конденсированной искры

§ 3. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ИСКРОВОМ РАЗРЯДЕ

Искровой разряд был исторически первой формой разряда в газе, примененной для проведения химических реакций. Изученные с помощью его реакции весьма многочисленны. Здесь и разнообразные синтетические реакции (получение NH_3 , NO , HCN , O_3), реакции превращения и разложения углеводородов и многие другие. Однако эти ранние исследования преследовали главным образом препаративные цели и имели лишь качественный характер. С количественной точки зрения изучение химического действия искрового разряда затруднительно по ряду причин и до настоящего времени практически еще не про-

водилось. Можно лишь указать, что при действии очень высокой температуры, развивающейся в искровом канале, молекулы газа разлагаются на более или менее мелкие части — атомы и радикалы. Попадая затем в среду, имеющую более низкую температуру, и взаимодействуя с исходными молекулами, а также между собой, эти активные частицы могут инициировать различные реакции.

§ 4. ТЛЕЮЩИЙ РАЗРЯД

Тлеющий разряд, возникающий после пробоя в разрядной трубке при низком давлении и не слишком малом сопротивлении внешней цепи, характеризуется своеобразным распределением темных и светящихся областей или пространств, показанных на рис. 5,а. Непосредственно к катоду прилежит узкое темное астоново пространство, ограниченное также узкой областью катодного свечения. Следующее затем темное катодное пространство сменяется отрицательным (или тлеющим) свечением. За последним идет фарадеево темное пространство, переходящее в более или менее широкую область однородного * свечения — положительный столб разряда. Перед самым анодом наблюдается узкая полоса более интенсивного свечения — анодное свечение и, наконец, непосредственно к аноду прилежит темное анодное пространство. Если измерять с помощью специально вводимого зонда разность потенциалов относительно катода, оказывается (рис. 5,с), что у катода имеется резкий скачок потенциала, так называемое катодное падение потенциала, зависящее от рода газа и материала катода и достигающее 200—400 в. При этом из параллелизма, наблюдающегося между величиной катодного падения потенциала и работой выхода электронов из металла, следует вывод, что катодное падение связано с эмиссией электронов катодом. После катодного падения разность потенциалов проходит через минимум и в пределах положительного столба изменяется линейно с увеличением расстояния от катода. Перед анодом вновь наблюдается скачок потенциала, значительно меньший, чем у катода, — это так называемое анодное падение потенциала. В соответствии со сказанным о распределении потенциала сила электрического поля (рис. 5,в), измеряемая градиентом потенциала, наиболь-

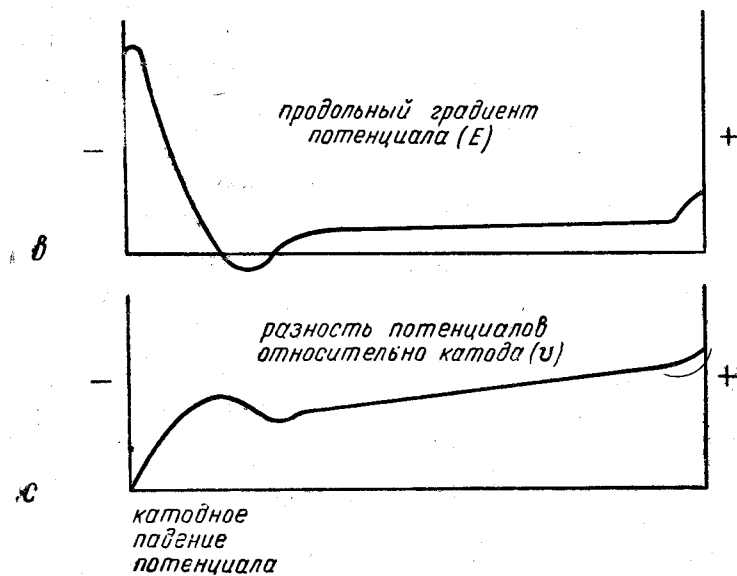
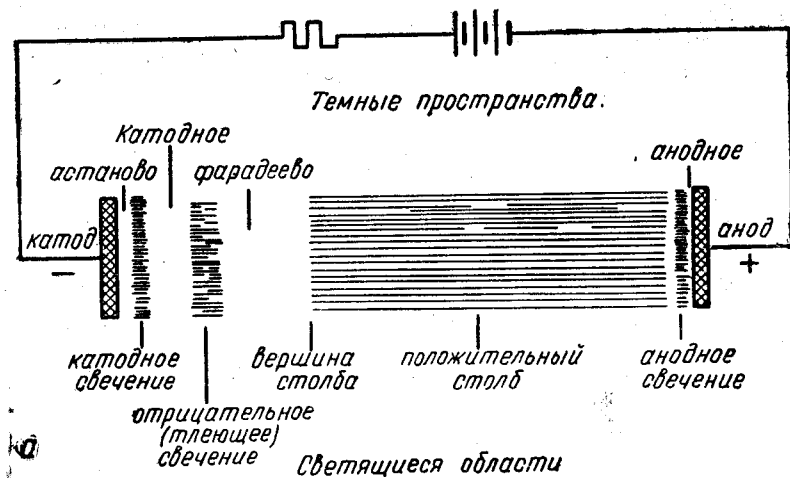


Рис. 5. Распределение интенсивности свечения, градиента потенциала и разности потенциалов вдоль тлеющего разряда

* Иногда и положительный столб бывает слоистым.

шая вблизи катода, затем резко спадает, достигая, по-видимому, небольшого отрицательного значения и в пределах положительного столба остается постоянной.

§ 5. МЕХАНИЗМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Изучение интенсивности свечения различных областей тлеющего разряда, спектрального состава излучения, а также распределения градиента и разности потенциалов дает возможность сделать вывод, что основные процессы, жизненно необходимые для существования стационарного разряда, развиваются в области, прилегающей к катоду. Что же касается положительного столба, то, хотя при повышенных давлениях и разрядах большой длины он является основной частью разряда и наиболее важен при практическом использовании, его наличие не обязательно. Положительный столб представляет как бы токопроводящее продолжение анода.

Положительные ионы газа, ускоренные в области катодного падения потенциала, с большой кинетической энергией бомбардируют поверхность катода и выбивают из него электроны. Последние могут эмитироваться катодом также и вследствие фотоэлектрического эффекта и по другим причинам, однако бомбардировка ионами является, по-видимому, главной причиной эмиссии. Эмитируемые катодом электроны (первичные электроны) имеют первоначально малые энергии и не могут ни возбуждать, ни ионизировать молекулы газа. Они должны сначала пройти в поле известное расстояние, зависящее от природы газа, прежде чем, приобретя достаточную энергию, получат возможность возбуждать при соударениях молекулы газа. Поэтому первая светящаяся область (катодное свечение) отделена от катода темным (астоновым) пространством. Известно, однако, что вероятности возбуждения и ионизации молекул электронами проходят с увеличением энергии ударяющих электронов через максимумы. Именно максимум функции возбуждения соответствует примерно удвоенной энергии возбуждения.

Первичные электроны, получая дальнейшее ускорение в поле в области катодного падения потенциала, приобретают энергии, большие соответствующих максимумов вероятности возбуждения. Поэтому число возбуждающих столкновений электронов с молекулами газа уменьшается, в соответствии с чем уменьшается и интенсивность излучаемого света. Таким образом, возникает темное катодное пространство, в котором

энергии первичных электронов слишком велики для того, чтобы эффективно возбуждать электронные уровни молекул. Теряя способность возбуждать молекулы, электроны приобретают возможность их ионизировать. Это связано с тем, что функция ионизации существенно отлична от функции возбуждения: она монотонно возрастает до энергий электронов, равных 100—200 эв в зависимости от рода газа. Поэтому в темном катодном пространстве происходит интенсивная ионизация молекул, ведущая к образованию положительных ионов и вторичных электронов, которые, ускоряясь в поле, в дальнейшем также участвуют в актах возбуждения и ионизации, производя третичные и другие электроны.

При ионизирующих столкновениях первичные электроны, продвигаясь по направлению к аноду, теряют часть своей энергии, и, когда их скорость приблизится опять к максимуму функций возбуждения, появляется новая светящаяся область — отрицательное (или тлеющее) свечение. В эту область электроны входят все же с относительно высокими энергиями. Поэтому, во-первых, в тлеющем свечении возбуждаются уровни, соответствующие высоким энергиям возбуждения — так называемые искровые линии, и тлеющее свечение имеет, например в воздухе, голубую окраску, резко отличающуюся от оранжевого катодного свечения или красновато-пурпурной окраски положительного столба. Во-вторых, в области отрицательного свечения наряду с актами возбуждения продолжается и ионизация, правда менее интенсивная, чем в области темного катодного пространства. Положительные ионы, образовавшиеся в тлеющем свечении, продвигаясь к катоду, в первую очередь попадают в темное катодное пространство и вместе с ионами, образовавшимися здесь, создают в темном катодном пространстве избыточный объемный положительный заряд. Иными словами, в этой области концентрация положительных ионов значительно превышает концентрацию электронов. Существование вблизи катода объемного положительного заряда и является причиной возникновения резкого перепада потенциала — катодного падения потенциала, достигающего нескольких сот вольт (для воздуха около 300 в). Подобное большое падение потенциала у катода является характерным признаком тлеющего разряда и необходимым условием его существования.

В описании механизма возникновения различных частей тлеющего разряда мы дошли до тлеющего свечения, которое в направлении к аноду постепенно затухает и сменяется фарадеевым темным пространством. Появление последнего свя-

зано с тем, что первичные электроны, ускоренные катодным падением потенциала, рассеяли свою энергию в области тлеющего свечения вследствие многочисленных неупругих столкновений с молекулами и потеряли, таким образом, способность возбуждать их. Таковы части тлеющего разряда, необходимые для существования и возникающие во всех случаях его осуществления. Дальнейшее же зависит от конкретных условий. Так, если анод достаточно приближен к катоду или нет стенок, ограничивающих разряд, фарадеево темное пространство распространяется до анода и лишь у последнего возникает неширокая область анодного свечения, происхождение которого связано с возникновением у анода скачка потенциала, необходимого для притяжения электронов и преодоления их диффузии в стороны. Поэтому электроны падают на анод с энергиями, достаточными для возбуждения молекул.

Если же расстояние между электродами достаточно велико и разряд ограничен стенками трубки, возникает еще одна светящаяся область, носящая название положительного столба, протяженность которого может быть сколь угодно увеличена путем раздвижения электродов и соответствующего повышения питающего разряда напряжения. Возникновение положительного столба связано с гибелью заряженных частиц на стенках трубки. Электроны, движущиеся с относительно большими скоростями, быстро диффундируют к стенкам, где адсорбируются и сообщают стенкам отрицательный заряд. Этот заряд притягивает в свою очередь положительные ионы*, нейтрализующиеся при попадании на стенку. При большой длине разряда этим путем могло бы погибнуть столь большое количество заряженных частиц, что анод не мог бы получить из прилегающей к нему области количества зарядов (главным образом электронов), необходимого для поддержания тока. Этого, однако, не происходит, так как начиная с некоторой точки, лежащей в области темного фарадеева пространства, напряженность поля вновь повышается, электроны получают дополнительное ускорение и вновь приобретают способность ионизировать и возбуждать молекулы газа. На всем протяжении положительного столба устанавливается такая повышенная и постоянная напряженность поля, которая необходима, чтобы потери на адсорбцию восполнялись бы здесь увеличением ионизации.

Постоянство напряженности поля в положительном столбе разряда указывает на отсутствие в этой области объемных

зарядов и, следовательно, на то, что положительные и отрицательные частицы присутствуют в одинаковых концентрациях. В то же время высокая электропроводность столба свидетельствует о значительных концентрациях заряженных частиц, достигающих 10^{12} на $см^3$. Такое состояние газообразной материи, характеризующееся содержанием в единице объема достаточно больших и одинаковых количеств положительно и отрицательно заряженных частиц, и следовательно, в целом электрически нейтральное (квазинейтральное), называется состоянием плазмы. Плазма обладает свойствами, роднящими ее, с одной стороны, с металлическим состоянием, а с другой — с растворами электролитов. С металлическим состоянием плазму роднит то, что по сравнению с быстро движущимися электронами, являющимися здесь основными переносчиками тока, тяжелые положительные ионы можно рассматривать как неподвижные, подобно ионам, образующим кристаллическую решетку. Отличие плазмы от металлического состояния заключается в том, что электронный газ в ней не является вырожденным*. С растворами электролитов плазма сходна равенством концентраций положительно и отрицательно заряженных частиц, двигающихся в среде с трением.

Между электронами плазмы происходит интенсивный обмен энергий, чему способствует их движение в микрополях положительных ионов: одни электроны ускоряются микрополями, другие — замедляются. Следствием интенсивного обмена энергией является установление распределения скоростей электронов, близкого к тепловому максвелловскому распределению. Это позволяет приписать электронному газу плазмы определенную температуру (электронную температуру), характеризующую средней кинетической энергией электронов. Так как, с одной стороны, электроны вследствие своей малой массы приобретают в поле разряда, необходимым для поддержания плазмы, значительно большие энергии, чем тяжелые ионы, а с другой стороны, при упругих столкновениях с тяжелыми частицами могут отдавать лишь ничтожную долю своей энергии, получается, что электроны плазмы имеют большую среднюю энергию, чем другие частицы в плазме, т. е. ионы и молекулы газа. Иными словами, температура электронов в плазме положительного столба тлеющего разряда может значительно превышать среднюю температуру газа и достигать десятков тысяч градусов при температуре газа, измеряемой десятками или сотнями градусов. В этом смысле говорят

* Это явление носит название амбиполярной диффузии.

* О вырождении газа см. статистическую термодинамику.

о неизотермичной плазме, характерной для низких давлений газа в разряде (порядка *мм* и десятков *мм* рт. ст.). При повышении давления обмен энергиями между электронами и тяжелыми частицами увеличивается вследствие возрастающего числа столкновений, температура электронов снижается, а температура газа, наоборот, повышается и плазма может стать изотермической. Такова плазма в дугах при высоких давлениях, в которых температура электронов, ионов и нейтральных молекул приблизительно одинакова. Ранее говорилось, что положительный столб не является жизненно необходимым для существования разряда, но в практических применениях как в химии, так и светотехнике положительный столб и его плазма играют основную роль. Дело в том, что протяженность прикатодных областей обратно пропорциональна давлению и имеет заметные размеры только при очень низких давлениях. Так, при 1 *см* рт. ст. толщина области катодного падения составляет в зависимости от газа и материала электродов 0,2—1,0 *мм*. Для получения же значительных эффектов приходится применять более длинные разряды, т. е. иметь дело в основном с положительным столбом:

§ 6. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

Получение атомного водорода и других свободных радикалов

Химические реакции, протекающие под действием достаточно высокой температуры, как известно, сопровождаются убылью изобарного потенциала Z^* и идут до состояния равновесия, характеризуемого минимальным значением Z . Например, для достижения при давлении 0,001 *ат* (0,76 *мм* рт. ст.) степени диссоциации молекулярного водорода на атомы, равной 0,5, водород необходимо нагреть примерно до температуры 2600° *абс*. Полученная смесь газов, содержащая 66% мол. атомного водорода, будет при данной температуре обладать минимальным значением изобарного потенциала, т. е. будет равновесной. При температуре 800° *абс* равновесная смесь содержит всего около 10⁻⁸% атомов.

Применение тлеющего разряда позволяет достигать при температурах газа значительно ниже 800° практически полной диссоциации водорода, т. е. получать сверхравноценные для данной температуры концентрации атомов. Сказанное относится и ко многим другим химическим реакциям — диссоциа-

* При постоянном давлении.

ции кислорода и хлора на атомы, разложению соединений (H_2O , NH_3 , углеводов) на свободные радикалы, синтезу окиси азота из элементов и т. д. С термодинамической точки зрения указанная возможность получения сверхравновесных концентраций продуктов связана с неизотермичностью плазмы разряда, с существованием наряду с относительно низкой температурой молекулярного газа весьма высокой температуры газа электронного. Эта разность температур характеризует наличие в плазме запаса изобарного потенциала, используемого на совершение работы, затраты которой необходима для создания неравновесного состояния.

Конкретный механизм использования энергии электронного газа на активацию химического процесса, очевидно, может быть различен в разных реакциях. В частности, механизм диссоциации молекулы водорода, вероятно, таков, каким он показан на рис. 6. При ударе электрона молекула водорода переходит из нормального синглетного состояния $^1\Sigma_g^+$ в триплетное состояние $^3\Sigma_g^{+*}$. Для этого электрон должен обладать минимальной энергией порядка 11,4 эв, что соответствует температуре 85 000° *абс*. Так как обратный самопроизвольный переход запрещен правилами отбора, молекула с верхнего уровня совершает разрешенный переход в неустойчивое состояние $^3\Sigma_u^+$, диссоциирует на нормальные атомы и излучает избыток энергии в виде сплошного спектра в ультрафиолетовой области.

Впервые получение атомов водорода с помощью тлеющего разряда было практически осуществлено американским физиком Вудом в 1920 г. На рис. 7 схематически показана аппаратура, применяемая для получения атомов водорода (и других газов) и изучения их свойств. В длинной (около 2 м) стеклянной разрядной трубке, имеющей в расширенных частях электроды из листового алюминия, поддерживается разряд силой тока 0,3—0,4 *а*. Через трубку с помощью мощной откачивающей системы просасывается водород при давлении несколько

* Квантовые запреты не соблюдаются при электронных ударах столь строго, как при поглощении и испускании света.

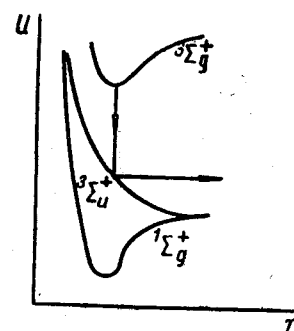


Рис. 6. Диссоциация водорода на нормальные атомы при электронном ударе

меньшем 1 мм и со скоростью 2—3 л/сек. Образовавшиеся в разряде атомы могут рекомбинировать в молекулы практически только на стенках, поэтому, если последние дезактивированы в отношении рекомбинации, а это легко достигается, на-

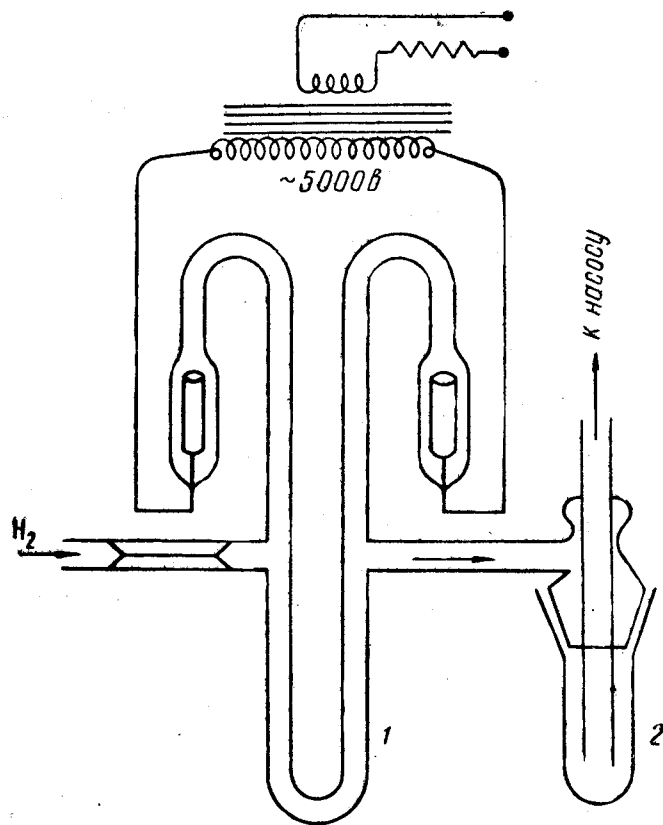


Рис. 7. Разрядная трубка Вуда для получения атомов водорода

пример, адсорбцией воды или нанесением слоя фосфорной кислоты, атомный водород удается извлечь из разряда и сохранить для целей дальнейшего использования на время порядка 1 сек.

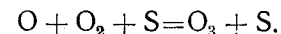
Таким же путем возможно получение атомов кислорода, хлора, а также различных простых свободных радикалов — гидроксила из воды, метильного радикала из метана и т. д.

Синтез перекиси водорода

Если через разрядную трубку 1 пропускать пары воды при давлении в несколько десятых мм рт. ст., а ловушку 2 (рис. 7) охлаждать жидким азотом, то в ней выморозится твердое стекловидное вещество, разлагающееся при нагревании на кислород и раствор перекиси водорода, содержащий ее до 60%. Высказано предположение, что в состав стекловидного вещества входят свободные радикалы HO_2 , образующиеся из продуктов диссоциации воды в разряде. При повышении температуры эти радикалы рекомбинируют, образуя высшую перекись водорода H_2O_4 , которая при дальнейшем нагревании разлагается на H_2O_2 и O_2 .

Синтез озона

При пропускании кислорода через разрядную трубку в охлаждаемой жидким азотом ловушке вымораживается в виде темно-синей жидкости озон. Он образуется, по-видимому, путем рекомбинации атомов кислорода с молекулами на холодной стенке ловушки.

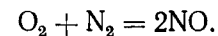


Если вымороженный предварительно озон бомбардировать атомами водорода, то синяя окраска исчезает и образуется стекловидное вещество, очень похожее на получающееся из диссоциированных паров воды.

Таковы примеры реакций, которые могут проводиться с помощью тлеющего разряда при низком давлении.

Синтез окиси азота

Тлеющий разряд при более высоких давлениях (порядка 100 мм рт. ст.) может быть использован для синтеза окиси азота из элементов согласно уравнению.



Термодинамические расчеты этой реакции показывают, что с повышением температуры равновесная концентрация NO проходит через максимум, высота которого зависит от состава исходного газа и давления. В случае воздуха при давлении 100 мм рт. ст. максимальная равновесная концентрация равна приблизительно 3% об. и соответствует 3000° abs . В тлеющем же разряде при установившемся стационарном состоя-

нии концентрация окиси азота в тех же условиях достигает 11,3%, т. е. в три раза превышает максимально возможную равновесную*.

§ 7. ПЕРЕХОД ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА В ДУГУ. ДУГА

Если в тлеющем разряде увеличивать силу тока, то после некоторого предела, связанного с размерами электродов, начинает увеличиваться и плотность тока на катоде. Последняя возрастает еще больше, если одновременно повышать давление, что ведет к сжатию разряда, к уменьшению его поперечного сечения. В результате количество энергии, выделяющееся на единице рабочей поверхности катода, возрастает и его температура повышается. Если катод мал, то в конце концов он может раскалиться весь, если же его размеры велики, то на поверхности катода появляется раскаленное пятно, из которого исходит разряд, уже переставший быть тлеющим и переходящий в дугу (дуга с горячим катодом). Процессы, протекающие на таком раскаленном катоде, существенно отличны от процессов на холодном катоде тлеющего разряда. Если эмиссия электронов катодом тлеющего разряда определяется выбиванием их положительными ионами, ускоренными катодным падением потенциала, то раскаленный катод дуги испускает электроны главным образом путем термоэлектронной эмиссии. Таким образом, переход тлеющего разряда в дугу с горячим катодом определяется температурой катода. Поэтому интенсивным охлаждением катода, например, с помощью протока воды, можно задержать переход и получить тлеющий разряд при давлениях, близких к атмосферному, и значительных силах тока. В связи с изменением механизма электронной эмиссии резко, примерно в десять раз, снижается катодное падение потенциала, сохраняющее лишь такую величину, чтобы количество энергии, выделяющееся у катода (сила тока, умноженная на катодное падение), было достаточно для поддержания необходимой температуры катода. Низкое катодное падение потенциала является главным объективным признаком дугового разряда.

Считается, однако, возможным и другой механизм электронной эмиссии на катоде. При больших плотностях тока, а также высокой плотности газа или пара у катода протяжен-

* Более подробно о возникающих здесь соотношениях см. раздел, посвященный кинетике реакций в разрядах.

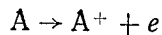
ность области катодного падения настолько мала, что напряженность поля* может достигать величин порядка 10^6 в/см, достаточных для преодоления сил, удерживающих электроны внутри металла. Возникающая таким образом автоэлектронная эмиссия ведет к образованию дуги с «холодным катодом». Особенно легко такие дуги получаются при хорошо испаряющихся катодах, например ртути.

Для практических применений дугового разряда, так же как и тлеющего, наибольшее значение имеет положительный столб, составляющий главную по протяженности часть разряда. При пониженном давлении (мм и десятки мм рт. ст.) положительный столб дуги может не отличаться от столба тлеющего разряда; составляющая его плазма также может быть неизотермичной. Однако при увеличивающейся силе и плотности тока возрастает концентрация электронов и вследствие этого появляется возможность ступенчатой ионизации. Поэтому компенсация потерь заряженных частиц в плазме может в этих условиях осуществляться более медленными электронами, иначе при более низкой электронной температуре. Иными словами, для поддержания стационарного состояния плазмы теперь необходимы ускоряющие электроны поля меньшей напряженности, т. е. более низкие градиенты потенциала. Это понижение и ведет к падающей вольт-амперной характеристике дуги (см. рис. 3), т. е. к уменьшению напряжения при увеличении силы тока. С другой стороны, при увеличении силы тока и повышении давления одновременно с понижением температуры электронов происходит повышение температуры газа, что связано с увеличением числа столкновений между электронами и молекулами газа и, следовательно, с все возрастающей отдачей энергии, набираемой электронами в электрическом поле плазмы, молекулам газа. Таким образом, температура электронов снижается, а температура газа повышается. Поэтому при достаточно больших силах тока и давлениях плазма положительного столба дуги становится изотермичной, т. е. температуры электронов и газа в ней приблизительно одинаковы. Общая температура такой плазмы может достигать очень высоких значений — температуры порядка 6000° и более здесь обычны. Однако при таких высоких температурах основным источником заряженных частиц становится термическая ионизация газа, при которой большая часть электронов и ионов образуется при соударениях между нейтральными молекулами (или атомами), а не при

* Равная отношению падения потенциала к протяженности области этого падения.

столкновениях с электронами. При термической ионизации между нейтральными молекулами газа, с одной стороны, и ионами и электронами, с другой, устанавливается термодинамическое равновесие и становятся возможными расчеты степени ионизации (или концентраций заряженных частиц) на основе законов термодинамики.

Так, для реакции ионизации



можно написать константу равновесия

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} p,$$

где α — степень ионизации, а p — давление.

Выражая K_p обычным способом через стандартное изменение изобарного потенциала, можно получить формулу (формулу Саха)

$$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} p = 2,4 \cdot 10^{-4} T^{2,5} e^{-\frac{eV_i}{KT}},$$

выражающую зависимость степени ионизации газа с работой ионизации eV_i от температуры (T° абс) и давления (мм рт. ст.).

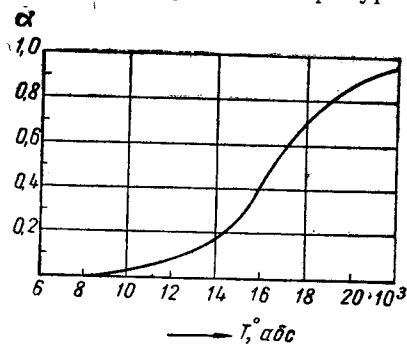


Рис. 8. Зависимость степени ионизации воздуха от температуры при атмосферном давлении

На рис. 8 показана вычисленная по формуле Саха зависимость степени ионизации воздуха, для которого работа ионизации принята в среднем равной 15 эв, от температуры при атмосферном давлении.

Таким образом, выясняется существенное различие в ролях электронного газа и электрического поля в неизотермической плазме тлеющего разряда и в изотермической плазме дуги при высоком давлении. Именно

электронны в тлеющем разряде ионизируют молекулы, возбуждают их и осуществляют другие элементарные акты, например диссоциацию молекул на атомы и радикалы, непосредственно путем столкновения. Для этого элект-

роны должны набрать в поле достаточную энергию, т. е. приобрести достаточно высокую температуру. В плазме же дуги все элементарные акты электроны осуществляют косвенным путем, повышая температуру газа в положительном столбе.

Роль электрического поля, измеряемого продольным градиентом потенциала, сводится в этом случае к совершению работы, достаточной для того, чтобы при наличии потерь тепла через излучение, теплопроводность, различные химические реакции и т. д. поддержать температуру газа в плазме на уровне, достаточном для термической ионизации. Потери тепла в окружающее пространство ведут, естественно, к тому, что у оси разрядной трубки температура выше, а плотность газа ниже, чем в областях, ближе расположенных к стенкам. Соответственно выше и степень ионизации газа, а следовательно, и электропроводность. Это ведет к так называемому отшнуровыванию.

положительного столба дуги — к образованию более или менее узкого ярко светящегося токопроводящего канала, отделенного от стенок трубки. Отшнуровывание может произойти и тогда, когда термическая ионизация еще не играет основной роли. Причиной его в этом случае является меньшая плотность газа у оси трубки, при которой электроны, совершая большие свободные пробеги, набирают в поле большие энергии и соответственно сильнее ионизируют газ.

Попадание порций свежего газа внутрь такого отшнурованного положительного столба затруднено, так как связано с затратой работы. Он ведет себя с этой точки зрения подобно

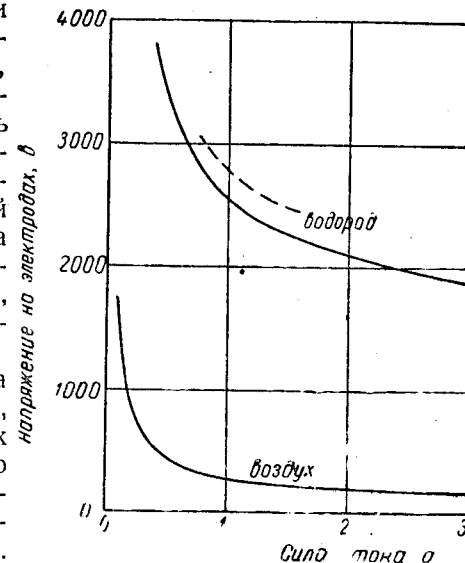


Рис. 9. Характеристика дуги в водороде и воздухе при атмосферном давлении и расстоянии между электродами 5 см. Прерывистая кривая — характеристика тлеющего разряда, образующегося при лучшем охлаждении электродов (по В. Гротриану)

§ 8. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

твердому горячему стержню. Поэтому, если при проведении какой-либо химической реакции необходимо обеспечить прохождение газа через плазму столба, должны быть предусмотрены специальные меры в виде сужений трубки и вихревого движения газа.

Сказанное выше о термодинамическом равновесии в горячей плазме дуги при высоком давлении справедливо не только в отношении ионизации, но и в отношении любых других физических и химических процессов — возбуждения молекул, их диссоциации на части, образования различных новых химических соединений и т. д. Поэтому в случае применения такой дуги для проведения какой-либо химической реакции нельзя ожидать выходов продуктов, превышающих термодинамически равновесные для данной температуры. Однако, очевидно, в неизотермической плазме дуг при низком давлении возможно, так же как и в тлеющем разряде, образование сверхравновесных концентраций продуктов.

В заключение приводим, по В. Гротриану, с соблюдением масштаба пример вольт-амперных характеристик дуг с еще неизотермичной плазмой в воздухе и водороде при атмосферном давлении и расстоянии между медными электродами 5 см (рис. 9). Эмпирически найденные функции $V=f(i)$ имеют в этом случае вид

$$\text{для воздуха} \quad V = 32,6 \frac{l}{i} + 11,4l + 62,$$

$$\text{для водорода} \quad V = 180 \frac{l}{i} + 290l + 222,$$

где V — напряжение в вольтах,

i — сила тока в амперах,

l — расстояние между электродами в сантиметрах.

Здесь существенно, что при равных условиях напряжение дуги в водороде примерно в 10 раз больше напряжения в воздухе. Это связано с большей теплопроводностью водорода и расходом энергии электронного газа на диссоциацию молекул водорода на атомы. В водороде наблюдались две формы разряда: одна — собственно дуга с добела раскаленной точкой на катоде; другая — тлеющий разряд с широким сине-фиолетовым пятном на катоде; при нагревании катода эта форма переходила в дугу. Характеристика тлеющего разряда (показана на рис. 9 прерывистой кривой) лежит на 200 в выше, что соответствует более высокому катодному падению потенциала.

Наиболее важным с практической точки зрения применением изотермической дуги при высоком давлении является так называемый электрокрекинг метана до ацетилена, протекающий согласно уравнению



Это сильно эндотермическая реакция ($\Delta H^\circ_{298} = 90 \text{ ккал/мол C}_2\text{H}_2$) проводится в дуге постоянного тока, зажигаемой в реакторе, схематически показанном на рис. 10. Метан при давлении 1,5 атм и в количестве около 2800 м³/ч с большой скоростью вдувается в верхнюю камеру реактора через тангенциально расположенные вводы 3 и получает вращательное движение, продолжающееся в охлаждаемом снаружи водой канале нижнего электрода 2. Мощная дуга постоянного тока (7000 в, 1000 а), зажигаемая с помощью вспомогательного электрода 4, растягивается до длины около 1 м между верхним изолированным электродом (катодом) 1 и нижней частью заземленного электрода 2. В канале последнего осуществляется контакт газа с дугой и в основном протекает реакция. Превращение метана за один проход составляет приблизительно 50%. Продукты реакции, содержащие в среднем около 13,0% C₂H₂, 1% C₂H₄, 50% H₂ и 30% непрореагировавшего метана, а также некоторое количество сажи, покидают дугу нагретыми до 1600°. Так как ацетилен сам неустойчив при таких температурах, газы в камере 5 охлаждаются до 150° путем впрыскивания распыленной воды.

Расход энергии в дуге, являющийся наряду с получаемой концентрацией ацетилена главным техно-экономическим показателем процесса, составляет около 10 квт·ч/кг ацетилена, т. е. примерно равен расходу энергии при обычном методе получения ацетилена через карбид кальция. Однако в связи с рядом других преимуществ получение ацетилена из метана в общем обходится значительно дешевле карбидного способа. С еще лучшими экономическими показателями описанным способом могут перерабатываться другие предельные углеводороды, например этан и пропан, а также их смеси с метаном. К лучшим результатам приводит электрокрекинг метана в дуге при пониженном давлении (100—200 мм рт. ст.).

Для успешного проведения этой реакции (с метаном или другими углеводородами) в высокотемпературной дуге необходимо соблюдение ряда условий, а именно: время реакции должно быть порядка 0,001 сек, линейные скорости газа око-

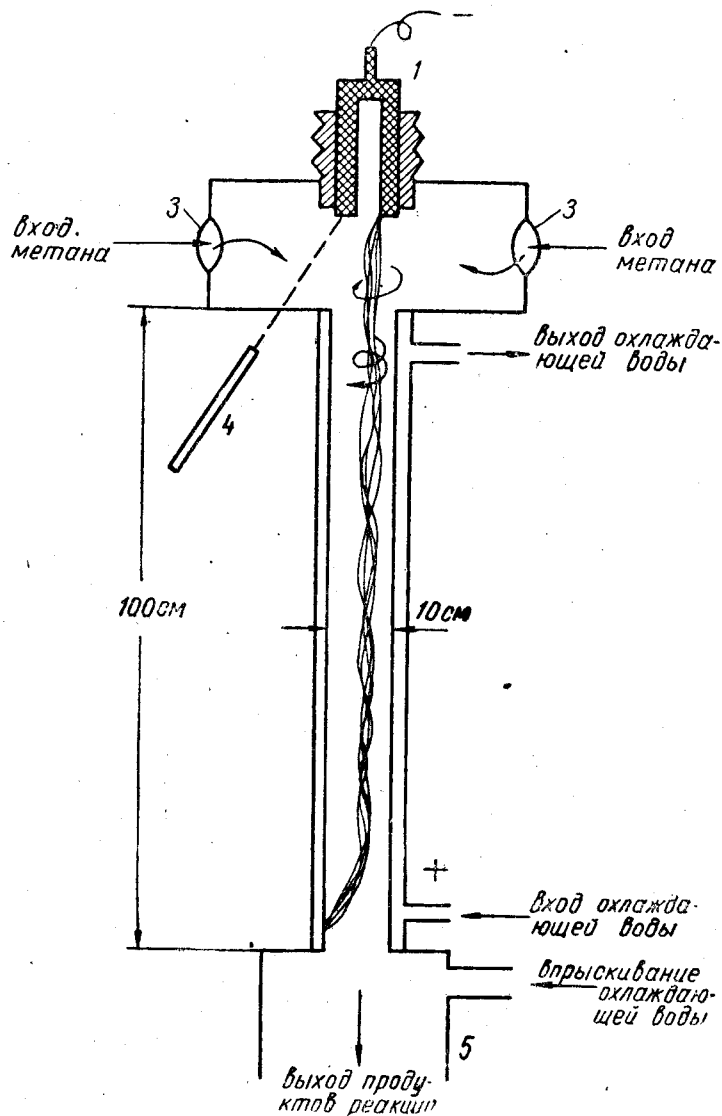


Рис. 10. Схема реактора для электрического крекинга метана до ацетилена

до 1000 м/сек и быстрое охлаждение продуктов реакции. Однако главной величиной, определяющей глубину превращения, а следовательно и выход ацетилена, является удельная энергия, определяющая собой отношение количества энергии, развиваемой разрядом, к количеству вещества, поступающего в разряд. Удельную энергию принято выражать в $\text{квт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$ газа, приведенного к нормальным условиям (или в $\text{вт} \cdot \text{ч}/\text{л}$), и обозначать через $\frac{U}{V}$, где U — мощность разряда, а V — объемное количество газа, поступающего в разряд в течение 1 ч. В случае электрокрекинга метана оптимальное значение удельной энергии равно приблизительно $2,5 \text{ квт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3 \text{ CH}_4$.

Синтез окиси азота

Аппаратура, сходная с показанной на рис. 10, может быть использована и для синтеза окиси азота в высокотемпературной дуге. Однако в этом случае концентрации окиси азота, в отличие от концентраций ее в тлеющем разряде не превышают равновесных. Промышленное использование этого метода, усиленно развивавшегося в начале текущего века, теперь оставлено из-за слишком больших расходов энергии.

§ 9. КОНДЕНСИРОВАННЫЙ (ИМПУЛЬСНЫЙ) РАЗРЯД ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Для получения очень больших плотностей тока в течение кратчайших промежутков времени при низких давлениях газа, что является благоприятным сочетанием условий достижения некоторых состояний вещества, например активного азота, применяют конденсированный разряд при низких давлениях. Соответствующая схема с примерными данными приведена на рис. 11. Источник постоянного тока V заряжает через сопротивление конденсатор C . Накопленная в конденсаторе энергия $\frac{1}{2} CV^2$ разряжается в течение очень короткого времени через разрядную трубку B , содержащую газ при низком давлении и искровой промежуток A , необходимый для получения достаточно высокого напряжения V . Возникающий периодически разряд, несмотря на низкое (0,5 мм рт. ст.) давление, не является тлеющим — он сильно отшнурован, т. е. сжат к оси разрядной трубки. Это скорее мощные дуговые импульсы с чрезвычайно высокой температурой в шнуре, достигающей десятков тысяч градусоу.

В последнее время группой советских ученых под руководством Л. А. Арцимовича были получены и подвергнуты изучению чрезвычайно мощные импульсные разряды при пониженных давлениях в водороде, дейтерии, гелии, аргоне, ксеноне, а также некоторых их смесях. Работа проводилась с целью изучения возможностей осуществления управляемой термоядерной реакции — синтеза гелия из дейтерия. Разряд питался напряжением от 20 до 50 кВ при емкости батареи конденсаторов до 400 мкф. Максимальная сила тока достигала 2×10^6 а, а мгновенная мощность — величины порядка 2×10^7 квт, т. е. десятикратной мощности Волжской ГЭС им. В. И. Ленина. Изучение показало, что в течение разряда общей длительностью порядка 30 мксек происходят периодические изменения силы тока и напряжения, причем плазма разряда то сжимается в узкий шнур, то расширяется до стенок разрядной трубки. В шнуре температура достигала 1 000 000°. Разряд сопровождается излучением нейтронов и жестких рентгеновых лучей большой проникающей способности. Излучение нейтронов не связано, однако, с термоядерной реакцией и происхождение его еще неясно.

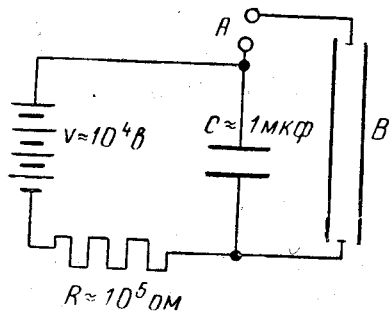


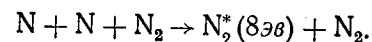
Рис. 11. Схема получения конденсированного разряда при низких давлениях

ре температура достигала 1 000 000°. Разряд сопровождается излучением нейтронов и жестких рентгеновых лучей большой проникающей способности. Излучение нейтронов не связано, однако, с термоядерной реакцией и происхождение его еще неясно.

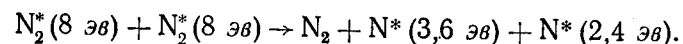
§ 10. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В КОНДЕНСИРОВАННОМ РАЗРЯДЕ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ. АКТИВНЫЙ АЗОТ

Азот, подвергнутый действию конденсированного разряда, приобретает повышенную химическую активность и продолжает светиться в течение более или менее продолжительного времени (секунды и минуты) даже после прекращения разряда. В таком послесвечении азоте непосредственными измерениями доказано присутствие значительных концентраций атомов азота (до 40%). В целом, однако, природа активного азота более сложна и не может еще считаться окончательно выясненной. Согласно гипотезе Каплана и Карио, первоначально под действием разряда образуются нормальные атомы N, но в дальнейшем появляются также возбужденные

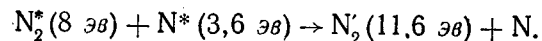
метастабильные молекулы N_2^* (8 эв) и метастабильные атомы N^* (3,6 эв) или N^* (2,4 эв). Механизм послесвечения, по Каплану и Карио, состоит из нескольких стадий. В первой нормальные атомы рекомбинируют путем тройного соударения с молекулой азота, причем образуется метастабильная молекула



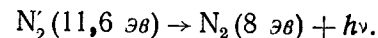
При столкновении двух метастабильных молекул одна из них распадается на два метастабильных атома



В последующих столкновениях метастабильный атом отдает энергию своего возбуждения метастабильной молекуле, причем последняя довозбуждается до уже неустойчивого состояния N_2' . Например,

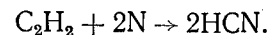


В последней стадии испускается свет и регенерируется метастабильная молекула



Активный азот со многими металлами и металлоидами образует нитриды, а с водородом — аммиак. Особенно интенсивно идет образование аммиака на металлических поверхностях, если при этом водород также переведен в атомное состояние. Галогены с активным азотом не реагируют, также не реагирует HCl, однако HBr и HI разлагаются, причем реакция сопровождается свечением. H_2O , CO_2 и CO не изменяются активным азотом, а NH_3 быстро разлагается. NO частично разлагается, частично же переходит в N_2O_3 ; реакция сопровождается зеленой люминесценцией.

Органические вещества (эфир, ацетилен, бензол, пентан, гептан, галоидопроизводные углеводородов — хлороформ, бромистый метил, хлористый этил и другие) реагируют с активным азотом, образуя синильную кислоту. В частности, с ацетиленом реакция, по-видимому, проста



В значительно меньших концентрациях активный азот может быть получен и в непрерывно действующих разрядах, например обычном тлеющем или высокочастотном безэлектродном.

§ 11. БАРЬЕРНЫЙ РАЗРЯД

Условия возникновения барьерного разряда показаны на рис. 12. Две пластинки A_1 и A_2 , сделанные из электрически прочного диэлектрика (например, стекла или кварца), разделены промежутком Γ , заполненным газом, обычно имеющим давление порядка атмосферного. При наложении на проводящие току обкладки B_1 и B_2 разности потенциалов от внешнего источника V происходит поляризация пластинок, или, как их называют, диэлектрических барьеров. При этом на обращенных внутрь поверхностях барьеров возникают поверхностные заряды, совпадающие по знаку с зарядом соответствующей обкладки. Таким образом, к слою газа, заключенному между барьерами, окажется приложена разность потенциалов, прямо пропорциональная напряжению на обкладках. При повышении внешнего напряжения, упомянутая разность потенциалов может превысить диэлектрическую прочность газового промежутка. Тогда произойдет его пробой и между барьерами возникает большое число микроскопических разрядов, каждый из которых нейтрализует часть зарядов на малых участках внутренних поверхностей барьеров. При этом, очевидно, разность потенциалов на границах газового зазора очень быстро (в течение микросекунд) понизится настолько, что прохождение тока через газ прекратится. Если, однако, обкладки заряжать от источника переменного тока достаточно высокого напряжения, описанная картина будет повторяться в течение каждой половины периода в соответствии с переменной полюсов.

Электрическую систему, изображенную на рис. 12, можно рассматривать как конденсатор с переменной электрической емкостью. Если прилагаемое напряжение низко и пробой газового промежутка не возникает, диэлектрик конденсатора состоит из двух барьеров и слоя газа. В этом случае емкость конденсатора равна, скажем, C_1 и сила тока, проходящего через него, определяется по соотношению, известному из теории электричества

$$i = 2\pi f C_1 V a,$$

где f — частота в периодах в секунду,
 C_1 — емкость в фарадах,
 V — напряжение в вольтах.

При более высоком напряжении происходит пробой, газ во время прохождения разряда перестает быть диэлектриком и емкость системы увеличивается до C_2 . В соответствии со ска-

занным электрическая характеристика системы, т. е. зависимость силы тока от напряжения состоит из двух прямолинейных участков разного наклона (рис. 13). Разряд возникает

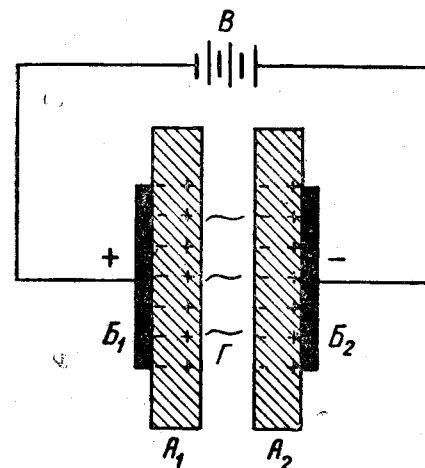


Рис. 12. Схема возникновения барьерного разряда

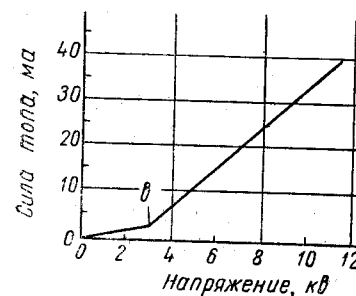


Рис. 13. Характеристика барьерного разряда (по Ю. В. Филиппову и Ю. М. Емельянову)

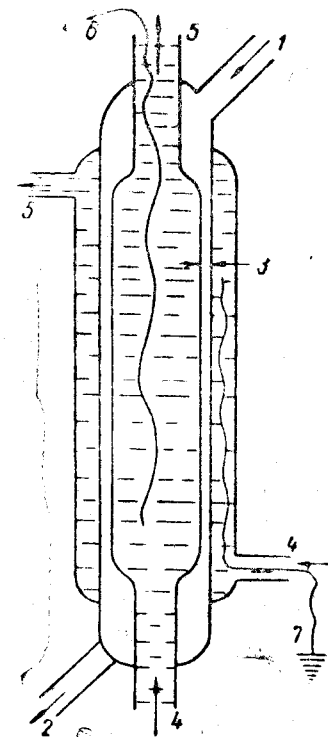


Рис. 14. Схема стеклянного лабораторного прибора (озонатора) для проведения реакций в барьерном разряде

при напряжении, соответствующем точке B , т. е. приблизительно при 3 кВ.

Конструкция цельностеклянного лабораторного прибора для проведения реакции в барьерном разряде (озонатор) по-

казана схематически на рис. 14. Газ входит и покидает прибор по трубкам 1 и 2, подвергаясь действию разряда в зазоре 3 шириной обычно 1—2 мм. По трубкам 4 вводится охлаждающая озонатор жидкость — чаще всего вода, к которой с помощью проводов 6 и 7 можно непосредственно подводить высокое напряжение. Если для охлаждения необходимо использовать непроводящую ток жидкость, например при работе с низкими температурами, поверхности стеклянных барьеров покрывают слоем металла.

Разряд описываемого здесь типа можно получить и с одним диэлектрическим барьером; в этом случае для поддержания данной силы тока требуется более низкое напряжение. Как ясно из предыдущего, барьерный разряд состоит из большого числа микроскопических разрядов, пронизывающих заполненный газом зазор между барьерами. О характере этих микроразрядов пока мало что известно. Можно, однако, полагать, что по крайней мере при давлениях порядка атмосферного они представляют собой искровые разряды малой мощности*. Число разрядов, возникающих на единицу поверхности, а следовательно, и мощность каждого микроразряда, зависят, по-видимому, от поверхностной проводимости барьера. Чем она больше, тем с большей площади имеет возможность стечь поверхностный заряд к месту образования разряда. В свою очередь поверхностная проводимость барьера очень сильно зависит от количества воды, адсорбированной на его поверхности, т. е. от влажности газа, давления и температуры поверхности. Поэтому при работе с влажным газом возникает меньшее число разрядов большей мощности, а при тщательно высушенном газе число микроразрядов настолько велико, что газовый зазор светится почти однородным свечением.

Вследствие малых плотностей тока и малых мощностей, отнесенных к единице рабочей площади барьера**, средняя температура газа в барьерном разряде лишь незначительно превышает температуру охлаждающей жидкости.

§ 12. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

В связи с искровым характером микроразрядов заряженные частицы в них достигают весьма высоких энергий и поэтому развиваются очень высокие температуры. Вследствие

* Искровой характер микроразрядов подтверждается характерным звуком (шипением) барьерного разряда.

** Обычно порядок этих величин составляет 10^{-2} а/см² и 10^{-1} вт/см²

этого отдельно взятый микроразряд обладает сильным деструктивным действием, разрушая молекулы газа на более или менее мелкие радикалы и свободные атомы. Однако эти первичные продукты реакции, быстро попадая в среду низкой температуры, содержащую исходные молекулы, реагируют с этими молекулами, вызывая различные реакции конденсации и полимеризации, поэтому в целом барьерный разряд обладает полимеризующим действием. Например, из газообразных углеводородов образуются различные жидкие и твердые углеводороды. Так, Линд и Глоклер показали, что при пропускании метана через 11 последовательно соединенных озонаторов около 40% CH_4 превращается в жидкие и около 10% — в твердые углеводороды. Сходные результаты были получены для этана и пропана. По данным тех же авторов состав жидких продуктов сильно зависит от температуры стенок озонатора. Так, в опытах с этаном повышение температуры от 35 до 70°C привело к снижению среднего молекулярного веса жидких продуктов от 467 до 105. Это указывает, возможно, на то, что первоначально образовавшиеся в газовой фазе продукты подвергаются дальнейшим реакциям конденсации уже после ожигения на стенках. В целом для реакций углеводородов в барьерном разряде характерен очень сложный состав продуктов, затрудняющих их практическое использование.

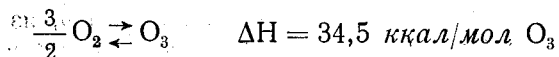
Для реакций окисления углеводородов в барьерном разряде характерно образование продуктов неполного окисления — главным образом различных перекисей. Так, при пропускании 584 л смеси метана с кислородом (64% CH_4 , 35% O_4) через барьерный разряд было получено около 940 г жидкости, содержащей до 9% активного кислорода. В продуктах фракционированной перегонки этой жидкости обнаружены метилформат, метиловый спирт, муравьиная кислота, формальдегид и вода.

При взаимодействии окиси углерода и водорода главным продуктом реакции является формальдегид.

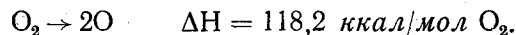
При пропускании невзрывающейся смеси водорода и кислорода (5% O_2) через барьерный разряд главным продуктом реакции наряду с водой является перекись водорода, которую можно выделить путем конденсации при достаточно низкой температуре в концентрированном виде (содержание H_2O_2 до 60%) или вымывать из газов водой, получая более разбавленный раствор (до 10% H_2O_2). В последнем варианте метод был осуществлен в Германии в полупромышленном масштабе на установке производительностью около 50 кг/ч H_2O_2 . Расход

энергии составлял около 40 *квт · ч/кг*, считая на 100%-ную перекись.

Важнейшей и наиболее изученной в настоящее время реакцией в барьерном разряде является синтез озона из кислорода, в связи с которым приборы для проведения реакций в барьерном разряде обычно и называются озонаторами. Эта обратимая эндотермическая реакция



слева направо, по-видимому, протекает в разряде в две стадии. Первая стадия эндотермична и состоит в диссоциации молекул кислорода на атомы



Вторая стадия

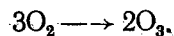
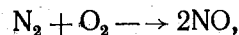


Наилучшие результаты получаются при проведении реакции в цельностеклянных озонаторах типа, изображенного на рис. 14, при минимальном зазоре между барьерами порядка 1 мм. При комнатной температуре, охлаждающей жидкости, стационарная концентрация озона достигает 10,5% по объему. Снижение температуры до -25° повышает стационарные концентрации до 16%. Энергетические выходы озона при малых его концентрациях достигают 200 г, или приблизительно 4 молей O_3 на 1 *квт · ч**.

В заключение данного параграфа следует отметить, что характеры химического действия барьерного разряда и описанного в § 1 коронного разряда близки, это соответствует их сходству и по остальным признакам.

§ 13. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ

Кинетика реакций в электрических разрядах лучше всего изучена для эндотермических реакций



* О соотношениях концентраций продукта и энергетических выходов более подробно см. § 13.

Они главным образом и будут обсуждаться в настоящем параграфе.

Первый этап развития кинетики газовых реакций в электрических разрядах относится к 20-м годам текущего столетия, он характерен попытками проведения аналогий между электрогазовыми реакциями и электролизом в растворах. При этом пропорциональность между количеством реагирующего вещества и силой тока, наблюдающаяся в некоторых случаях, привела к формулировке закона электрохимической эквивалентности, аналогичному законам М. Фарадея. Вскоре, однако, выяснилось, что законы Фарадея неприменимы к реакциям в электрических разрядах. Это можно пояснить простым примером.

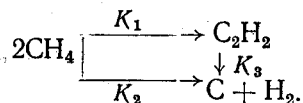
При электролизе количества веществ, выделяющихся на электродах в единицу времени, зависят только от силы тока и совершенно не зависят от расстояния между электродами. Изменение последнего ведет лишь к изменению напряжения, необходимого для поддержания данной силы тока в электролитической ячейке. Совершенно иное наблюдается при реакциях в разряде. Например, в тлеющем разряде количество реагирующего вещества при прочих равных условиях приблизительно пропорционально расстоянию между электродами. Одновременно приблизительно пропорционально расстоянию электродов изменяется и напряжение на них*. Это наблюдение наряду с упомянутой пропорциональностью силы тока ведет к формулировке основного положения, дополняющего для реакций в электрических разрядах известные законы химической кинетики. Скорость химической реакции в данном виде электрического разряда пропорциональна мощности разряда. Ограничение, выраженное в словах «в данном виде электрического разряда», следует понимать в том смысле, что изменение мощности не должно вести к изменению вида разряда. Коэффициенты пропорциональности для разных видов разряда по отношению к одной и той же реакции могут иметь совершенно различные значения. Например, тлеющий разряд при низком давлении очень мало эффективен в отношении реакции превращения метана в ацетилен, а дуга при средних давлениях весьма эффективна. Поэтому, если изменение мощности, вызванное, например, изменением давления и силы тока, ведет к переходу тлеющего разряда в дуговой,

* Это утверждение справедливо для разряда достаточной длины, когда остающееся постоянным катодное падение потенциала мало по сравнению с общим напряжением на электродах.

коэффициент пропорциональности резко увеличится. При изучении кинетики реакций в разряде встретилось, далее, затруднение, связанное с практической невозможностью точного определения времени реакции. Дело в том, что фактический объем зоны реакции в большинстве случаев, за исключением, может быть, барьерного разряда в озонаторе, неизвестен. Это затруднение было преодолено, по предложению Н. И. Кобозева, С. С. Васильева и Е. Н. Еремина, путем включения величины объема зоны реакции в константу скорости, т. е. путем замены в кинетических уравнениях времени реакции пропорциональной ему величиной — обратной объемной скоростью протока газа через реакционный сосуд $\frac{1}{V}$.

Кинетика электрокрекинга метана. Влияние водорода

Как показывает опыт, при электрокрекинге метана наряду с главной реакцией образования ацетилена протекает целый ряд других реакций: возникновение других непредельных соединений, среди которых главным является этилен, разложение углеводородов на элементы и т. д. Однако кинетику превращения метана и накопления ацетилена можно в первом приближении представить независимо от механизмов реакций следующей кинетической схемой:



Эта схема учитывает образование ацетилена и разложение его, а также метана на элементы. Метан, таким образом, участвует в двух параллельных реакциях, а ацетилен является промежуточным продуктом в двух последовательных. Концентрация ацетилена, или степень превращения метана в ацетилен, должна, согласно схеме, проходить через максимум, что полностью подтверждается опытом. K_1 , K_2 и K_3 — константы первого порядка скоростей соответствующих реакций, не зависящие от мощности (U). Для вывода кинетических уравнений представим зону реакции упрощенно в виде цилиндра (рис. 15), в который, скажем, слева поступает N_0 молей метана. Выделим в этом цилиндре бесконечно тонкий слой, в котором количество метана за время пребывания dt умень-

шается от N_{CH_4} до $N_{\text{CH}_4} - dN_{\text{CH}_4}$. Тогда суммарная скорость превращения метана в этом слое запишется в виде

$$\frac{-dN_{\text{CH}_4}}{dt} = (K_1 + K_2)UN_{\text{CH}_4}, \quad (1)$$

а скорость накопления ацетилена

$$\frac{dN_{\text{C}_2\text{H}_2}}{dt} = \frac{1}{2} K_1 UN_{\text{CH}_4} - K_3 UN_{\text{C}_2\text{H}_2}. \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) учтена пропорциональная связь между скоростью реакции и мощностью разряда.

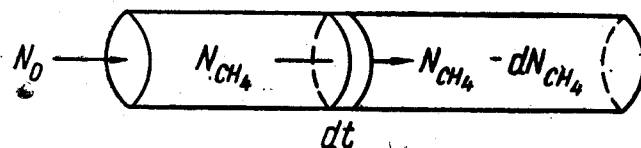


Рис. 15. Упрощенная схема зоны реакции в разряде

Интегрируя (1) от 0 до t и от N_0 до N_{CH_4} , получаем

$$N_{\text{CH}_4} = N_0 e^{-(K_1 + K_2)Ut}. \quad (3)$$

Заменим, согласно сказанному ранее, время реакции t обратной скоростью протока газа $\frac{1}{V}$ (при этой замене размерность констант K_1 и K_2 конечно меняется) и после простых преобразований получим выражение для общей степени превращения метана Δ

$$\frac{N_0 - N_{\text{CH}_4}}{N_0} \equiv \Delta = 1 - e^{-(K_1 + K_2)\frac{U}{V}}. \quad (4)$$

После подстановки N_{CH_4} из (4) в уравнение (2), интегрирования и аналогичных преобразований получим выражение для степени превращения метана в ацетилен

$$\frac{2N_{\text{C}_2\text{H}_2}}{N_0} \equiv \gamma = \frac{K_1}{K_1 + K_2 - K_3} \left[1 - e^{-(K_1 + K_2 - K_3)\frac{U}{V}} \right] e^{-K_3\frac{U}{V}}. \quad (5)$$

Наконец, выразим в виде функции удельной энергии расход энергии α на 1 м^3 ацетилена, приведенный к нормальным

условиям. Можно показать, что

$$\frac{U}{V} \frac{2}{\gamma} \equiv \alpha = \frac{2(K_1 + K_2 - K_3) \frac{U}{V} e^{+K_3 \frac{U}{V}}}{K_1 \left[1 - e^{-\frac{U}{V}(K_1 + K_2 - K_3)} \right]} \text{ квт} \cdot \text{ч} / \text{м}^3 \text{ C}_2\text{H}_2, \quad (6)$$

если мощность выражена в квт, а скорость протока газов м³/ч.

Остановимся на размерности и физическом смысле констант K_i в окончательных формулах (4), (5) и (6). Так как константы входят сомножителями с удельной энергией в безразмерные показатели степеней, то размерность их обратна размерности $\frac{U}{V}$, т. е. существенно отлична от размерности

констант скоростей в обычной химической кинетике. Так, если $\frac{U}{V}$ выражено в квт · ч/м³*, размерность K будет выражаться в м³/кв · ч.

К выяснению физического смысла констант можно подойти следующим образом. Разложим функцию (4) в ряд по степеням $\frac{U}{V}$, получим

$$\Delta = (K_1 + K_2) \frac{U}{V} - \frac{(K_1 + K_2)^2 \left(\frac{U}{V}\right)^2}{1 \cdot 2} + \frac{(K_1 + K_2)^3 \left(\frac{U}{V}\right)^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} \dots \quad (7)$$

Если $\frac{U}{V}$ мало, т. е. опыт, например, ведется при большой скорости протока газа, можно пренебречь всеми членами разложения, кроме первого, т. е.

$$\Delta = (K_1 + K_2) \frac{U}{V}, \quad (8)$$

или

$$K_1 + K_2 = \frac{\Delta V}{U}. \quad (9)$$

В числителе правой части равенства стоит произведение объемной скорости метана V (м³/ч) на общую степень превращения метана Δ . В целом это произведение представляет общее количество кубических метров метана, превратившегося в разряде в течение часа; оно делится на мощность разря-

* При вычислении $\frac{U}{V}$ объем газа приводится к нормальным условиям.

да U . Следовательно, дробь справа представляет собой количество метана, превратившегося в разряде в течение 1 ч на 1 квт мощности разряда, или, что то же самое, количество метана (в м³), превратившегося на 1 квт · ч энергии разряда. Не следует, однако, забывать, что соотношение (8) справедливо

лишь при малых значениях $\frac{U}{V}$. Поэтому, окончательно константам K_1 и K_2 следует приписать смысл: количество метана, превращающегося в соответствующих направлениях при малых удельных энергиях на единицу количества энергии, затраченной в разряде.

Сказанное можно пояснить с помощью графика, приведенного на рис. 16. На этом рисунке кривая 1 представляет зависимость степени общего превращения метана от удельной энергии согласно соотношению (4), а прямая 2, являющаяся касательной к кривой в начале координат, описывается соотношением (8). Из рисунка видно, что при малых $\frac{U}{V}$, соответствующих малым степеням превращения, Δ пропорционально удельной энергии. Коэффициент пропорциональности, т. е. тангенс угла наклона прямой, равен сумме $K_1 + K_2$.

Из изложенного выше ясно, что обсуждаемые константы характеризуют способность разряда производить на единицу затраченной энергии то или иное химическое превращение. В связи с этим было предложено назвать их энергетической эффективностью химического действия разряда.

На рис. 17 сопоставлены результаты расчетов по формулам (4), (5) и (6) с опытными данными по электрокрекингу метана до ацетилена, полученными Е. Н. Ереминым. В этом случае опыты проводились в трехфазной дуге при пониженном давлении, изменявшемся в разных сериях опытов от 40 до 150 мм рт. ст. Сила тока дуги изменялась от 0,5 до 5 а, а расстояние между электродами от 55 до 18 см. Несмотря на такое разнообразие условий эксперимента, опытные данные, представленные в виде зависимостей степени общего превращения метана Δ , степени превращения до ацетилена γ и расхода энергии на 1 м³ ацетилена α удовлетворительно описываются кривыми, вычисленными по формулам (4), (5) и (6).

Определенные по экспериментальным данным константы в этом случае равны $K_1=0,317$, $K_2=0,026$ и $K_3=0,058$ м³/квт · ч.

Общая энергетическая эффективность разряда в отношении превращения метана, т. е. сумма $K_1 + K_2$, равна в этом случае 0,343 м³/квт · ч.

В другое время и в совершенно иной аппаратуре, однако также при пониженном давлении и применении дуги, было получено близкое значение $K_1 + K_2$, а именно $0,373 \text{ м}^3/\text{квт} \cdot \text{ч}$. При давлении же, близком к атмосферному, $K_1 + K_2$ было равно $0,196 \text{ м}^3/\text{квт} \cdot \text{ч}$.

Таким образом, с повышением давления энергетическая эффективность дуги в отношении электрокрекинга метана снижается.

С другой стороны, переход дуги в тлеющий разряд малой силы тока при низком давлении также ведет к уменьшению энергетической эффективности.

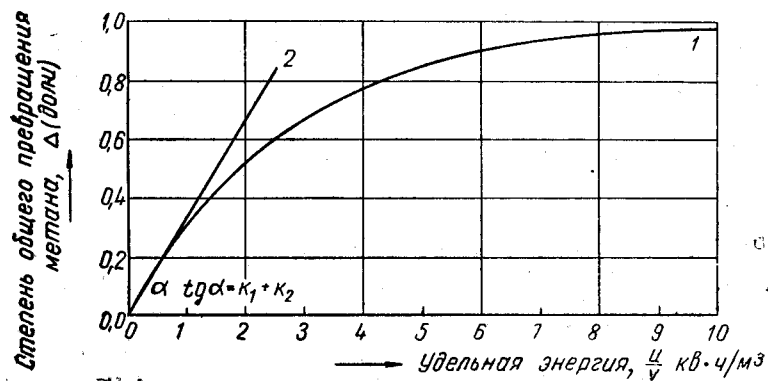


Рис. 16. Зависимость степени общего превращения метана в разряде от удельной энергии

Влияние примеси водорода к метану на процесс электрокрекинга изучалось многими авторами при разных давлениях и формах разряда. Е. Н. Ереминым и Н. И. Кобозевым оно было изучено при атмосферном давлении в однофазной дуге переменного тока в лабораторном реакторе, сходном по конструкции с изображенным на рис. 10.

В качестве исходных были использованы как концентрированный метан (93—96% CH_4), так и смеси метана с водородом в соотношениях $\text{CH}_4 : \text{H}_2$ — 69,4 : 27,2; 59,1 : 37,2 и 48,8 : 48,4. Результаты исследования, приведенные на рис. 18, показывают, что степень общего превращения метана Δ представляет собой независимо от концентрации водорода функцию так называемой приведенной удельной энергии $\frac{U}{V_{\text{CH}_4}}$. Последняя определяется в данном случае как отношение мощ-

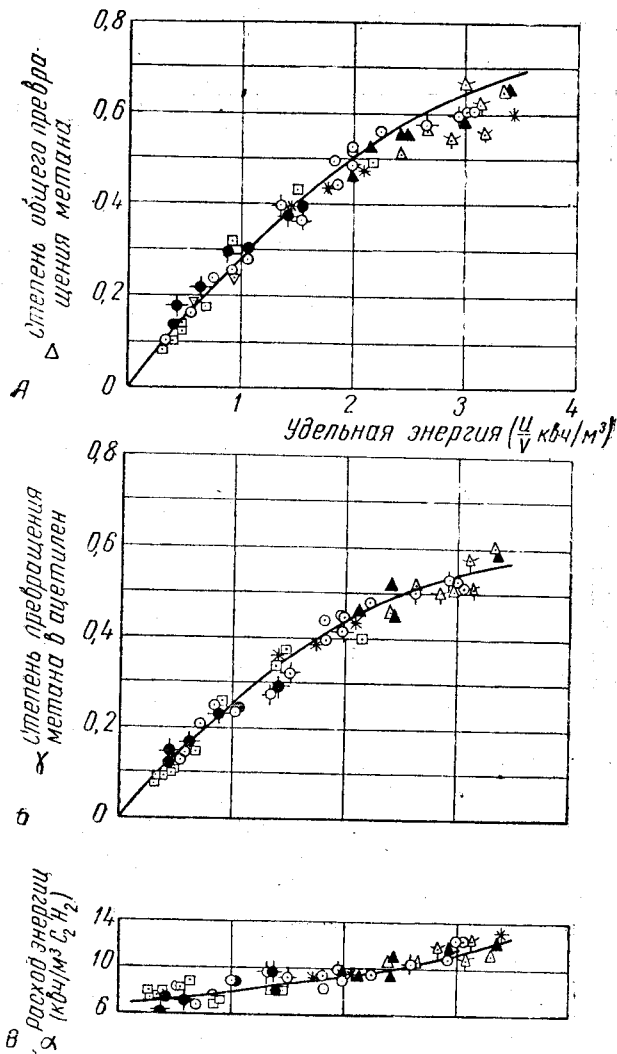


Рис. 17. Зависимости от удельной энергии степени превращения метана Δ , степени превращения в ацетилен γ и расхода энергии на 1 м^3 ацетилена α при разных силах тока, давлениях и расстояниях между электродами l

Обозначения:

P (мм рт.ст.)	I (амп)	l (см)
○	42-46	0,5
◇	42-46	0,5
△	42-46	1,0
☆	42-46	3,5
☆	42-46	5,0
▲	42-46	5,0
◆	42-46	1,0
*	42-46	5,0
□	75,0	0,5
●	100,0	0,5
▽	150,0	0,5

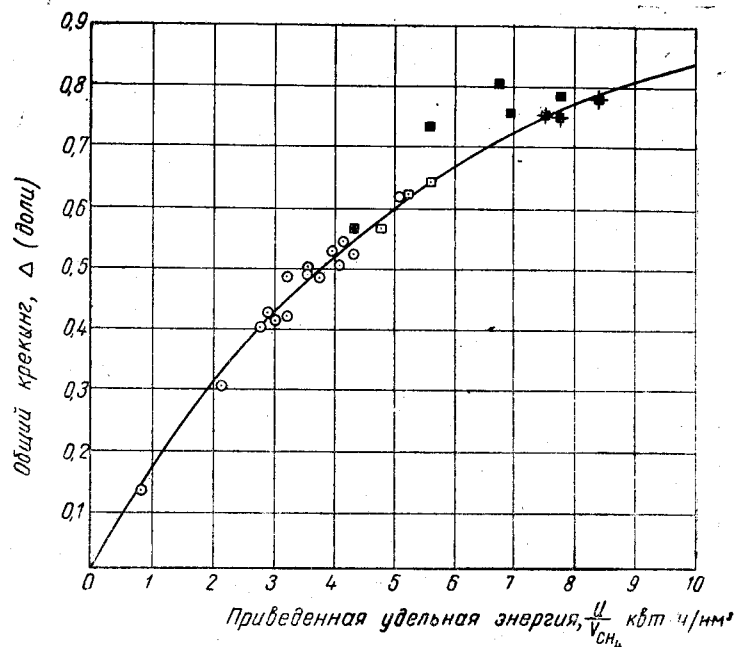


Рис. 18. Зависимость степени общего превращения метана от приведенной удельной энергии для разных содержаний водорода в исходной смеси (давление атмосферное; дуга).

Обозначения:	
○	93-96
□	69,4
■	59,1
●	48,8

Примечание. Кривая вычислена по формуле (4) при значении $K_1 + K_2 = 0,184 \text{ м}^3/\text{квт} \cdot \text{ч}$

ности разряда к скорости потока метана, или, что то же самое, к общей скорости смеси V , умноженной на объемную долю метана в исходной смеси. Сплошная кривая на рис. 18 вычислена по формуле (4) с соответствующей заменой общей удельной энергии на приведенную. Значение суммы кинетических констант $K_1 + K_2$ было найдено равным $0,184 \text{ м}^3/\text{квт} \cdot \text{ч}$. Таким образом, оказывается, что энергетическая эффективность разряда, т. е. в соответствии с соотношением (9) количество метана, превращающееся на единицу количества затраченной энергии при $\frac{U}{V} \rightarrow 0$, не зависит от степени разбавления метана водородом. Иными словами, водород является как бы вполне инертным разбавителем, не потребляющим энергию на себя. На самом деле, конечно, значительные количества энергии разряда затрачиваются, например, на диссоциацию молекул водорода на атомы, но, по-видимому, эта энергия в дальнейшем как-то используется на реакцию крекинга.

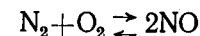
Синтез окиси азота

Экспериментально найденные зависимости концентрации окиси азота (в об. %) и энергетического выхода (в молях NO на 1 квт · ч) от удельной энергии представлены на рис. 20 (см. ниже).

Опыты проводились с узкой (диаметром 5 мм) кварцевой разрядной трубкой, схематически показанной на рис. 19, при давлении около 180 мм рт. ст. и силе тока 800 ма. Вид разряда — дуга при пониженном давлении. Кривые 1 и 2 на рис. 20 получены для исходной смеси газов, содержавшей 50% N_2 и 50% O_2 , а кривые 3 и 4 — для воздуха.

Как видно, концентрация окиси азота сначала возрастает приблизительно пропорционально удельной энергии и достигает предельного значения, зависящего в данном случае от состава исходного газа. Расход энергии на один моль окиси азота, наоборот, сначала изменяется мало, а затем уменьшается с увеличением удельной энергии.

Для обратимой реакции



напишем уравнение для скорости реакции в общем виде:

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = K_1 C_{N_2}^{1/2} C_{O_2}^{1/2} - K_2 C_{NO}^2 \quad (10)$$

где c_i — концентрации реагентов в молях на литр,
 K_1 и K_2 — константы скоростей прямой и обратной реак-
 ций,
 γ_i — кинетические порядки.

В связи с тем, однако, что опытные концентрации выраже-
 ны в объемных процентах, перепишем уравнение (10), обозна-

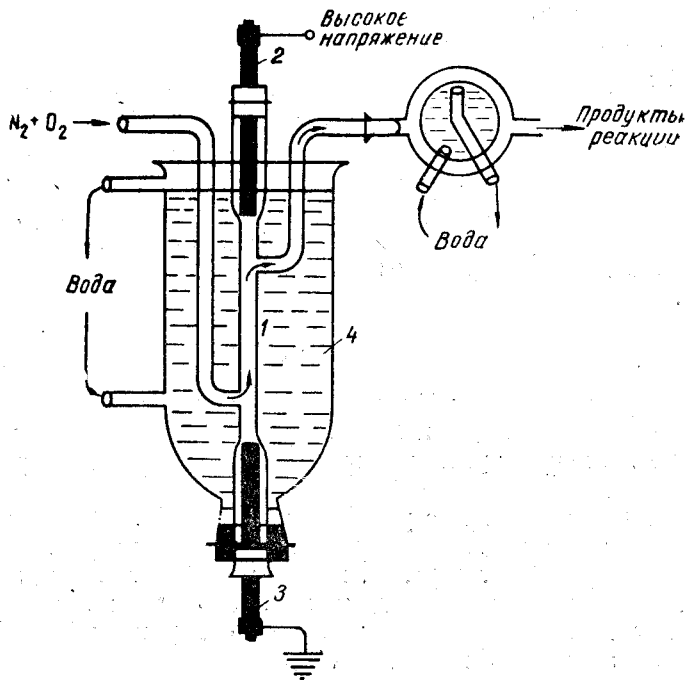


Рис. 19. Разрядная трубка для синтеза окиси азота из азота и кислорода (по Габеру)

чив процент NO через x , а начальные проценты азота и кис-
 лорода соответственно через a и b .

Так, например,

$$C_{NO} = \frac{px}{RT \cdot 100},$$

где R — газовая постоянная,
 P — общее давление;
 T — температура.

С другой стороны, из стехиометрических соотношений сле-
 дует, что текущие процентные содержания азота и кислорода
 равны $a - \frac{1}{2}x$ и $b - \frac{1}{2}x$. Поэтому уравнение (1) при-
 мет вид

$$\frac{dx}{dt} = K_1' \left(\frac{P}{100 \cdot RT} \right)^{\gamma_1 + \gamma_2 - 1} \cdot \left(a - \frac{1}{2}x \right)^{\gamma_1} \cdot \left(b - \frac{1}{2}x \right)^{\gamma_2} - K_2' \left(\frac{P}{100 \cdot RT} \right)^{\gamma_3 - 1} x^{\gamma_3}. \quad (11)$$

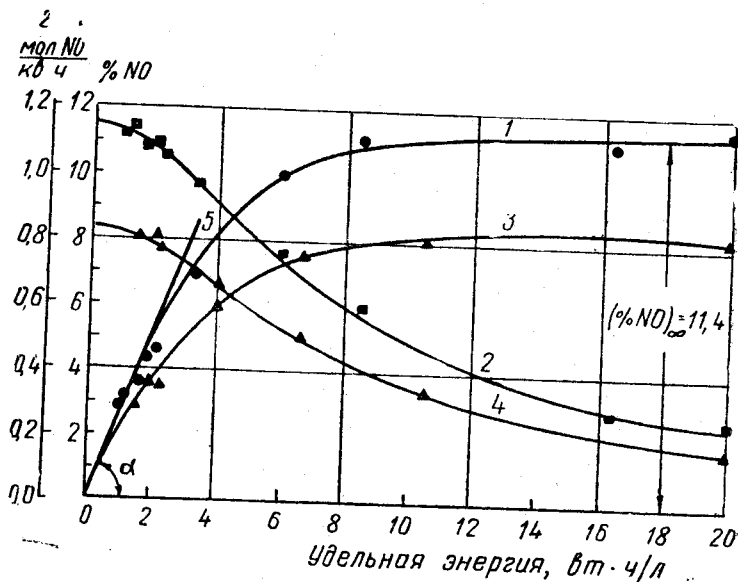


Рис. 20. Зависимость концентрации окиси азота (кривые 1 и 3) и энергетического выхода от удельной энергии (кривые 2 и 4). Кривые 1 и 2 — исходный газ содержит 50% N_2 и 50% O_2 . Кривые 3 и 4 — исходный газ — воздух

Далее, будем считать давление и температуру постоянными и примем во внимание, что x достигает лишь относительно малых значений и поэтому в первом приближении $a - \frac{1}{2}x$ и $b - \frac{1}{2}x$ можно также положить постоянными. В связи с этим перепишем (11) еще раз

$$\frac{dx}{dt} = K_1' - K_2' x^{\gamma_3}, \quad (12)$$

где

$$K_1'' = K_1' \left(\frac{P}{100RT} \right)^{\gamma_1 + \gamma_2 - 1} \cdot \left(a - \frac{1}{2} x \right)^{\gamma_1} \cdot \left(b - \frac{1}{2} x \right)^{\gamma_2}$$

и

$$K_2'' = K_2' \left(\frac{P}{100RT} \right)^{\gamma_3 - 1}$$

Учтя, наконец, основной постулат кинетики реакций в разряде, согласно которому скорость реакции пропорциональна мощности разряда, получим

$$\frac{dx}{dt} = K_1 U - K_2 U x^{\gamma_3} \quad (13)$$

Для интегрирования уравнения (13) необходимо решить вопрос о кинетическом порядке реакции разложения окиси азота, т. е. о значении γ_3 . Хорошее совпадение с опытными данными дает $\gamma_3 = 2$, т. е. второй порядок.

Итак

$$\frac{dx}{dt} = K_1 U - K_2 U x^2.$$

Интегрирование этого уравнения при постоянной мощности U ведет к следующему результату:

$$K_2 U t = \frac{1}{2 \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^{1/2}} \ln \frac{\left(\frac{K_1}{K_2} \right)^{1/2} + x}{\left(\frac{K_1}{K_2} \right)^{1/2} - x} \quad (15)$$

$$x = \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^{1/2} \frac{1 - e^{-2(K_1 K_2)^{1/2} U t}}{1 + e^{-2(K_1 K_2)^{1/2} U t}} \quad (15, a)$$

Для сравнения с опытными данными заменим в (15, a) время реакции t , в соответствии со сказанным ранее, обратной скоростью протока газа $\frac{1}{V}$ (u/l). Получим окончательно

$$x = \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^{1/2} \frac{1 - e^{-2(K_1 K_2)^{1/2} \frac{U}{V}}}{1 + e^{-2(K_1 K_2)^{1/2} \frac{U}{V}}} \quad (16)$$

Прежде всего заметим, что это уравнение согласуется с предельными условиями, характеризующими опытную зависи-

мость процента окиси азота от удельной энергии. В самом деле, для случая, когда $\frac{U}{V} \rightarrow \infty$, имеем

$$x_{\infty} = \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^{1/2}, \quad (17)$$

т. е. достигается стационарное состояние, которое для кривых 1 и 2 рисунка характеризуется 11,4% и 8,3% NO.

Для изучения другого предельного случая ($\frac{U}{V} \rightarrow 0$) разложим экспоненциальную функцию в уравнении (16) в ряд по степеням показателя степени $y = 2(K_1 K_2)^{1/2} \frac{U}{V}$.

Получим ряд

$$e^{-y} = 1 - y + \frac{y^2}{1 \cdot 2} - \frac{y^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \dots,$$

в котором для малых y (т. е. $\frac{U}{V}$) можем ограничиться двумя первыми членами разложения, т. е.

$$e^{-2(K_1 K_2)^{1/2} \frac{U}{V}} \approx 1 - 2(K_1 K_2)^{1/2} \frac{U}{V}. \quad (18)$$

При подстановке соотношения (18) уравнение (16) примет вид

$$x = \frac{K_1 \frac{U}{V}}{1 + (K_1 K_2)^{1/2} \frac{U}{V}} \rightarrow K_1 \frac{U}{V} \quad (19)$$

при $\frac{U}{V} \rightarrow 0$

Таким образом, при малых $\frac{U}{V}$ должна наблюдаться пропорциональность концентрации окиси азота удельной энергии, действительно наблюдающаяся на опыте. Так, угловой коэффициент прямой 5, касательной к кривой 1 в начале координат, равен

$$\operatorname{tg} \alpha = K_1 = 2,58.$$

Из соотношения (19) непосредственно следует размерность константы K_1 . Так как x (т. е. процент NO) безразмерен, то размерность K_1 обратна размерности удельной

энергии. В то же время из (17) следует, что размерности K_2 и K_1 одинаковы.

Для выяснения физического смысла K_1 перепишем соотношение (19) в виде

$$K_1 = \frac{xV}{U},$$

или

$$\frac{K_1}{100} = \frac{xV}{100U} = \frac{V_{NO}}{U} \left[\frac{\text{объем NO}}{\text{энергия}} \right].$$

Таким образом, K_1 численно равна увеличенному в 100 раз объему окиси азота, образующемуся в разряде на единицу затраченной энергии. Если V выражено в л/ч, а U в вт, то $\frac{K_1}{100}$ равно количеству литров окиси азота, образующемуся на 1 вт · ч затраченной энергии. При малых $\frac{U}{V}$, когда соблюдается пропорциональность (19), разложения окиси азота в разряде не происходит, экспериментально находимый энергетический выход приближается к предельной величине, равной $\frac{K_1}{100}$. Достижение этого наибольшего из возможных при дан-

ных условиях опыта энергетических выходов видно из хода кривых 2 или 4 рис. 20. При рассмотрении этих кривых следует учесть, что на рисунке энергетические выходы выражены не в л/вт · ч, а в молях NO на квт · ч.

Предельное значение энергетического выхода равно поэтому для кривой 2

$$\alpha_{\text{пред}} = \frac{K_1 \cdot 1000}{100 \cdot 22,4} = \frac{2,58}{2,24} = 1,15 \text{ NO мол/квт} \cdot \text{ч}. \quad (20)$$

Соответствующее же значение для кривой 4 (для воздуха) равно 0,84.

Таким образом, K_1 имеет физический смысл предельного энергетического выхода продукта в разряде и может быть названо энергетической эффективностью разряда в отношении образования окиси азота.

Для вычисления констант минимально необходимо знать две точки кривой. Стационарная концентрация дает в соответствии с (17) отношение $\frac{K_1}{K_2}$. Подставляя последнее в формулу (16) и используя известную концентрацию при каком-то промежуточном значении $\frac{U}{V}$, находят K_2 .

Так, для данных рис. 20 в среднем было получено

Состав исходной смеси	K_1	K_2
50% O ₂ +50% N ₂	2,58	0,0199
Воздух	1,88	0,0273

С этими значениями констант и вычислены кривые рис. 20, как видно удовлетворительно совпадающие с опытными дан-

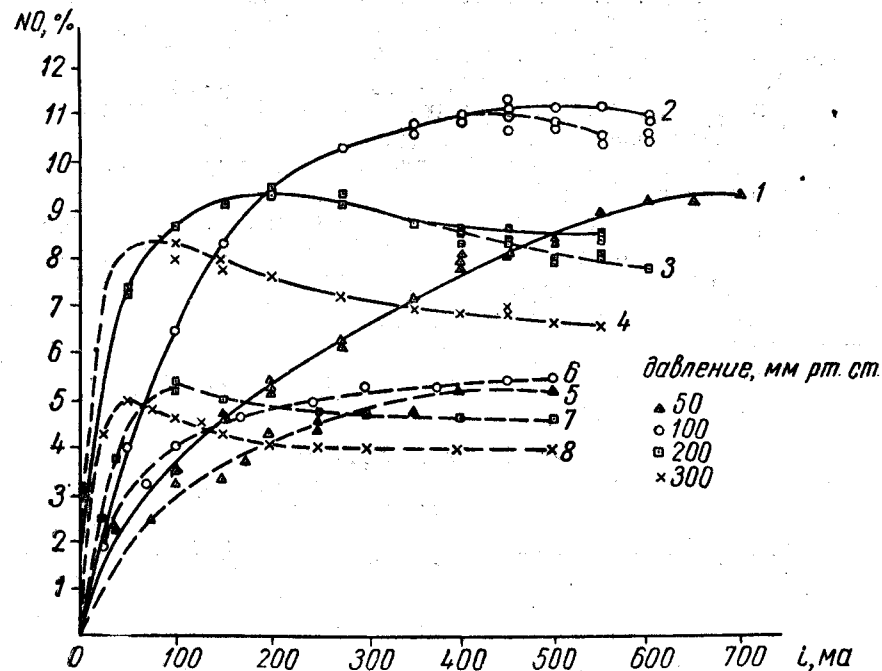


Рис. 21. Зависимость стационарной концентрации окиси азота от силы тока при разных давлениях

ными. Кривые 2 и 4 зависимости энергетического выхода от удельной энергии вычислялись при этом из соотношения

$$\alpha = \frac{x}{2,24 \left(\frac{U}{V} \right)} \text{ IO мол/квт} \cdot \text{ч}, \quad (21)$$

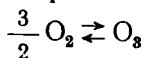
которое в пределе, т. е. при $\frac{U}{V} \rightarrow 0$, переходит, согласно (19), в (20).

В заключение следует отметить, что приведенные здесь значения констант и стационарных концентраций окиси азота характерны лишь для данных условий опыта. В других условиях могут получиться иные значения.

Пример наблюдающихся здесь сложных соотношений представлен на рис. 21, где даны зависимости стационарных концентраций окиси азота от силы тока для давлений 50, 100, 200 и 300 мм рт. ст. при синтезе ее из воздуха. Данные получены на основе опытов, проведенных, во-первых, с разрядом, горящим в широком сосуде вдали от стенок его (кривые 5, 6, 7 и 8), и, во-вторых, в кварцевой трубке, еще более узкой по сравнению с изображенной на рис. 19 ($d = 3$ мм) (кривые 1, 2, 3 и 4). При более низких давлениях (50 и 100 мм рт. ст.) кривые напоминают своим внешним видом кинетические, т. е. после первоначального возрастания стремятся к пределу. При более же высоких давлениях (200 и 300 мм рт. ст.) стационарные концентрации проходят через максимум. Последнее связано, вероятно, с повышенными температурами газа в разряде, ускоряющими разложение окиси азота, т. е. увеличивающими K_2 .

Кинетика синтеза озона в барьерном разряде. Влияние примеси постороннего газа

Для обратимой реакции образования озона



кинетическое уравнение можно записать в следующем общем виде:

$$\frac{dC_{\text{O}_3}}{dt} = K_1' C_{\text{O}_2}^{\gamma_1} - K_2' C_{\text{O}_3}^{\gamma_2}, \quad (22)$$

где C_{O_2} и C_{O_3} — концентрации, а γ_1 и γ_2 — кинетические порядки реакций образования и разложения озона. Однако в связи со ставшей здесь задачей изучения влияния примесей постороннего газа удобнее переписать уравнение (22), пользуясь новой переменной — степенью превращения кислорода в озон, которую, выразив в долях, обозначаем через Δ . Тогда, если исходить из чистого кислорода,

$$C_{\text{O}_2} = \frac{P(1-\Delta)}{RT \left(1 - \frac{\Delta}{3}\right)} \quad \text{и} \quad C_{\text{O}_3} = \frac{2P\Delta}{3RT \left(1 - \frac{\Delta}{3}\right)}$$

Так как Δ , согласно опытным данным, всегда мало по сравнению с 1, концентрацию кислорода можем считать в первом приближении вообще постоянной, а в знаменателе для C_{O_2} — пренебречь $\frac{\Delta}{3}$. Получим

$$\frac{d\Delta}{dt} = \frac{3}{2} \left(\frac{P}{RT}\right)^{\gamma_1-1} K_1' - \left(\frac{2}{3} \frac{P}{RT}\right)^{\gamma_2-1} K_2' \Delta^{\gamma_2}. \quad (23)$$

Далее, введем новые постоянные K_1 и K_2 , определяющиеся из соотношений

$$K_1 U = \frac{3}{2} \left(\frac{P}{RT}\right)^{\gamma_1-1} K_1' \quad \text{и} \quad K_2 U = K_2' \left(\frac{2}{3} \frac{P}{R}\right)^{\gamma_2-1},$$

в которых U выражает мощность разряда, и предположим первый порядок реакции разложения озона (т. е. $\gamma_2 = 1$). Тогда уравнение (23) примет вид

$$\frac{d\Delta}{dt} = K_1 U - K_2 U \Delta,$$

или после интегрирования в пределах от 0 до t и от 0 до Δ и простых преобразований

$$\Delta = \frac{K_1}{K_2} (1 - e^{-K_2 U t}).$$

Для сравнения уравнения с опытными данными проведем обычную замену времени реакции t на обратную величину скорости потока газа $\left(\frac{1}{V}\right)$, тогда

$$\Delta = \frac{K_1}{K_2} \left(1 - e^{-K_2 \frac{U}{V}}\right). \quad (24)$$

Таким образом, получаем формулу, близкую к формуле (4) для общей степени превращения метана как функции удельной энергии. Основное различие этих формул состоит лишь в том, что для необратимой реакции электрокрекинга Δ при увеличении $\frac{U}{V}$ стремится к единице, тогда как для обратимой реакции синтеза озона наибольшее, т. е. стационарное, значение Δ равно $\left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{1/2}$.

Здесь уместно отметить, что для также обратимой реакции синтеза окиси азота стационарная концентрация NO бы-

ла равна $\left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{1/2}$. Это различие связано с неодинаковыми порядками реакций разложения окиси азота и озона, т. е. вторым порядком для NO и первым для O₃. Несмотря на это, размерность констант во всех случаях одинакова, т. е. обратна удельной энергии $\left[\left(\frac{U}{V}\right)^{-1}\right]$. Близок также и физический смысл констант.

На рис. 22 представлены экспериментальные данные*, выражающие зависимость степени превращения кислорода в озон от удельной энергии при пропускании через озонатор (см. рис. 14) смесей кислорода с аргоном. Как видно, несмотря на сильно изменяющееся содержание кислорода в исходной газо-

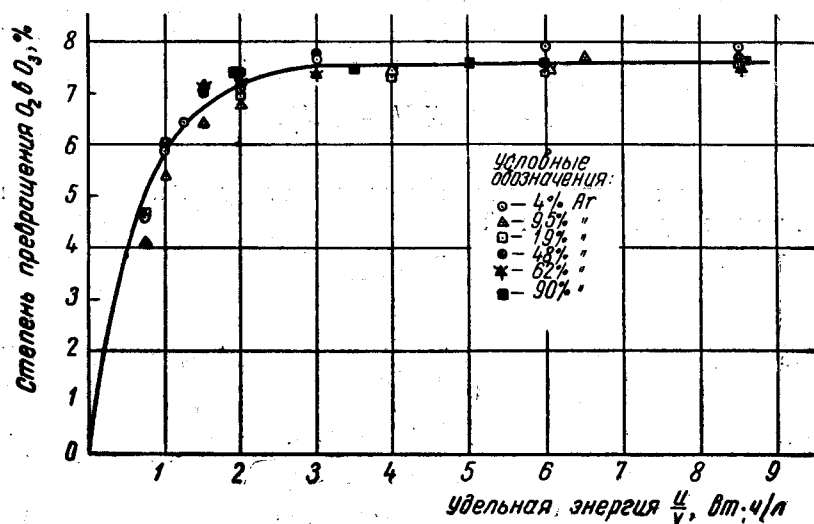


Рис. 22. Зависимость степени превращения кислорода в озон при синтезе в барьерном разряде из смесей кислорода с аргоном

вой смеси (от 4 до 90% O₂), экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на одну кривую, стремящуюся к пределу, в среднем равному 0,075. Так как сплошная кривая на рис. 22 вычислена по формуле 24 (со значениями констант $K_1=0,1125$ л/вт·ч и $K_2=1,5$ л/вт·ч), приходим к выводу, что эта формула удовлетворительно описывает кинетику синтеза

* Получены В. П. Вендилло и Ю. В. Филипповым.

озона. Наиболее же существенным результатом изучения кинетики синтеза озона из смесей кислорода с аргоном является установление независимости степени превращения и кинетических констант от состава смеси. Для выяснения физического смысла этой независимости необходимо более детально обсудить физический смысл константы K_1 . Путем разложения в ряд формулы (24) легко показать, что при малых $\frac{U}{V}$

$$\Delta = K_1 \frac{U}{V},$$

или

$$K_1 = \Delta \frac{V}{U}.$$

Так как V представляет собой общую скорость протока газовой смеси, то скорость протока кислорода $V_{O_2} = \gamma_{O_2} V$, если γ_{O_2} — объемная доля O₂ в смеси. Следовательно,

$$K_1 \gamma_{O_2} = \frac{\Delta V_{O_2}}{U}.$$

Величина, стоящая в правой части этого равенства, представляет собой количество кислорода, превращающегося в озон на единицу количества затраченной энергии. Так как K_1 постоянно, видим, что это количество пропорционально объемной доле кислорода. Этот результат интерпретируется следующим образом. Энергия, поступающая в разряд, распределяется между аргоном и кислородом в одинаковой мере пропорционально их объемным долям в смеси. При этом постоянная часть энергии, поглощенной кислородом, используется на синтез озона, а вся энергия, поглощенная аргоном, остается бесполезной для синтеза. Таким образом, аргон является вредным балластом при синтезе озона и этим его роль отличается от роли водорода при электрокрекинге метана. Как было показано, в последнем случае водород является как бы инертным разбавителем, не потребляющим энергии на себя.

Существенно отличные результаты получены при изучении синтеза озона из смесей кислорода с азотом. На рис. 23 представлены две кривые. Кривая I демонстрирует еще раз независимость стационарной степени превращения кислорода от процентного содержания аргона. В то же время кривая II показывает, что при изменении содержания азота в его смеси с кислородом стационарная степень превращения последнего в озон проходит через резко выраженный максимум, лежащий при 68% N₂. Несомненно, следовательно, участие азота в реак-

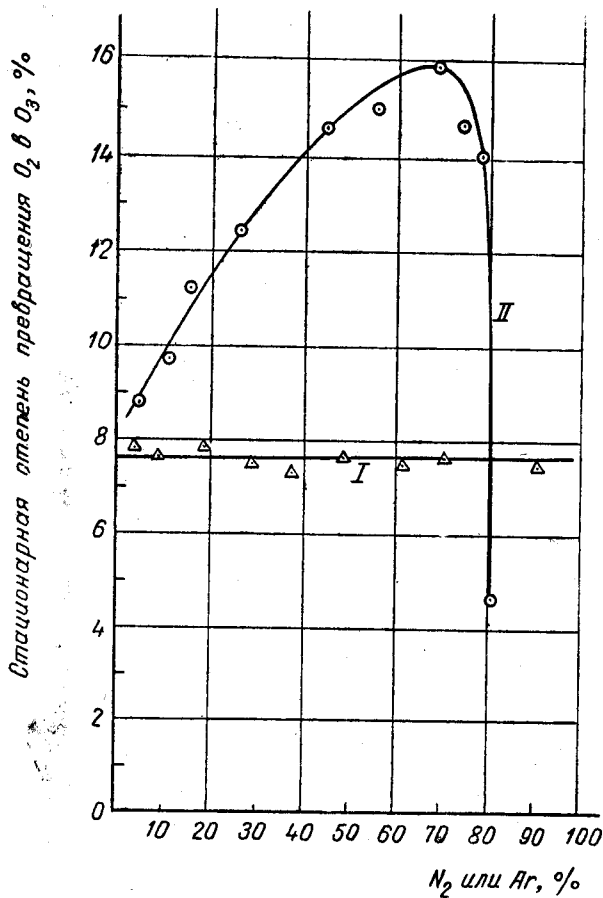


Рис. 23. Зависимость стационарной степени превращения кислорода в озон от состава газа при синтезе из смесей кислорода с аргонном и азотом: I—смесь $O_2 + Ar$; II—смесь $O_2 + N_2$

ции синтеза озона, а именно его активирующее действие. Оно особенно наглядно проявляется при сравнительно небольших содержаниях азота в смеси, когда по сравнению с чистым кислородом получаются не только большие степени превращения, но и большие абсолютные концентрации озона. Например, при равных условиях опыта в техническом кислороде ($\sim 0,5\% N_2$) стационарное содержание озона составляло $5,3\%$, а в смеси, содержащей $15,5\% N_2 - 6,5\% O_3$. По-видимому, присутствие азота способствует более эффективному использованию энергии, затрачиваемой в разряде, на синтез озона. Очевидно, в связи с этим существует какой-то механизм передачи энергии, поглощенной азотом, активируемым молекулам кислорода. Этот механизм будет обсужден позже в § 14 в связи с так называемой теорией энергетического катализа.

§ 14. О МЕХАНИЗМАХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РАЗРЯДАХ

Разнообразие условий в различных формах электрических разрядов, включающих и низкотемпературный тлеющий разряд при низком давлении и сверхмощный импульсный разряд, температуры в котором достигают миллиона градусов, не позволяют, по-видимому, говорить о какой-то единой и всеобъемлющей теории химических реакций в электрических разрядах. Такой теории нет и вряд ли она когда-либо будет создана. Можно, однако, наметить некоторые контуры, по которым развивается теоретическое изучение реакций в разрядах.

Источником энергии в разряде является электрическое поле, сообщающее ускорение в первую очередь подвижным электронам, которые передают свою энергию молекулам газа посредством упругих и неупругих ударов. При последних совершаются акты возбуждения и ионизации молекул, а также их диссоциации на свободные радикалы или атомы. Принципиально любая из этих частиц, т. е. возбужденная молекула, ион и свободный радикал, может являться химически активной частицей, участвующей в первичном элементарном акте. За первичным актом могут последовать в зависимости от условий различные вторичные реакции, причем последние могут развиваться не только в самой плазме разряда, но и где-то около нее и на стенках разрядной трубки. Таким образом, весьма сложная задача изучения механизма реакций в разряде состоит, во-первых, в установлении природы первично активной химической частицы и характера первичного элементарного акта, а во-вторых, в изучении возможных вторичных реакций. Для дальнейшего следует ввести одно различие.

Плазма разряда может быть изотермичной и неизотермичной. При изотермичной плазме температуры электронного и молекулярного газа равны и роль электрического поля состоит лишь в сообщении плазме, конечно, через электронный газ, энергии, достаточной для поддержания высокой температуры. В такой «горячей» изотермической плазме концентрации различных частиц определяются термодинамическим равновесием и могут быть подсчитаны, если известны соответствующие константы равновесия и температура, по обычным формулам термодинамики. Механизм химических реакций внутри изотермической плазмы не отличается от механизма реакций, протекающих при высокой температуре, созданной в системе любым другим способом. В этом случае говорят о термической активации реакций в разряде, которая должна изучаться в общем плане теории термических реакций. Однако в некоторых случаях, например в конденсированной искре и в микроразрядах барьерного разряда, активные частицы, созданные в течение кратковременных импульсов тока, могут попадать в среду со значительно более низкой температурой, здесь вызывать вторичные реакции и создавать продукты в концентрациях, существенно отличных от равновесных для температуры, первоначально создавшей активные частицы. Тем не менее и в этом случае природа первичной активации имеет термический характер.

По-иному обстоит дело в относительно «холодной» неизотермической плазме, например плазме тлеющего разряда, в которой температура электронного газа более или менее значительно превышает температуру молекулярную. Здесь концентрации тех или иных частиц, из которых некоторые могут быть химически активными, определяются не термодинамическим равновесием, а стационарным состоянием, возникающим вследствие конкуренции различных процессов образования и расходования частиц. Поэтому в зависимости от соотношения скоростей противоположно направленных процессов, концентрации как первично активных частиц, так и конкретных продуктов внутри самой плазмы могут существенно отличаться от термодинамически равновесных* и, в частности, значительно превышать последние. В этом случае уместно говорить о специфической электрической активации реакций; о ней собственно и будет идти речь в настоящем параграфе.

Первое представление о природе химически активных

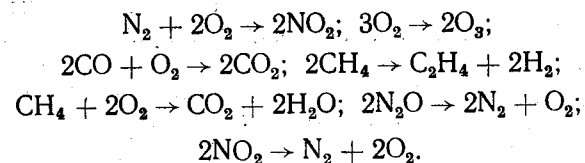
* То есть соответствующих равновесию при температуре молекулярного газа.

частиц в разряде отождествляло их с ионами. Оно возникло главным образом на основе наблюдавшейся в некоторых случаях пропорциональности между скоростью реакции и силой тока разряда. Такая пропорциональность наблюдалась; например, в работе Линдера по диссоциации водяного пара, Брюэра и Вестхавера по синтезу аммиака в тлеющем разряде при низких давлениях (0,1—4 мм рт. ст.). В последнем случае было найдено, что скорость синтеза, измерявшаяся по изменению давления, связана с силой тока уравнением

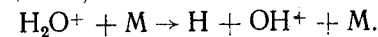
$$\frac{dp}{dt} = ai.$$

Коэффициент пропорциональности a зависит, по Брюэру и Вестхаверу, от размеров и формы реакционной трубки; при данной же трубке не зависит от давления и градиента потенциала в разряде. Эти данные и привели к представлению о ионе N_2^+ как активной частице при синтезе аммиака, так как, с одной стороны, концентрация ионов пропорциональна силе тока и, следовательно, по основному закону химической кинетики должно оправдываться эмпирически найденное соотношение. С другой стороны, предположение о возбужденных молекулах как активных частицах отвергается независимостью скорости реакции от давления, так как их концентрация должна уменьшаться с ростом давления.

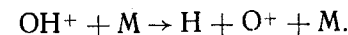
Чисто ионные механизмы были постулированы и для ряда других реакций в тлеющем разряде:



Например, при упоминавшейся ранее реакции диссоциации водяного пара предполагалось, что первоначально при электронном ударе образуется ион H_2O^+ , распадающийся при соударении с частицей M ,



Аналогичный распад претерпевает и ион OH^+



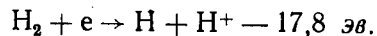
Конечные продукты диссоциации, т. е. H_2 и O_2 , образуются затем путем рекомбинации атомов водорода, а также атомов или ионов кислорода.

Таблица 1

Энергии связи (D_0) и междядерные расстояния (r) некоторых двухатомных молекул и ионов (по Герцбергу)

Молекула	D_0 эв	r , Å
BeH	2,2	1,343
(BeH) ⁺	3,6	1,312
CdH	0,678	1,762
(CdH) ⁺	2,0	1,668
Cl ₂	2,481	1,989
(Cl ₂) ⁺	4,4	1,89
O ₂	5,082	1,208
(O ₂) ⁺	6,48	1,123
H ₂	4,556	0,742
(H ₂) ⁺	2,649	1,06

Многokrатно делались попытки подтвердить ионную гипотезу ссылками на результаты изучения реакций под действием медленных электронов, обладающих известной скоростью. Так, например, было найдено, что заметное образование аммиака происходит при ускоряющем электроны потенциале не менее 17 в, а точнее в результате четырех работ было получено среднее значение, равное 17,3 в. Как считалось, при этом потенциале образуется ион N₂⁺. Потенциал ионизации молекул азота, однако, значительно меньше — 15,4 в. С другой стороны, опытное значение 17,3 в значительно ближе к энергии диссоциации молекул H₂ на нейтральный атом и протон



В связи с этим возникает вопрос: не является ли последний процесс первичной стадией синтеза аммиака по крайней мере в опытах с медленными электронами?

Далее найдено, что критический потенциал для реакции синтеза озона лежит в пределах от 25 до 28 в, тогда как энергия ионизации молекулы O₂ составляет всего 11,7 эв. Таким образом, ионная гипотеза непосредственно не подтверждается данными по электронному удару.

Ионная гипотеза в своем первоначальном виде противоречит в ряде случаев и закону сохранения энергии. Например, при электрокрекинге метана в тлеющем разряде ацетилен может быть получен с расходом энергии около 7 квт · ч/м³ C₂H₂. Положим, что для образования одной молекулы C₂H₂ необходима и достаточна ионизация одной молекулы CH₄, или затрата энергии 14,5 эв. Тогда, даже при совершенно неверном допущении о полном использовании энергии, подводимой к разряду, на образование ацетилена получается расход энергии, равный 17,3 квт · ч/м³.

Вообще говоря, нет оснований приписывать ионам реакционноспособность, повышенную по сравнению с обычными молекулами*, так как, например, для большинства изученных положительных двухатомных ионов энергии связи больше, а междядерные расстояния меньше тех же величин в нормальных молекулах. Следующая таблица содержит некоторые примеры.

Таким образом, за немногими исключениями, примером которых является водород, химическая связь в ионе прочнее, чем в соответствующей молекуле.

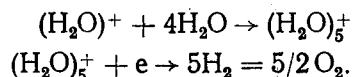
* За исключением, может быть, случаев, когда ионы можно рассматривать как свободные радикалы, например N⁺.

Дальнейшее видоизменение ионной гипотезы связано с работами Линда и Глоклера (1931), установившими большое сходство между реакциями превращения метана, этана, пропана, бутана и этилена, с одной стороны, в барьерном разряде, а с другой — под действием α-частиц радиоактивного распада. Сходство было установлено в отношении следующих главных характеристик реакций:

- 1) относительная скорость превращения разных углеводородов,
- 2) относительные количества выделяющегося водорода,
- 3) относительные количества образующихся водорода и метана,
- 4) процент превращения в жидкости,
- 5) средний состав жидкости по водороду и углероду.

На основании этих наблюдений авторы пришли к выводу об идентичности механизмов реакций в обоих случаях. Кроме того, для реакций, идущих под действием α-частиц исходя из известной ионизирующей способности последних авторы определили число реагирующих молекул углеводорода в расчете на одну пару ионов, образующуюся при прохождении частицы через газ. Оказалось, что они во всех случаях больше единицы, а именно в ряду CH₄ : C₂H₆ : C₂H₄ : C₂H₂ составляют 2 : 2 : 5,0 : 19,8. В результате Линдом была предложена видоизмененная ионная теория механизма химического действия

разряда, известная под названием теории ионных групп или комплексных ионов (clusters). Согласно этой теории, вокруг иона группируются молекулы, имеющие постоянный дипольный момент или момент, индуцированный полем иона. Система представляет собой, таким образом, комплексный ион, сохраняющийся как целое действием электростатических сил. При столкновении с частицей, имеющей заряд противоположного знака, центральный ион нейтрализуется и выделяющаяся при этом энергия используется на химическую активацию окружающих его молекул. Например, разложение водяного пара может, по Линду, протекать по следующему механизму:



Таким образом, образование одного иона H_2O^+ ведет к разложению пяти молекул воды. Закон сохранения энергии при этом не нарушается, так как потенциал ионизации молекулы H_2O составляет 13 эв, а на разложение 5 H_2O необходима затрата энергии, равная приблизительно $5 \times 2,5 = 12,5$ эв.

Исходная теория Линда была развита и видоизменена Мундом (1934), Райдиллом и Ливингстоном (1936). По Мунду, центральный ион играет лишь роль катализатора. Находясь вблизи иона, молекулы деформируются, испытывают внутреннее напряжение, становятся химически активными и могут при соударениях между собой вступать в реакции, невозможные в пространстве, свободном от поля. Иными словами, молекулы активируются и реагируют в поле центрального иона до его нейтрализации. После нейтрализации разлетаются уже продукты реакции, если они успели образоваться. В связи с такой точкой зрения возникает вопрос о том, откуда берется энергия, необходимая для прохождения эндотермической реакции, например диссоциации воды. Правда, в процессе самого образования комплексного иона происходит превращение потенциальной энергии в иные формы, но чтобы комплекс стал стабильным, необходимо удаление этой избыточной энергии. Таким образом, источник энергии реакции в уже образовавшемся устойчивом комплексном ионе остается неясным. Поэтому Ливингстон вернулся к первоначальной точке зрения Линда, считая, что реакция происходит в результате нейтрализации центрального иона. По теории «горячих точек», развитой Ливингстоном, выделяющаяся при нейтрализации энергия нагревает комплекс до высокой температуры. Это следует понимать в том смысле, что непосредственно после нейтрализации комплекс обладает энергией, которую он имел бы, существуя в виде достаточно большой массы газа при некоторой высокой температуре. Конечно, малое число молекул, составляющих комплекс, недостаточно для определения температуры в обычном статистическом смысле, однако совокупность всех комплексов в реагирующей системе допускает статистическое рассмотрение. Приписывая совокупности нейтрализующихся комплексов определенную высокую температуру, Ливингстон считает, что в ней устанавливается химическое равновесие, соответствующее этой температуре. Эта теория была развита для объяснения реакций под действием α -частиц и применена с наибольшим успехом Линдом и Ливингстоном при изучении влияния состава исходной смеси на число молекул HBr , образующихся при синтезе из водорода и брома на одну пару ионов.

В своих расчетах Линд и Ливингстон пользовались следующими обозначениями:

P_{H_2} , P_{Br_2} , P_{HBr} — давления реагирующих веществ;

X_{H_2} , X_{Br_2} , X_{HBr} — мольные доли компонентов в комплексном ионе непосредственно перед нейтрализацией иона;

α , β — константы, характеризующие обогащение комплекса бромом и бромистым водородом по сравнению с водородом;

M/N — изменение числа молекул HBr в среднем комплексе благодаря достижению равновесия после рекомбинации, т. е. среднее число молекул HBr , образующихся или разлагающихся на 1 ион определенного знака;

n — общее число молекул всех типов в среднем комплексе;

X — мольные доли после достижения равновесия при некоторой эквивалентной высокой температуре;

K — константа равновесия при той же температуре;

Между введенными величинами можно записать следующие соотношения:

$$X_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2} + \alpha P_{\text{Br}_2} + \beta P_{\text{HBr}}}$$

и аналогично для X_{Br_2} и X_{HBr} .

Так как при нейтрализации комплекса число молекул HBr в нем увеличивается на M/N , следовательно, число молекул водорода и брома уменьшается на $M/2N$. В связи с этим равновесные мольные доли участников реакции выразятся:

$$X'_{\text{H}_2} = X_{\text{H}_2} - \frac{M}{2nN},$$

$$X'_{\text{Br}_2} = X_{\text{Br}_2} - \frac{M}{2nN}$$

и

$$X'_{\text{HBr}} = X_{\text{HBr}} - \frac{M}{nN}$$

Если записанные таким образом равновесные мольные доли подставить в константу равновесия

$$K = \frac{[X'_{\text{HBr}}]^2}{X'_{\text{Br}_2} X'_{\text{H}_2}}$$

в конце концов получается уравнение, выражающее M/N через давления реагирующих веществ P_{H_2} , P_{Br_2} и P_{HBr} и четыре константы, т. е. K , α , β и n .

Опытные значения M/N^* изменялись в зависимости от парциальных давлений реагирующих веществ и были: наименьшее положительное — 0,24, наибольшее положительное — 2,98 и наибольшее отрицательное — 5,74. Приписав константам следующие подобранные значения: $\alpha = 38$, $\beta = 15$, $K = 2,2$ и $n = 8$, авторы получили удовлетворительное согласие вычисленных и опытных значений M/N . В частности, для трех случаев, названных выше, для M/N было найдено + 0,27, + 2,91 и — 2,18.

Таким образом, как будто бы налицо известный успех теории. Дело, однако, осложняется тем, что сомнительна, в особенности для неполярных молекул и при повышенных температурах, сама возможность образования комплексных ионов как устойчивого целого. Вопрос об образовании и устойчивости ионных комплексов рассматривался с различных точек зрения и, во-первых, с точки зрения электростатики.

Ион заряда e притягивает молекулу с дипольным моментом μ , расположенную на расстоянии R от его центра, с силой

$$F = \frac{2e\mu}{R^3} \quad (1)$$

Для удаления центра молекулы с расстояния ρ от центра иона в бесконечность необходима затрата работы W

$$W = \int_{\rho}^{\infty} F dR = \frac{e\mu}{\rho^2} \quad (2)$$

Будем считать ионный комплекс устойчивым, если энергия W больше средней кинетической энергии молекул газа $E = \frac{3}{2} kT$.

* См. табл. 3.

так как в этом случае потенциальная энергия молекул в поле иона будет больше кинетической и они не смогут покидать сферы радиуса ρ , окружающей ион. Критерием устойчивости комплекса будет отношение

$$\frac{W}{E} = \frac{2e\mu}{3kT\rho^2}, \quad (3)$$

превышающее единицу.

Определяем это отношение при 0°C для хлористого водорода, дипольный момент которого равен приблизительно $1 \cdot 10^{-18}$ CGSE. Примем ρ , равным одинарному и двойному газокинетическому диаметру σ молекулы HCl, т. е. будем рассматривать устойчивость однослойного комплекса, в котором молекулы вплотную прилегают к иону, а также двухслойного. Так как $\sigma_{\text{HCl}} = 4,46 \cdot 10^{-8}$ см, получаем

$$\text{при } \rho = \sigma \left(\frac{W}{E} \right)_{\text{HCl}} = 4,3 \text{ и при } \rho = 2\sigma \left(\frac{W}{E} \right)_{\text{HCl}} = 1,06.$$

Получается, что ионный комплекс будет, как будто бы, безусловно устойчивым при одном слое, состоящем из 12 сферических молекул HCl, расположенных вокруг центрального иона, потому что 12 наибольшее число сфер, которые можно однослойно расположить вокруг одной такой же сферы. Устойчивость же второго слоя сомнительна, так как отношение W/E для него близко к единице. Так обстоит вопрос в случае молекул, имеющих значительный постоянный дипольный момент.

Для неполярной молекулы, находящейся в поле напряженностью E , индуцированный дипольный момент равен

$$\mu_i = \alpha E, \quad (4)$$

где α — поляризуемость молекулы. Поляризуемость связана с диэлектрической постоянной ϵ уравнением Клаузиуса-Моссоти

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi P}{3kT} \alpha$$

(P — давление газа, T — температура), которое для диэлектрических постоянных газов, близких к единице, переходит в более простое

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi P}{kT} \alpha, \quad (5)$$

Напряженность поля, создаваемого ионом, равна $E = \frac{e}{R^2}$, где e — заряд иона, а R — расстояние от его центра. Подставляя это значение напряженности, а также значение поляризуемости из (5) в соотношение (4) получаем

$$\mu_i = \frac{(\epsilon - 1) \kappa T}{4\pi P} \frac{e}{R^2} \quad (6)$$

Сила взаимодействия иона и диполя дается уравнением (1); используя его и (6) можем вычислить интеграл, аналогичный (2), т. е.

$$W = \int_p^\infty F dR = \int_p^\infty \frac{e^2 (\epsilon - 1) \kappa T}{2\pi P} \frac{dR}{R^5} = \frac{e^2 (\epsilon - 1) \kappa T}{8\pi P \rho^4} = \frac{e^2 \alpha}{2\rho^4}, \quad (7)$$

где W , как и прежде, представляет работу, затрата которой необходима для удаления молекулы от иона с расстояния от центра иона ρ в бесконечность, т. е. энергию связи молекулы с ионом. Критерий устойчивости комплекса в этом случае имеет вид

$$\frac{W}{E} = \frac{e^2 (\epsilon - 1)}{12\pi P \rho^4} = \frac{e^2}{3kT \rho^4} \alpha, \quad (8)$$

т. е. обратно пропорционален уже не квадрату, а четвертой степени расстояния между центрами иона и молекулы. Определим это отношение для азота и этилена при атмосферном давлении ($1,013 \cdot 10^6$ дн/см²) и 25°C, т. е. при условиях измерения диэлектрических постоянных, равных соответственно 1,000538 и 1,00132. Примем, как и прежде, ρ равным газокинетическому диаметру молекул σ . Так как $\sigma_{N_2} = 3,75 \cdot 10^{-8}$ и $\sigma_{C_2H_4} = 4,95 \cdot 10^{-8}$ см, получаем

$$\left(\frac{W}{E}\right)_{N_2} = 1,64 \text{ и } \left(\frac{W}{E}\right)_{C_2H_4} = 1,33,$$

т. е. и в этом случае как будто бы получается, что однослойные комплексы должны быть устойчивыми, однако здесь значения W/E значительно меньше отличаются от единицы, чем для молекул с постоянным диполем, что же касается вторых слоев, для которых следует положить $\rho = 2\sigma$, то для них W/E уменьшатся в 16 раз, т. е. станут значительно меньше единицы; поэтому второй слой безусловно неустойчив.

Таким образом, для газов с относительно большим постоянным дипольным моментом или со значительной поляризуемо-

стью казалось бы вероятным, что ионы могут образовывать скопления молекул около одного элементарного заряда. Однако считать результаты этих расчетов вполне достоверными не следует, особенно в случае неполярных молекул, когда отношения W/E получаются не так уж сильно отличающимися от единицы. Кроме того, напряженность поля иона меняется на протяжении диаметра одной прилегающей к нему молекулы, т. е. от $\rho = 0,5\sigma$ до $\rho = 1,5\sigma$ в 9 раз, а это ставит под сомнение правильность вычисления силы по формуле (1). Далее, значения диаметров молекул не известны с достаточной точностью, тогда как критерий устойчивости комплекса (W/E) меняется обратно пропорционально σ^4 , т. е. очень сильно зависит от диаметра. Как раз в пределах значений ρ , близких к σ , т. е. когда теория ведет к возможности существования устойчивого комплекса, сама теория не надежна. При больших же расстояниях, скажем, на расстоянии второго слоя вычисление силы по формуле (1) становится более достоверным, но тогда, как было показано, сами силы недостаточны для образования комплекса.

Наконец, вышеприведенные значения критерия устойчивости относятся к низким температурам, т. е. к 0—25°C, и для более высоких температур должны быть уменьшены, как это следует из формул (3) и (8), в отношении T_0/T_1 , которое, например, в условиях тлеющего разряда вполне может достигать 3—4. В таком случае даже критерий устойчивости однослойного комплекса полярной молекулы HCl становится близким к единице, а для неполярных — значительно меньше единицы.

С иной точки зрения к вопросу об устойчивости ионных комплексов подошли Эйринг, Гиршфельдер и Тейлор, рассчитавшие константу равновесия реакции



где A — нейтральная молекула, B^+ — ион и AB^+ — комплекс. Константа равновесия

$$K = \frac{[AB^+]}{[A][B^+]}$$

может быть в соответствии с формулами статистической термодинамики выражена через суммы состояний взаимодействующих частиц.

Именно

$$K = \frac{F_{AB^+}}{F_A F_{B^+}} e^{-\frac{\Delta E_0}{KT}}, \quad (10)$$

где F_i — суммы состояний,

$\alpha - \Delta E_0 = W$ — энергия взаимодействия между ионом с зарядом e и поляризуемой молекулой, определенная ранее соотношением (7).

Подставляя в (10) соответствующие суммы состояний и выражая поляризуемость α в 10^{-24} см³, авторы вычислили отношение концентраций комплексных и простых ионов

$$\frac{[AB^+]}{[B^+]} = 6,46 \cdot 10^{-4} \left\{ \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right\}^{\frac{1}{2}} \rho^2 P_A e^{\frac{277\alpha}{\rho}}, \quad (11)$$

в котором M_i — молекулярные веса,

ρ — расстояние между центрами A и B^+ в ангстремах и P_A — давление A в атмосферах.

В следующей табл. 2 приведены результаты расчетов для нескольких комплексных ионов, возможных в водородсе.

Таблица 2
Комплексные ионы в водородсе $P_{H_2} = 1$ ат

Комплексный ион	α	Отношение концентраций
$H_2 \cdot H_2^+$	0,8	$[H_2 \cdot H_2^+]/[H_2^+] = 0,186$
$H \cdot H_3^+$	0,663	$[H \cdot H_3^+]/[H_3^+] = 0,116$
$H_2 \cdot H_3^+$	0,8	$[H_2 \cdot H_3^+]/[H_3^+] = 0,173$

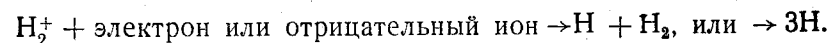
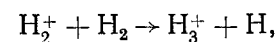
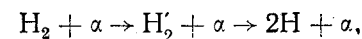
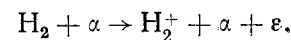
Эти расчеты, по-видимому, показывают, что во всяком случае в реакциях с участием водорода комплексные ионы не образуются в количествах, достаточных для объяснения скорости химических превращений. Поэтому теория ионных комплексов, пригодная для объяснения некоторых реакций, протекающих при низких температурах под действием α -частиц, никак не может считаться удовлетворительной в применении к реакциям в разрядах.

Кобозевым, Васильевым и Ереминым (1937) была высказана мысль, что для реакций в разрядах нет никакой необходимости искать каких-то химически активных частиц особой природы, отличных от активных частиц при обычных термических реакциях. С этой точки зрения активные частицы в разряде могут быть теми же, что и при обычных реакциях, т. е. в первую очередь свободными атомами, свободными радикалами и колебательно возбужденными молекулами. Однако

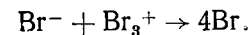
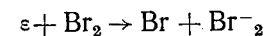
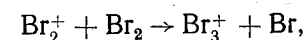
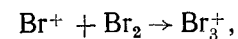
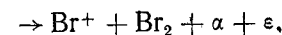
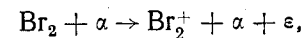
пути возникновения этих частиц в разряде, а следовательно, и их концентрации могут быть совсем иными, чем при обычных условиях.

В связи с этим интересно, что результаты изучения синтеза и разложения бромистого водорода под действием α -частиц, казалось бы, успешно объясненные с точки зрения теории «горячих точек», были с еще большим успехом объяснены Эйрингом с сотрудниками (1936) с точки зрения атомного механизма. Проходя через газ, α -частицы первично ионизируют и возбуждают молекулы, причем образовавшиеся ионы и возбужденные молекулы могут участвовать в различных вторичных реакциях. В чистых газах механизмы представляются в следующем виде.

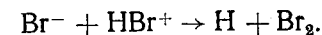
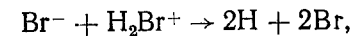
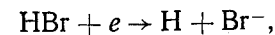
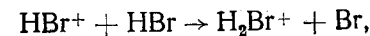
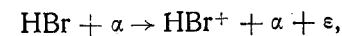
В водородсе:



В бромсе:



В бромистом водородсе:



В смеси водорода, брома и бромистого водорода возможны еще и другие вторичные ионизационные процессы, однако они в первом приближении не учитываются.

Числа пар ионов, образованных первично α -частицей в смеси HBr , Br_2 и H_2 , зависят от парциальных давлений газов, от их тормозной способности* и от величин так называемых относительных ионизаций, т. е. чисел пар ионов, производимых частицей в данном газе на пути длиной в 1 см. Отношение числа положительных ионов данного газа к общему числу подчиняется простому закону

$$\frac{N_{\text{H}_2}}{N} = \frac{S_{\text{H}_2} I_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{S_{\text{H}_2} I_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + S_{\text{Br}_2} I_{\text{Br}_2} P_{\text{Br}_2} + S_{\text{HBr}} I_{\text{HBr}} P_{\text{HBr}}}$$

$$\frac{N_{\text{HBr}}}{N} = \frac{S_{\text{HBr}} I_{\text{HBr}} P_{\text{HBr}}}{S_{\text{HBr}} I_{\text{HBr}} P_{\text{HBr}} + S_{\text{H}_2} I_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + S_{\text{Br}_2} I_{\text{Br}_2} P_{\text{Br}_2}}$$

Здесь приняты обозначения:

N_i — число пар ионов соответствующего газа,

N — общее число пар ионов, образованных α -частицей,

S_i — тормозные способности газов, отнесенные к воздуху, тормозная способность которого принята за единицу,

I_i — величины относительных ионизаций, также отнесенные к воздуху,

P_i — парциальные давления, которые в дальнейшем выражаются в мм рт. ст.

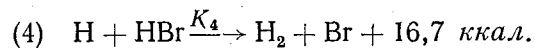
Значения относительных тормозных способностей известны хорошо:

$$S_{\text{H}_2} = 0,24, S_{\text{Br}_2} = 2,80, S_{\text{HBr}} = \frac{1}{2}(S_{\text{H}_2} + S_{\text{Br}_2}) = 1,52.$$

Относительные ионизации можно оценить приблизительно:

$$I_{\text{H}_2} = 1,0, I_{\text{Br}_2} = 1,35 \text{ и } I_{\text{HBr}} = 1,29.$$

Атомы водорода, появившиеся в результате реакций, перечисленных выше, могут вступать во взаимодействие с молекулами Br_2 и HBr

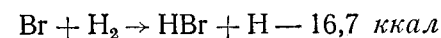
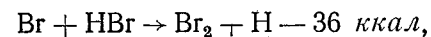


* Длина пробега R α -частицы в газе связана с ее кинетической энергией K соотношением $R = v K^{1/2}$; обратная величина коэффициента пропорциональности v называется тормозной способностью газа.

Это реакции экзотермические и поэтому протекают относительно быстро. Используя, далее, известное из работы Боденштейна и Юнга отношение констант скоростей $K_3/K_4 = 8,4$, можно записать относительную вероятность B реакции (3), равную отношению скорости этой реакции к сумме скоростей реакций (3) и (4)

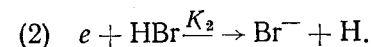
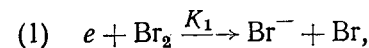
$$B = \frac{K_3 [\text{H}] [\text{Br}_2]}{K_4 [\text{H}] [\text{HBr}] + K_3 [\text{H}] [\text{Br}_2]} = \frac{1}{1 + \frac{1}{8,4} \frac{P_{\text{HBr}}}{P_{\text{Br}_2}}}$$

Аналогичные реакции атомов брома



эндотермичны и не могут протекать с заметным эффектом. Их, следовательно, можно не учитывать, поэтому образование атомов брома из Br_2 не влияет на количество образовавшихся или разложившихся молекул HBr .

Электроны, образовавшиеся в результате процессов ионизации, могут захватываться молекулами Br_2 или HBr , имеющими к ним большое сродство. В результате следуют реакции



Относительная вероятность A второго процесса равна

$$A = \frac{K_2 [\text{HBr}]}{K_1 [\text{Br}_2] + K_2 [\text{HBr}]} = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{K_2} \frac{P_{\text{Br}_2}}{P_{\text{HBr}}}}$$

Однако в этом случае отношение констант скоростей K_1/K_2 неизвестно из опыта и относительно него приходится делать предположения.

Теперь можно записать выражение для выхода HBr на 1 пару ионов, первично образованных α -частицей. При прохождении α -частицы в смеси H_2 , HBr и Br_2 ее энергия может быть воспринята молекулой любого из этих газов. Если она воспринята молекулой H_2 , пусть в результате реакций положительных ионов, последующих нейтрализаций ионов и путем диссоциации без ионизации образуется в среднем a атомов H на 1 пару ионов. Если же энергия воспринята молекулой

НВг, пусть образуется b атомов Н и b молекул НВг будет вследствие этого разложено. Бром, конечно, также может воспринимать энергию α -частицы, но появление при этом атомов брома не существенно вследствие их неспособности реагировать с H_2 и с НВг.

В каждом процессе начальной ионизации появляется один электрон, быстро поглощающийся бромом или бромистым водородом. Этот электрон с вероятностью A будет реагировать с НВг, давая дополнительно атом Н и разлагая еще одну молекулу НВг. Следовательно, число образованных атомов водорода равно

$$aN_{H_2} + bN_{HBr} + AN,$$

а число непосредственно разложенных молекул НВг

$$bN_{HBr} + AN.$$

Помня, далее, что каждый атом Н имеет вероятность B реагировать с Br_2 , образуя НВг, и вероятность $1 - B$ разложить НВг, то для выхода НВг на пару ионов получаем выражение

$$\begin{aligned} \frac{M}{N} &= [B - (1 - B)] \left[a \frac{N_{H_2}}{N} + b \frac{N_{HBr}}{N} + A \right] - b \frac{N_{HBr}}{N} - A = \\ &= a(2B - 1) \frac{N_{H_2}}{N} - 2b(1 - B) \frac{N_{HBr}}{N} - 2A(1 - B), \end{aligned}$$

в котором B , N_{H_2}/N и N_{HBr}/N известны из данных опыта. Величины a , b и постоянная A неизвестны и подбираются так, чтобы получить лучшее совпадение с опытом. Авторы приняли $a = 6$, $b = 2$ и $A = 1$ для больших отношений P_{HBr}/P_{Br_2} .

Таблица 3

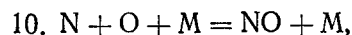
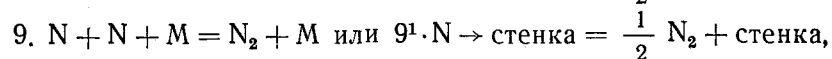
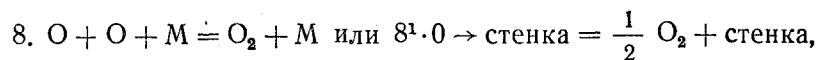
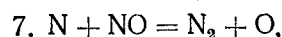
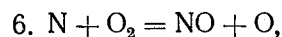
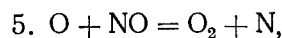
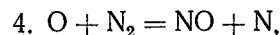
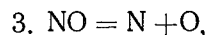
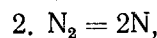
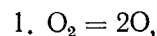
Сопоставление вычисленных и опытных выходов НВг на 1 пару ионов при синтезе — разложении под действием α -частиц (по данным Эйринга, Гиршфельда и Тейлора)

P_{HBr}	P_{Br_2}	P_{H_2}	M/N , вычисленная	M/N , опытная
1,2	127,8	84,9	0,24	0,24
3,0	120,5	167,5	0,48	0,58
5,4	56,6	411,3	1,79	1,90
7,8	40,0	456,1	2,27	2,67
3,4	29,7	515,1	2,98	2,85
162,3	4,5	4,5	-4,70	-3,89
148,3	10,6	10,6	-3,44	-3,57
84,3	1,3	571,1	-5,74	-5,07

Для малых же отношений парциальных давлений значение A не важно, так как тогда $1 - B$ мало. В результате было получено, как видно из табл. 3, вполне удовлетворительное совпадение рассчитанных значений M/N с опытными.

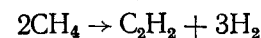
М. Боденштейн (1938) объяснил сверхравновесные выходы окиси азота при синтезе ее в дуге при пониженном давлении (около 100 мм рт. ст.) с помощью механизма, включающего образование атомов кислорода и азота путем соударений молекул с электронами.

Причем детали последних процессов не уточнялись. В целом механизм Боденштейна представляет совокупность следующих реакций:



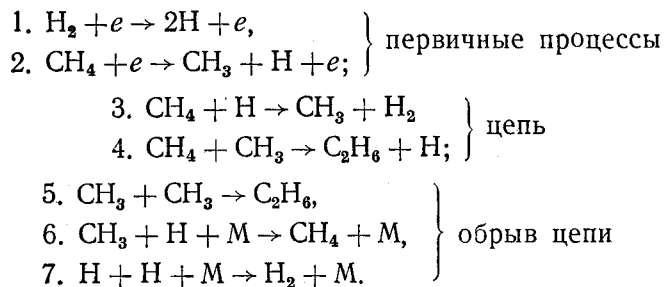
из которых при детальном рассмотрении исключаются реакции (4) как слишком эндотермичная, а также (10) и (3), которые, по мнению автора, можно пренебречь по сравнению с процессами (6, 5 и 7).

Е. Н. Еремин обратил внимание на то, что при электрокрекинге метана до ацетилена имеют место относительно очень высокие значения термодинамического коэффициента полезного действия разряда η , т. е. отношения теплового эффекта реакции к энергии, фактически затрачиваемой в разряде. Именно для реакции



значения η достигают 0,7, тогда как для других эндотермических реакций в разряде коэффициент значительно меньше.

Например, для реакций синтеза окиси азота и озона значение η не превышает 0,04 и 0,11 соответственно. Столь высокое значение η при электрокрекинге можно объяснить только при допущении развития цепных реакций с участием атомов и радикалов. Один из обсуждавшихся механизмов представляется в следующем виде:



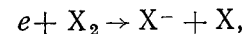
При этом образующийся по (4) и (5) этан последовательно дегидрируется до этилена и ацетилена



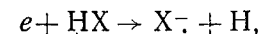
В этом механизме детали процессов (1) и (2) также не уточняются — они могут являться следствием прямого электронного удара или протекать по какому-либо другому «электрическому» механизму.

Атомно-радикальные механизмы привлекались также и многими другими авторами для объяснения химических превращений в разрядах и являются, вероятно, в принципе, но не в деталях, наиболее соответствующими действительности. И это тем более, что изучение реакций свободных атомов и радикалов вне разряда действительно показывает их высокую реакционную способность. Кроме того, образование атомов и радикалов в разрядах во многих случаях было подтверждено непосредственно масс-спектрометрическим методом. Однако это еще не решает целиком вопроса о механизме химического действия разряда. Ведь свободные атомы и радикалы представляют собой частицы уже химически иные по сравнению с исходными молекулами. Их реакции — это реакции вторичные. А как же образуются сами свободные атомы и радикалы? Каков механизм этих первичных процессов? Вот здесь еще очень многое остается неясным. Вероятно возможны различные механизмы расщепления молекул. В некоторых случаях, как например при диссоциации молекул водорода, возможно расщепление их непосредственно при электронном

ударе. Возможен механизм диссоциации за счет насыщения сродства к электрону одного из атомов, т. е. процесса типа:

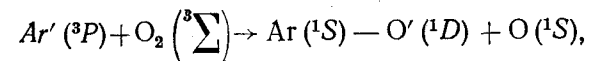


или

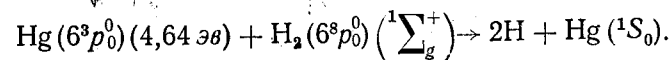
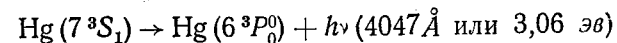
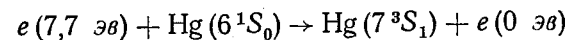


где X — атом галогена.

Имеются случаи, когда свободным радикалом является ион, например ион N_2^+ — бирадикал, тогда сам первичный процесс ионизации электронным ударом ведет к возникновению радикала. Далее, согласно теории энергетического катализа Кобозева, Васильева и Еремина, значительную роль при реакциях в электроразрядах могут играть так называемые удары второго рода, при которых энергия электронного возбуждения одного партнера в соударении превращается в иной вид энергии другого партнера. Примером удара второго рода в разряде может служить процесс, наблюдающийся при разряде в смеси аргона и кислорода



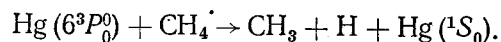
когда при соударении с возбужденным атомом аргона молекула кислорода диссоциирует на атомы. Известно также, что присутствие паров ртути сенсibiliзирует диссоциацию молекул водорода при электронных ударах. Так, в отсутствие ртути заметная диссоциация H_2 начинается лишь при энергии электронов не менее 11,4 эв, а в ее присутствии — при 7,7 эв. Это объясняется следующей последовательностью процессов:



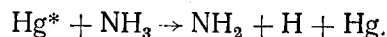
Образовавшийся во второй стадии метастабильный атом ртути в состоянии $6^3P_0^0$, имеющий энергию возбуждения 4,64 эв, в третьей стадии затрачивает эту энергию на диссоциацию молекулы H_2 .

Другими экспериментальными основаниями теории энергетического катализа является сенсibiliзирующее действие различных добавок при реакциях в электрических разрядах. Так, Кобозев, Васильев и Гольбрайх наблюдали значительное увеличение выхода ацетилена при электрокрекинге метана

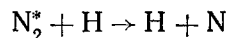
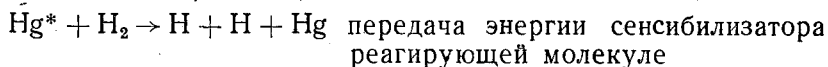
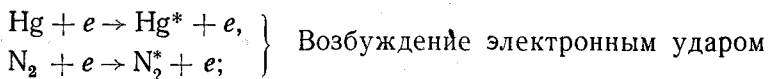
в тлеющем разряде при действии ртутного пара. Механизм такого «каталитического» действия ртутного пара состоит, вероятно, также в первичном образовании метастабильного атома ртути и последующей, сенсibilизированной диссоциации молекулы метана



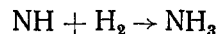
Изучалось* также действие паров ртути и натрия на разложение аммиака в тлеющем разряде, а также паров ртути, цинка и кадмия на его синтез из азота и водорода. Как оказалось, сенсibilизирующим действием обладают в обоих случаях лишь пары ртути, причем решающая роль и здесь сводится ее метастабильному атому, в дальнейшем обозначаемому символом Hg^* . Так как энергия разрыва связи $\text{N}-\text{H}$ в аммиаке приблизительно равна 3,6 эв, энергии возбуждения Hg^* вполне достаточно для отрыва водорода при ударе второго рода. Первая стадия процесса сенсibilизированного разложения аммиака может быть изображена следующим уравнением



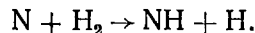
Синтез аммиака, как предполагается, осуществляется при взаимодействии возбужденного азота N_2^* с атомами водорода и роль ртути состоит в сенсibilизации образования последних. В целом процесс в присутствии ртути изображается такой схемой:



и далее



и



Еще один случай сенсibilизации реакции в разряде, а именно увеличение выходов озона в присутствии азота был подробно рассмотрен в § 13. Здесь роль энергетического катализатора играет, вероятно, электронно-возбужденная молекула

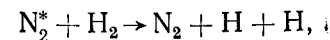
* Ю. В. Филиппов, В. П. Лебедев, Н. И. Кобозев и В. В. Заламан.

азота в метастабильном состоянии N_2^* и процесс образования озона представляется в следующем виде:

1. $\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O} + \text{O}^* + e,$
2. $\text{O}_2 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M},$
3. $\text{O}_3 + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O} + \text{M},$
4. $\text{N}_2 + e \rightarrow \text{N}_2^* + e,$
5. $\text{N}_2^* + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{N}_2,$
6. $\text{N}_2^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O} + \text{O}.$

Согласно этой схеме, озон образуется в реакции (2) при тройном соударении между молекулой и атомом кислорода, а также третьей частицей M , воспринимающей избыток энергии. Роль же азота состоит в сенсibilизации процесса образования атомного кислорода при ударе второго рода, изображаемом уравнением (6).

Таким образом, по теории энергетического катализа, значительную роль в образовании химически активных частиц в разряде (в приведенных выше примерах — свободных атомов) могут играть электронно-возбужденные атомы и молекулы главным образом, вероятно, в метастабильном состоянии. Аналогия с катализом здесь та, что сами электронно-возбужденные состояния атомов непосредственно в акте химического взаимодействия не участвуют, а служат лишь передатчиками энергии от электронного газа плазмы разряда к активному молекулам, облегчая, таким образом, образование активных состояний. В приведенных примерах роль энергетических катализаторов играют атомы и молекулы добавок. Однако это, вероятно, не обязательно. Аналогичную функцию могут выполнять и электронно-возбужденные состояния самих участников реакции, передавая энергию при ударах второго рода молекулам, себе подобным, или молекулам других участников реакции. Например, при синтезе аммиака вероятным представляется процесс



в котором роль энергетического катализатора играет молекула азота. Также не обязательно, вероятно, во всех случаях крайняя степень активации молекул, выражающаяся в диссоциации на атомы. В других случаях при ударах второго ро-

да, а также иными путями, могут появляться молекулы в состоянии, близком к диссоциации, т. е. находящиеся на высоких уровнях колебательного возбуждения. Такие молекулы также могут быть химически активными.

Таковы основные представления о механизмах химических реакций в электрических разрядах. В заключение следует сказать, что совокупность элементарных процессов в разряде чрезвычайно сложна и вопрос находится в настоящее время в начальной стадии изучения.

Г—2

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
§ 1. Возникновение разряда в газе. Формы самостоятельного разряда	4
§ 2. Искровой разряд	10
§ 3. Химические реакции в искровом разряде	11
§ 4. Тлеющий разряд	12
§ 5. Механизм тлеющего разряда	14
§ 6. Химические реакции в тлеющем разряде	18
§ 7. Переход тлеющего разряда в дугу. Дуга	22
§ 8. Химические реакции в дуговом разряде	27
§ 9. Конденсированный (импульсный) разряд при низких давлениях	29
§ 10. Химические реакции в конденсированном разряде при низких давлениях. Активный азот	30
§ 11. Барьерный разряд	32
§ 12. Химические реакции в барьерном разряде	34
§ 13. Кинетика реакций в электрических разрядах	36
§ 14. О механизмах химических реакций в разрядах	57

Евгений Николаевич Еремин
 Элементы газовой электрохимии

Редактор Н. А. Коробцова
 Технический редактор Т. А. Масленникова

Сдано в набор 5/XI 1960 г. Подписано к печати 7/VI 1961 г.
 Л-28224 Формат 60 × 90¹/₁₆ Печ. л. 5 Бум. л. 2,5
 Заказ 1695 Тираж 5500 Цена 30 к.

Издательство Московского университета. Москва, Ленинские горы
 Типография изд-ва МГУ. Москва, Ленинские горы

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.- вида	Строка	Напечатано	Следует читать
51	1 снизу	ИО	НО
63	14 сверху	НВч	НВг
75	10 снизу	$\text{Hg}(6^3P_0^0)(4,64 \text{ эв}) + \text{H}_2(6^3P_0^0)(1^1 \Sigma_g^+)$	$\text{Hg}(6^3P_0^0)(4,64 \text{ эв}) + \text{H}_2(6^3P_0^0)(1^1 \Sigma_g^+)$

Зак. 1695

тк
 вв