

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. Н. МОЧАЛОВ

**НЕРАВНОВЕСНЫЙ ХАРАКТЕР РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ
В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ И ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 22 II 1954)

В то время как протекание химических реакций в так называемых «холодных» разрядах (тихом, коронном, тлеющем при низких давлениях) носит явно нетермический характер, в «горячих» разрядах (дуговом, тлеющем при атмосферном давлении и др.) специфика электрической активации столь осложнена термическими процессами, что решение вопроса о механизме реакций становится весьма затруднительным. В случаях обратимых реакций необходимо выяснить, соответствуют ли наблюдаемые выходы продуктов измеряемой температуре и находятся ли в термодинамическом равновесии молекулярный и электронный газы области разряда.

Тщательное исследование характера возбуждения спектра в дуге и искре привело к выводу, что возбуждение имеет термический характер и плазма таких разрядов изотермична. Однако вблизи электродов и в этих разрядах наблюдается известное отступление от термодинамического равновесия.

Изучение реакций в новых формах электрических разрядов — высокочастотных — показало их значительно большую химическую эффективность, очевидно находящуюся в связи с определенной «неравновесностью» процессов в таких разрядах. Отсюда ясно, что для суждения о механизме реакций в той или иной форме разряда необходимо в первую очередь выявить характер распределения энергии в нем.

В исследовании одноэлектродного высокочастотного разряда при атмосферном давлении (факельного) были проведены измерения температуры различных областей разряда спектроскопическими методами (¹, ²). Температура газа (молекулярная температура) измерялась по интенсивности линий. Q_1 — ветви ротационной структуры полосы $\lambda 3064 \text{ \AA}$ радикала OH , возникающего в результате диссоциации паров воды, содержащихся в воздухе. Разряд осуществлялся на медном охлаждаемом проточной водой электроде в отдельном резонансном контуре, связанном с генератором индуктивно, и имел высоту 20 см.

Измерения были выполнены при трех значениях частоты питающего разряда тока: 31,5; 35,4 и 41,1 Мгц и для различных участков факела через каждые 10 мм по его высоте, начиная от электрода. Найденное распределение температуры при всех указанных частотах носит одинаковый характер и обнаруживает явную частотную зависимость. Сопоставляя полученные результаты с данными Кристеску и Григоровичи (³), относящимися к частотам 62,5 и 84,5 Мгц, необходимо сделать заключение, что с увеличением частоты питающего тока в диапазоне 31,5 — 84,5 Мгц температура факельного разряда систематически возрастает в общей сложности на 10—20%.

Электронная температура измерялась нами по относительной интенсивности атомных линий олова, поскольку «температура возбуждения,

измеряемая по атомным линиям, характеризует температуру электронов, в то время как температура возбуждения, определяемая по распределению интенсивностей в молекулярной полосе, соответствует температуре разряда» (⁴, ⁵). Олово вводилось в материал, из которого изготовлялся электрод (медь), в количестве 1%.

Оказалось, что электронная температура факела более чем в 1,5 раза превосходит молекулярную температуру той же области и по мере приближения к электроду быстро возрастает. На высоте 1 см от него она достигает 6400°K, а вблизи электрода 9500°K, т. е. превосходит молекулярную температуру более чем в 2,5 раза.

Таким образом, можно считать установленным, что термодинамическое равновесие между электронным и молекулярным газами в факельном разряде при атмосферном давлении не имеет места, и плазма его канала является неизоэнтальпической. Этот вывод опровергает утверждение Кристеску и Григоровичи об изотермичности плазмы факельного разряда и подтверждает результаты исследования Г. С. Солнцева (⁶). В непосредственной близости от электрода неравновесный характер распределения энергии выступает резко потому, что напряженность поля здесь очень велика. Быстрые электроны легко возбуждают здесь высокие энергетические уровни как нейтральных, так и ионизированных молекул азота, кислорода, окиси углерода и вызывают разнообразные химические процессы. В то же время молекулярная температура приэлектродной области («тлеющего» слоя), как нашли Кристеску и Григоровичи по измерению интенсивностей линий в полосе азота N₂ 3371 Å, составляет лишь 2540—2740°K, а по другим данным (⁷) еще ниже — только 1000—1500°K (в среде CO).

При окислении азота в факельном разряде под атмосферным давлением нами была получена из приэлектродной области концентрация NO, равная 15,1%, когда исходным газом служила оптимальная смесь азота и кислорода, и 10,1%, когда исходным газом был воздух (⁸).

Согласно термодинамическим расчетам химического равновесия $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO - 43$ ккал. при различных температурах, произведенных с учетом диссоциации компонентов смеси на атомы, равновесная концентрация окиси азота с ростом температуры проходит через максимум, который соответствует при атмосферном давлении 3500°K. Наивысшая концентрация NO составляет при этом 5,9% для стехиометрической смеси и 4,7% для воздуха (⁹).

Следует подчеркнуть, что и эти концентрации реально не достижимы, так как время полураспада окиси азота уже при 3100° равно 10^{-7} сек., а при 3500° значительно меньше. Вследствие этого извлечение из зоны реакции соответствующих этим температурам концентраций практически неосуществимо. Наоборот, «замораживание» равновесия при температурах порядка 1900—2100°K является вполне реальным, так как при 2100°K время полураспада равно $7 \cdot 10^{-2}$ сек. (¹⁰).

Приняв молекулярную температуру приэлектродной области факельного разряда равной около 2500°K, можно утверждать, что равновесная концентрация NO в этой зоне при термическом образовании не будет превышать 3,5% для стехиометрической смеси и 2,5% для воздуха (¹¹).

Отсюда следует, что фактически достигнутые концентрации окиси азота более чем в 4 раза превосходят термодинамически равновесные и более чем в 2 раза — вообще максимально возможные при термическом механизме ее образования.

Отметим также, что увеличение выхода NO в оптимальной смеси по сравнению с воздухом составляет почти 50% вместо 25%, допускаемых теорией термического процесса, и что сам максимум выхода соответствует, как нами уточнено в последнее время, не стехиометрическому составу исходной смеси, а составу из 46% азота и 54% кислорода. Насколько известно, полученные концентрации являются наивысшими,

достоверно достигнутыми когда-либо при электросинтезе NO под атмосферным давлением.

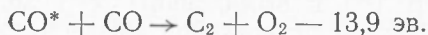
При изучении превращений метана под воздействием факельного разряда нами получен путем извлечения непосредственно из внутренней области разряда газ с содержанием 20,1% ацетилена, когда процесс проводился при давлении 100 мм, и с содержанием 19,7% при 150 мм (¹²). Молекулярная температура разряда при 100 мм, измеренная оптическим пирометром с исчезающей нитью по сплошному излучению, оказалась 1240°. В спектре присутствуют линии атомного водорода H₂ и H₁, а когда к исходному метану прибавлялся гелий, появлялись линии He 5875,62; 4471,48 и 3888,65 Å, имеющие потенциалы возбуждения, соответственно 20,06; 23,72 и 23,00 эв (¹³). Поскольку термическое возбуждение линий водорода и гелия при указанной температуре разряда невозможно, очевидно, что возбуждающие их электроны имеют температуру, намного превосходящую температуру газа, и процесс электрокрекинга метана протекает в условиях резко выраженного неравновесного характера распределения энергии.

Согласно расчетам С. С. Васильева (¹⁴) термическим путем при температуре 1240° может образоваться из метана лишь 6,5—7% ацетилена. Следовательно, в факельном разряде около 2/3 найденного нами общего количества C₂H₂ образуется по «электрическому» механизму, первичным актом которого является электронный удар.

При горении факельного разряда в атмосфере окиси углерода под атмосферным давлением мы наблюдали излучение полос C₂ — Свана, резонансной линии C-2478,5 Å и выделение элементарного углерода (¹⁵). Изучая этот процесс, а также горение факела в атмосфере двуокиси углерода, Мицushima, Морино и др. (⁷) измерили молекулярную температуру приэлектродной области разряда по ротационной структуре ангстремовской полосы CO и установили, что она лежит в пределах 1000—1500°. Так как при этих температурах степень термической диссоциации CO₂ по уравнению



достигает только $10^{-7} \div 10^{-4}$, то авторы заключают, что термическое разложение не играет важной роли и возбуждение молекул происходит главным образом под действием электронного удара. Для реакций в окиси углерода они дают следующую схему:



Таким образом, «термическая» концепция механизма реакций в разрядах не оправдывается и при давлениях порядка атмосферного.

Долгое время исследователи, игнорируя своеобразие реакций в разрядах, сводили активирующее действие разряда к чисто тепловому и допускали лишь известные поправки для наблюдаемых отступлений. При этом температура принималась как величина, определяющая состояние системы в целом, молчаливо допуская, что между различными видами частиц в разряде имеет место тепловое равновесие. Это фактически не оправдывается, строго говоря, ни в одной форме разряда, а в «холодных» и высокочастотных — в особенности. Указанное представление не учитывало реального сосуществования в условиях разряда трех различных температур, являющихся индивидуальной принадлежностью трех важнейших компонентов газоразрядной области — электронного, молекулярного и ионного газов.

Термодинамические законы равновесных систем, сохраняя свое значение для отдельных частей такого разряда — электронного, ионного и молекулярного газов, поскольку для каждого из них максвелл-больц-

мановское распределение продолжает иметь место, не отражает основной сущности всего явления в целом. Механизм химических реакций, а также конечный результат их не могут быть целиком определены и предпрешены только на основе законов термодинамики равновесных систем. В виде качественной формулировки одного из законов, управляющих химическими процессами в разряде, можно было бы принять известное положение, что специфическая электрическая активация находится в прямой зависимости от различия между электронной и молекулярной температурами разряда и проявляется тем резче, чем выше первая и чем ниже вторая.

Казанский химико-технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
22 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Д. Михалевский, К. Н. Мочалов, Докл. на VIII Всесоюз. совещ. по спектроскопии, М., 1952; Тр. Казанск. хим.-технологич. инст., в. 18 (1953).
- ² К. Н. Мочалов, А. Я. Никифоров, А. С. Богоносцев, ЖЭТФ, 20, 474 (1950).
- ³ G. Cristescu, R. Grigorovici, Naturwiss., 38, 571 (1941); Anal. Acad. Rep. Romane, 3, тем. 3 (1950); Bul. R. P. Romane, 4, 412 (1952).
- ⁴ В. Д. Михалевский, В. В. Прокофьева, ЖЭТФ, 20, 584 (1950).
- ⁵ А. Д. Сахаров, Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 372 (1948).
- ⁶ Г. С. Солнцев, Кандидатск. диссертация, МГУ, 1952.
- ⁷ С. Mizushima, T. Morino, H. Hirao, Hirabajachi, K. Kakiyama, T. Mizushima, J. Am. Chem. Soc., 72, 5176 (1950).
- ⁸ К. Н. Мочалов, ЖФХ, 24, 508 (1950).
- ⁹ H. Zeise, Zs. Phys., 45, 53 (1944).
- ¹⁰ Gmelins Hndb. anorg. Chem., 8 Aufl., No. 4, 1936, S. 624.
- ¹¹ N. Gilbert, L. A. Hobbs, J. P. Levine, Ind. and Eng. Chem., No 7, 1712 (1952).
- ¹² К. Н. Мочалов, В. А. Дмитриев, Тр. Казанск. хим.-технолог. инст., 15, 55 (1950).
- ¹³ А. Н. Зайдель, В. К. Прокофьев, С. М. Райский, Таблицы спектральных линий, 1952.
- ¹⁴ С. С. Васильев, Вестн. Московск. унив., № 12, 73 (1947).
- ¹⁵ К. Н. Мочалов, ДАН, 67, 241 (1949).