

higher the yield of  $H_2S$ . It has been established that the intensity of the process depends upon such chain reaction characteristics as the time of contact and the diameter of the reactor.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Манташян А. А., Ниазян О. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 6, с. 523.
2. Карапетян А. З., Ниазян О. М., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 3.
3. Карапетян А. З., Ниазян О. М., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 73.
4. Семенов Н. Н. — Цепные реакции. Ленинград, Госхимтехиздат, 1934, с. 44.

*Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 557—563 (1986 г.)*

УДК 541.132

### ЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ В ПРИСУТСТВИИ ПАРОВ ВОДЫ

П. П. МХИТАРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 18 IX 1985

Изучена электропроводность газов  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$  и  $HCl$  в присутствии и в отсутствие паров воды. Показано, что электропроводность смеси газов и паров воды на много порядков выше, чем электропроводность отдельных компонентов. Электропроводность этих газов в отсутствие паров воды, за исключением аммиака, практически равна нулю. Сделан вывод о том, что увеличение электропроводности является следствием электролитической диссоциации в газовой фазе при взаимодействии газа с парами воды. Полученные результаты могут быть использованы для понимания отдельных вопросов атмосферной химии.

Рис. 4, табл. 7, библиографические ссылки 3.

Несмотря на то, что известен ряд путей образования ионов в газовой среде [1], тем не менее в литературе не рассматриваются пути ионизации молекул в газовой фазе в присутствии паров воды, за счет электролитической диссоциации.

Лишь в работе [2] была высказана гипотеза о возможности такой ионизации.

В настоящей работе поставлена цель экспериментально установить эту возможность на примере таких газов, как  $HCl$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$  и их смеси. Известно, что наиболее часто встречающиеся случаи выбросов промышленных газов в атмосферу сопряжены с углекислым газом, окислами серы и азота, аммиаком и др.

Опыты проводились при 20—25° и атмосферном давлении на установке, схематически изображенной на рис. 1.

Установка получала питание от блока УИП-1 (1) с постоянным напряжением в пределах 0—600 В. Электрический ток, обусловленный ионной проводимостью газов, усиливался с помощью усилителя (2) и

регистрировался универсальным вольтметром В7-16 (3). В качестве усилителя использовался универсальный усилитель У5-9, обеспечивающий коэффициент усиления тока  $K$  до  $10^{13}$ . Использовались круглые платиновые электроды (4) с поверхностью  $10 \text{ см}^2$ . Межэлектродное расстояние составляло  $5 \text{ мм}$ . Во избежание проявления «краевого эффекта» края электродов изолировались. Электроды были помещены в сосуд, изготовленный из органического стекла (5). Для исключения влияния внешних электромагнитных полей вокруг сосуда с электродами устанавливался металлический экран (6). Испытуемый газ пропусклся в межэлектродное пространство через трубку (7).

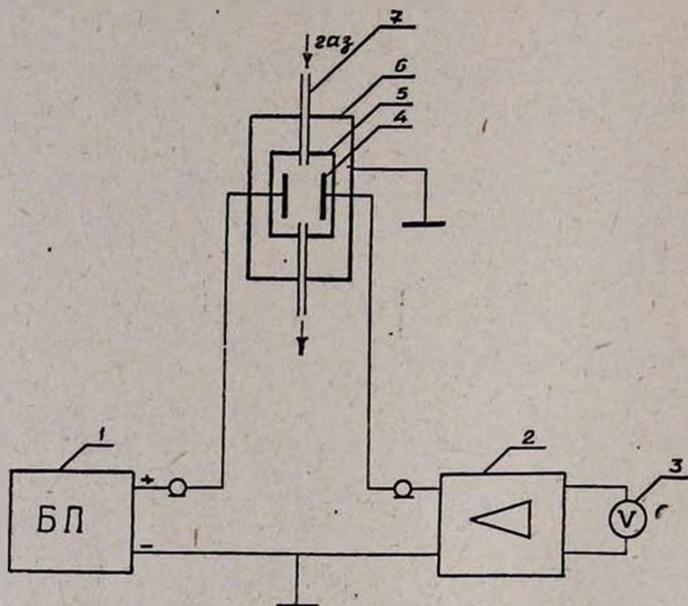


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения электропроводности газов.

Изучались предварительно осушенные газы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ , а также  $\text{NO}_2$ , полученная в лаборатории химическим путем.

Газы пропускались через установку и производилась оценка электропроводности среды путем измерения тока. Измерялись электропроводность каждого газа в отдельности, электропроводность паров воды (влажного воздуха), а также электропроводность каждого из газов в смеси с парами воды. Смесь газов с парами воды получалась путем пропускания газов через барботер, заполненный водой, либо смешением потоков с влажным воздухом.

Все измерения проводились в установившемся газовом потоке и стационарном режиме вольт-амперных характеристик. Чувствительность измерений по силе тока составляла  $10^{-13} \text{ А}$ . Напряжение в отдельных опытах менялось в пределах от 0 до  $600 \text{ В}$ .

Во всех изученных случаях электропроводность газов, паров воды и воздуха в отдельности были значительно ниже, чем электропроводность смеси.

При пропускании воздуха через установку в диапазоне от 0 до 600 В не удалось регистрировать фиксируемые приборами токи. В случае влажного воздуха токи находятся на грани чувствительности измерений, поэтому вольт-амперные характеристики изучить не удалось.

В смеси газов с парами воды при тех же напряжениях фиксируются токи силой от  $10^{-13}$  до  $8 \cdot 10^{-6}$  А.

### Определение электропроводности углекислого газа ( $\text{CO}_2$ )

Из баллона углекислый газ со скоростью 100 мл/мин пропускался через ловушку с концентрированной серной кислотой. Высушенный газ поступал в систему. При повышении напряжения от 0 до 400 В при усилении  $K=10^{13}$  ток не фиксируется.

Если же  $\text{CO}_2$  пропускать с той же скоростью через воду, то при напряжении выше 200 В наблюдается прохождение тока силой  $10^{-13}$  А и выше. Данные вольт-амперной характеристики приводятся в табл. 1 и на рис. 2 (кр. 1).

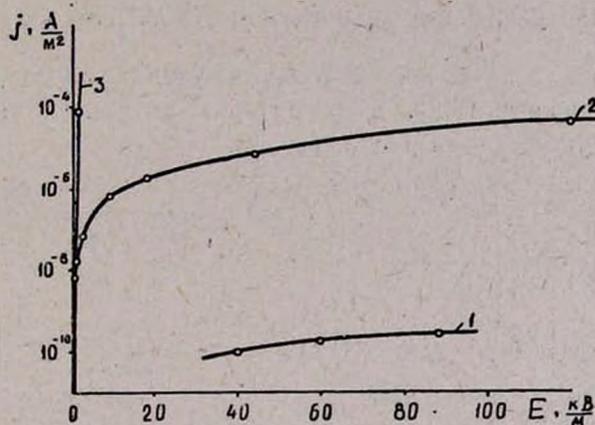


Рис. 2. Зависимость плотности тока ( $J$ ) от напряженности ( $E$ ) в присутствии паров воды: 1 — углекислого газа, 2 — аммиака, 3 — смеси углекислого газа и аммиака.

### Определение электропроводности аммиака

Газообразный аммиак из баллона вводился в систему со скоростью 100 мл/мин и измерялась электропроводность. Данные вольт-амперной характеристики приводятся в табл. 2 и на рис. 2 (кр. 2).

Таблица 1

Напряженность электрического поля, $E$ , кВ/м	Плотность тока, $J$ , А/м <sup>2</sup>
40	$10^{-10}$
60	$2,4 \cdot 10^{-10}$
88	$4 \cdot 10^{-10}$

Таблица 2

$E$ , кВ/м	$J$ , А/м <sup>2</sup>
0,8	$8 \cdot 10^{-9}$
1,2	$2 \cdot 10^{-8}$
2,4	$8 \cdot 10^{-8}$
9	$8 \cdot 10^{-7}$
18	$2 \cdot 10^{-6}$
44	$8 \cdot 10^{-6}$
120	$6 \cdot 10^{-5}$

При пропускании аммиака через насыщенный аммиаком водный раствор проводимость увеличивается вдвое.

#### Электропроводность системы аммиак—углекислый газ

Проводимость системы, состоящей из аммиака и углекислого газа, измерить не удалось, т. к. электроды моментально покрываются карбонатом аммония и проводимость сильно ухудшается.

#### Электропроводность системы аммиак—углекислый газ—вода

Равные объемы аммиака и углекислого газа (пропущенного через воду) вводили в систему для измерения электропроводности. При напряженности поля 1,2 кВ/м плотность тока достигала  $8 \cdot 10^{-5}$  А/м<sup>2</sup>, затем падала вследствие осаждения на электродах карбоната аммония. Полученные данные представлены на рис. 2 (кр. 3).

#### Определение электропроводности оксидов азота

Оксиды азота (в основном NO<sub>2</sub>) получали взаимодействием 55% HNO<sub>3</sub> со стружками меди. Данные вольт-амперной характеристики приводятся в табл. 3 и на рис. 3. (кр. 1).

Таблица 3

<i>E</i> , кВ/м	<i>J</i> , А/м <sup>2</sup>
0,6	$8 \cdot 10^{-9}$
1,4	$2 \cdot 10^{-8}$
8	$8 \cdot 10^{-8}$
48	$8 \cdot 10^{-7}$

Таблица 4

<i>E</i> , кВ/м	<i>J</i> , А/м <sup>2</sup>
1	$8 \cdot 10^{-7}$
3	$2 \cdot 10^{-6}$
12	$8 \cdot 10^{-6}$
80	$8 \cdot 10^{-5}$

При введении в систему воздуха проводимость возрастает на порядок. Проводимость еще больше возрастает при введении в систему воздуха, насыщенного парами воды. Полученные данные отражены в табл. 4 и на рис. 3 (кр. 2).

#### Определение электропроводности хлористого водорода

Хлористый водород был получен воздействием на твердый NaCl концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Измерение электропроводности при усилении  $K=10^{13}$  показало отсутствие тока.

При добавлении к HCl влажного воздуха наблюдалось появление проводимости, достигающей больших значений. Данные приводятся в табл. 5 и на рис. 4 (кр. 1).

#### Определение электропроводности смеси NH<sub>3</sub> и HCl

В систему вводились одновременно NH<sub>3</sub> (продуванием воздуха через 25% водный раствор NH<sub>3</sub>) и HCl (продуванием воздуха через 36% водный раствор HCl). При напряженности 0,8 кВ/м проводимость си-

стемы резко повышается до  $2 \cdot 10^{-3}$  А/м<sup>2</sup>. Однако со временем наблюдается постепенное уменьшение проводимости вследствие выделения на электродах хлорида аммония. Полученные данные представлены на рис. 4 (кр. 2).

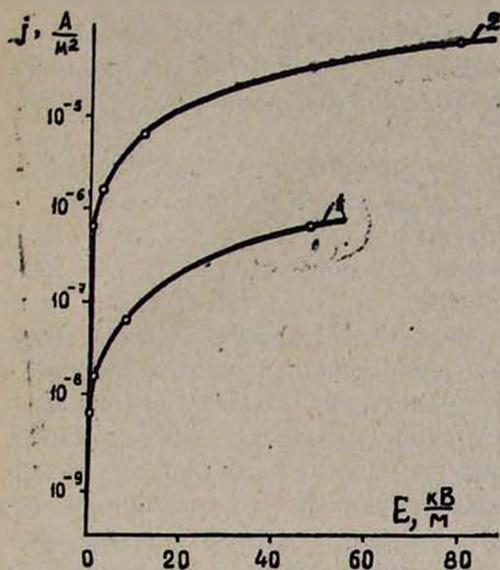


Рис. 3. Зависимость плотности тока от напряженности в случае оксида азота (IV): 1 — при малой концентрации паров воды, 2 — при насыщении парами воды.

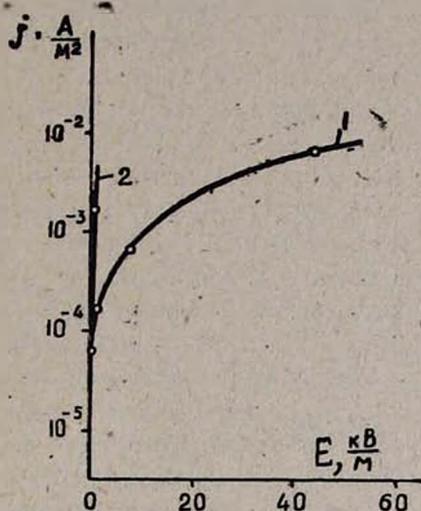


Рис. 4. Зависимость плотности тока от напряженности в присутствии паров воды: 1 — хлористого водорода, 2 — смеси аммиака и хлористого водорода.

### Определение электропроводности SO<sub>2</sub> газа

При измерении электропроводности SO<sub>2</sub> использовались электроды из нержавеющей стали, покрытые хромом. Замена электродов в этом случае вызвана каталитическим окислением платиной SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>. Это обстоятельство мешало получению стабильных данных.

Таблица 5

$E, \text{кВ/м}$	$J, \text{А/м}^2$
0,4	$8 \cdot 10^{-5}$
1,4	$2 \cdot 10^{-4}$
8	$8 \cdot 10^{-4}$
44	$8 \cdot 10^{-3}$

Таблица 6

$E, \text{кВ/м}$	$J, \text{А/м}^2$
0,4	$8 \cdot 10^{-9}$
1,6	$8 \cdot 10^{-8}$
6,4	$2 \cdot 10^{-7}$
24	$8 \cdot 10^{-7}$
80	$8 \cdot 10^{-6}$

Таблица 7

$E, \text{кВ/м}$	$J, \text{А/м}^2$
0,4	$8 \cdot 10^{-9}$
2	$8 \cdot 10^{-8}$
7,2	$2 \cdot 10^{-7}$
24	$8 \cdot 10^{-7}$
80	$8 \cdot 10^{-6}$

Как показывают опыты, в сухом виде SO<sub>2</sub> не проводит тока. Проводимость появляется при пропускании SO<sub>2</sub> через воду. Результаты измерений приведены в табл. 6.

Аналогичные результаты получены при пропускании через насыщенный водный раствор SO<sub>2</sub> воздуха с той же скоростью с введением

газовой струи в систему для измерения электропроводности. Данные приведены в табл. 7.

Таким образом, изучение электропроводности газов показывает, что в условиях проведенных экспериментов сухие газы практически не имеют электропроводности, в то время как в увлажненном состоянии их электропроводность резко возрастает, достигая  $10^{-2}$  А/м<sup>2</sup>.

Сильное повышение электропроводности среды в этом случае можно объяснить электролитической диссоциацией изученных соединений в присутствии паров воды.

Как было отмечено, измерения показывают, что электропроводность системы при больших концентрациях электролитов в газовой фазе в основном зависит от концентрации паров воды.

Обнаружен эффект усиления электропроводности при использовании смеси аммиака с летучими кислотами или кислотными оксидами в присутствии паров воды. Так, электропроводность смесей NH<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub> в присутствии паров воды на 6—7 порядков больше, чем электропроводность CO<sub>2</sub>, и на 3—4 порядка больше электропроводности аммиака.

Совокупность полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что электролитическая диссоциация в газах может протекать следующим образом. Кислотные оксиды, ассоциируясь и соединяясь с молекулами воды, находящимися в газовой фазе, образуют соответствующие кислоты. Молекулы кислот взаимодействуют с молекулами воды (диполь-дипольное взаимодействие), что приводит к увеличению поляризации их молекул.

Столкновение таких комплексов с частицами, имеющими большую энергию, может привести к расщеплению комплекса с образованием катиона H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и аниона кислотного остатка R<sup>-</sup>.

При малых концентрациях молекул воды в газе может происходить более эффективная рекомбинация образовавшихся ионов. В газах коэффициент рекомбинации равен  $1,6 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>/с и поэтому общее количество ионов в газовой фазе может быть небольшим. При относительно большой концентрации молекул воды и низкой температуре будет усиливаться процесс гидратации ионов (ион-дипольное взаимодействие), что приведет к образованию устойчивых комплексных аэроионов.

При рассмотрении устойчивости комплексного иона следует обратить внимание также на следующее обстоятельство. Известно, что сильные электролиты в водной среде диссоциируют полностью. В сильных электролитах, например, в 30% растворе соляной кислоты или в 45% растворе азотной кислоты, на гидратацию каждого иона приходится в среднем две молекулы воды. Каждый ион, окруженный двумя молекулами воды, переходит в устойчивое состояние, и между ними рекомбинации почти не происходит. Так как ион-дипольное взаимодействие более сильно, чем диполь-дипольное, то в насыщенных влажных газах молекулы воды скорее соединяются с ионами, чем между собой. Следовательно, в насыщенных влажных газах ионы будут находиться в гидратированном состоянии. Из литературы [3] известно, что для 5% комплексного аэроиона H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> n=2, для 65% n=3 и для 21% n=4.

Как уже было отмечено, в водных растворах сильных электролитов  $n=2$ .

Из сравнения приведенных данных вытекает, что между гидратированными комплексными аэроионами рекомбинация также происходит слабо.

Результаты исследований могут найти применение в различных областях науки, техники, промышленности и, в частности, для понимания и управления атмосферной химией и атмосферными явлениями.

## ԳԱԶ ՅԱԶՈՒՄ ԶՐԱՅԻՆ ԳՈՒՈՐԴԻՆՆԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԻԿ ԴԻՍՈՑԻԱՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹԸ

Գ. Գ. ՄԽԻՏԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են հետևյալ գազերի՝  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HCl}$  էլեկտրահաղորդականությունը ջրային գոլորշիների բացակայության և առկայության պայմաններում: Փորձով հաստատվել է, որ նշված գազերի էլեկտրահաղորդականությունը, բացառությամբ ամոնիակի, ջրային գոլորշիների բացակայության դեպքում հավասար է զրոյի, իսկ ջրային գոլորշիների առկայությամբ ունի բավական բարձր արժեք:

Արված է եզրակացություն այն մասին, որ էլեկտրահաղորդականության մեծացումն արդյունք է գազ ֆազում նշված գազերի և ջրային գոլորշիների փոխազդեցության ժամանակ էլեկտրոլիտիկ դիսոցման: Ստացված արդյունքները կարող են նպաստել մթնոլորտային երևույթները բացատրելուն:

## THE PHENOMENON OF ELECTROLYTIC DISSOCIATION IN THE GAS PHASE IN PRESENCE OF WATER VAPOURS

P. P. MKHITARIAN

The electroconductivities of  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  and  $\text{HCl}$  gases have been studied in presence and absence of water vapours. It has been shown that the electroconductivity of a mixture of gas with water vapours is by many orders higher than that of the separate components. The electroconductivity of the gases besides ammonia, is practically zero, in the absence of water vapours. On the basis of these data a conclusion has been made that the rise in the electroconductivity is the result of an electrolytic dissociation in the gas phase due to the interaction of the gas with water vapours. The results obtained maybe of use in the explanation of certain problems concerning atmosphere chemistry.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Энгель А. — Ионизированные газы. М., Физматгиз, 1959, с. 61.
2. Мхитарян П. П. — Изв. АН АрмССР. Науки о Земле, 1978, т. 31, ч 2, с. 69.
3. Смирнов В. В. — Вопросы атмосферного электричества. М., Гидрометеоиздат, 1980, с. 3.