ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
Том 91 ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА 1956 г.

О СВЯЗИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ С ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

А. А. ВОРОБЬЕВ и А. Ф. КАЛГАНОВ

Электрический пробой диэлектриков происходит за счет энергии электрического поля. Представляет интерес изучить зависимость энергии, затрачиваемой на пробой, от химического состава диэлектрика. Для твердых диэлектриков обнаружено совпадение энергии, теряемой при пробое, с энергией решетки, отнесенной к разрушенному объему [1], что указывает на связь энергии, затрачиваемой полем при пробое, с электрической прочностью.

Электрическая прочность газообразных и жидких диэлектриков также связана с их энергетическими характеристиками. Об этом свидетельствуют проводимые ниже сопоставления электрической прочности газов и жидкостей с их физико-химическими свойствами.

Газы

Электрический пробой газообразных диэлектриков объясняется теорией ударной ионизации. Рассматривая ионизационный процесс в газе, естественно было бы ожидать увеличение электрической прочности газов с возрастанием потенциала ионизации и энергии связей атомов в молекуле. Сопоставление потенциала ионизации и энергии диссоциации молекул с электрической прочностью соответствующих газов, имеющих одинаковое количество атомов в молекуле, не обнаружило такой зависимости [2, 3]. Было показано, что для газов, молекулы которых имеют одинаковое число атомов, электрическая прочность в среднем пропорциональна молекулярному весу [3]. Г. М. Коваленко [2] получил возрастающую зависимость напряжения некоторых двухатомных газов с увеличением критической температуры и расстояния между ядрами атомов в молекуле и с уменьшением длины свободного пробега электрона в газе. В. М. Гохберг и Э. Я. Зандберг [4] получили для исследованных ими групп газов возрастающую зависимость электрической прочности от рефракции.

Для более полного выяснения связи электрической прочности газов с их физико-химическими свойствами мы сопоставили электрическую прочность шести групп газов (H_2, O_2, N_2, Cl_2, Br_2, J_2; HCl, HBr, HJ; CH_3OH, C_2H_5OH; CH_3Cl, CH_3Br, CH_3J; C_2H_5Cl, C_2H_5Br, C_2H_5J; C_5H_{12}, C_6H_{14}) [2—6] со следующими их характеристиками: молекулярным весом M, плотностью ρ, термодинамическим (изобарным) потенциалом ΔZ, дипольным моментом μ, средней поляризуемостью α, энергией диссоциации молекул D, ионизационным потенциалом U_i, обратной величиной расстояния между ядрами атомов в молекуле $\frac{1}{r}$, диаметром молекул d, молярной рефракцией P, критической температурой $T_{кр}$, коэффициентами уравнения Ван-дер-Ваальса a и b, молярной теплоемкостью C_p, температурами плавления $T_{пл}$ и кипе-

Таблица 1

Газ	$\frac{E}{E_{возд.}}$	M	$\rho : 10^3$ $г/см^3$	ΔZ°_{298} $\frac{ккал}{моль}$	D $\frac{ккал}{моль}$	Ui $эв$	$\mu \cdot 10^{18}$ $дин^{1/2}\ см^2$	$\frac{1}{r} \cdot 10^{-8}$ $см^{-1}$	$d \cdot 10^8$ $см$	$\alpha \cdot 10^{25}$ $см^3$	P $см^3$	$T_к$ $°K$	Коэффициенты уравнения Ван-дер-Ваальса [1]		Молярная теплоёмкость		Плавление		Испарение	
													$a \cdot 10^4$	$b \cdot 10^5$	при t°C	C_p $\frac{ккал}{моль}$	$T_{пл.}$ °C	$Q_{пл.}$ $\frac{ккал}{моль}$	$T_{кип.}$ °C	$Q_{исп.}$ $\frac{ккал}{моль}$
H_2	0,54	2,016	0,0899	0	103,2	17,0	0	1,33	3,24	7,9	2,05	33,18	4,87	118,8[1]	25	6,9	−259,2	0,028	−252,8	0,225
O_2	0,9	32,0	1,429	0	117,2	15,5	0	0,83	3,5	16,0	3,96	154,3	27,1	142,1	25	6,998	−218,4	0,106	−183,0	1,63
N_2	1,05	28,02	1,250	0	225,1	16	0	0,91	3,8	17,6	4,39	126,0	27,7	174,7	25	6,95	−210,0	0,17	−195,8	1,32
Cl_2	1,78	70,91	3,220	0	57,08	13,2	0	0,51	—	46,1	—	417,1	129,4	251,0	25	8,08	−102,0	1,53	− 34,1	4,878
Br_2	1,98	159,8	5,870	0	45,44	12,8	0	0,44	—	67,0	—	575,1	—	—	25	8,5	− 7,3	2,58	58,8	7,42
J_2	3,	253,8	—	0	33,55	10,2	0	0,38	—	125,7	—	826,1	—	—	25	13,07	114,0	3,71	183,0	1 ,39
HCl	1,57	36,46	1,268	−22,77	102,1	13,8	1,03	0,78	3,89	26,3	7,8	325,4	73,1	182,2	25	6,95	−112,0	0,476	− 83,7	3,8
HBr	2,32	80,92	2,819	−12,72	87,4	13,2	0,79	0,70	4,17	36,	9,1	364,2	88,7	197,8	0	6,64	− 88,5	0,575	− 67,0	4,21
HJ	3,3	127,9	4,478	0,33	71,6	12,8	0,38	0,63	4,5	54,8	13,9	423,9	—	—	21—100	7,04	− 50,8	0,686	− 35,0	4,73
CH_3OH	1,3	32,04	1,426	38,69	—	—	1,68	—	—	32,3	8,1	513,1	189,8	299,2	—	—	− 97,8	0,757	64,7	9,19
C_2H_5OH	1,51	46,07	2,043	−40,8	—	—	1,68	—	—	55,0	14,2	516,2	239,5	375,3	100	20,11	− 112,0	1,105	78,4	10,33
CH_3Cl	0,91	50,49	—	−14	—	—	1,86	—	—	45,6	13,6	416,3	148,9	289,4	0	9,3	− 97,7	—	− 24	4,89
CH_3Br	1,18	94,95	—	− 6,2	—	—	1,78	—	—	55,5	15,4	467,2	—	—	—	—	− 93	—	4,5	—
CH_3J	2,90	141,95	—	5,3	—	—	1,59	—	—	—	20,2	528,2	—	—	—	—	− 64,4	—	42,4	—
C_2H_5Cl	1,23	64,52	—	—	—	—	1,98	—	—	64,0	19,3	460,4	217,4	386,2	4	26,6	−138,7	—	12,2	5,95
C_2H_5Br	1,81	108,98	—	—	—	—	1,99	—	—	—	21,5	503,9	—	—	25	21,0	−119,0	1,4	38,4	6,59
C_2H_5J	2,95	155,98	—	—	—	—	1,87	—	—	—	25,7	—	—	—	30	—	−108,5	—	72,3	7,66
C_5H_{12}	1,65	72,14	3,457	−1,96	—	—	0	—	—	—	34,14	470,3	378,8	651,0	250	23,61	−131,5	2, 0	36,2	6,19
C_6H_{13}	2,09	86,17	—	0,05	—	—	0	—	—	—	40,13	507,8	492,8	785,0	250	27,71	− 94,3	3,01	69,0	7,71

[1]) Константы a и b вычислены для объема, занимаемого $\frac{1}{22416}$ *моля* при давлении 1 *атм* и 0 °C.

ния $T_{кип}$, теплотами плавления $Q_{пл}$ и испарения $Q_{исп}$ соответственно твердой и жидкой фазы (табл. 1).

На рис. 1 графически изображена связь электрической прочности одной из групп газов (HCl, HBr, HJ) с некоторыми из указанных выше характеристик. Как видно из графика, большему значению характеристик, определяющих межмолекулярные силы связи в газе (плотность, поляризуемость и др.), соответствует и большее значение электрической прочности газа. Наоборот, большему значению характеристик, определяющих внутримолекулярные силы связи (термодинамический потенциал, энергия диссоциации и др.) соответствует меньшее значение электрической прочности газа. При этом надо иметь в виду, что чем более отрицательна величина термодинамического потенциала ΔZ, тем более устойчиво химическое соединение.

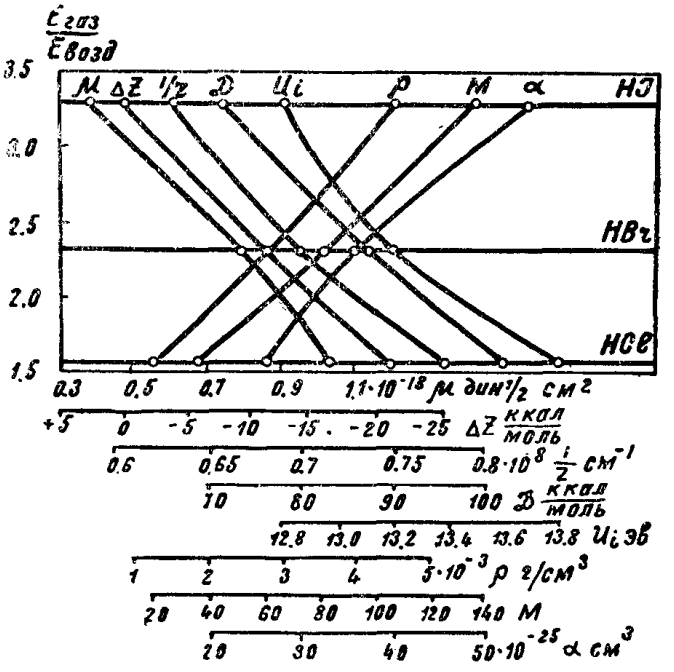

Рис. 1. Зависимость электрической прочности газов HCl, HBr и HJ от дипольного момента μ, термодинамического потенциала ΔZ, энергии диссоциации молекул D, потенциала ионизации Ui, плотности ρ, молекулярного веса M, обратной величины расстояния между ядрами атомов в молекуле 1/r, электронной поляризуемости α.

Для всех других групп газов обнаружены аналогичные соотношения между электрической прочностью газов и их межмолекулярными и внутримолекулярными характеристиками.

Полученные результаты дают основания считать, что электрический пробой газов связан с преодолением межмолекулярных сил связей в газе.

Представляет интерес, оценить соотношение между электрической прочностью и энергией межмолекулярного (Ван-дер-Ваальсова) взаимодействия для какого-либо одного газа. Мы выбрали углекислый газ CO_2, для которого известна зависимость электрической прочности от плотности в широком диапазоне плотностей [7].

На рис. 2 приведены зависимости электрической прочности E и корня квадратного из энергии межмолекулярного взаимодействия $\sqrt{W}$ от плотности ρ для CO_2.

Как видно из рис. 2, при не очень больших плотностях газа зависимости $E_{пр}=f_1(\rho)$ и $\sqrt{W}=f_2(\rho)$ идут параллельно. При плотностях, в десятки раз превышающих плотности CO_2 при нормальных условиях, $E_{пр}$ увеличивается медленнее, чем $\sqrt{W}$, и кривые расходятся. Необходимо учесть следующие обстоятельства: энергия W подсчитывалась нами по формуле $W=C\rho^2$, где C—постоянная величина, включающая в себя коэффициенты Ван-дер-Ваальса a и b, считающиеся также постоянными. На самом же деле коэффициенты a и b уменьшаются с увеличением плотности газа. Кроме того, формула $W=C\rho^2$ учитывает только притяжение молекул, а при больших плотностях (давлениях) начинают сказываться силы отталкивания, уменьшающие суммарную энергию взаимодействия. Наконец, при больших плотностях возможна ассоциация молекул газа. Все это должно уменьшать рост энергии межмолекулярного взаимодействия в газе с увеличением его плотности.

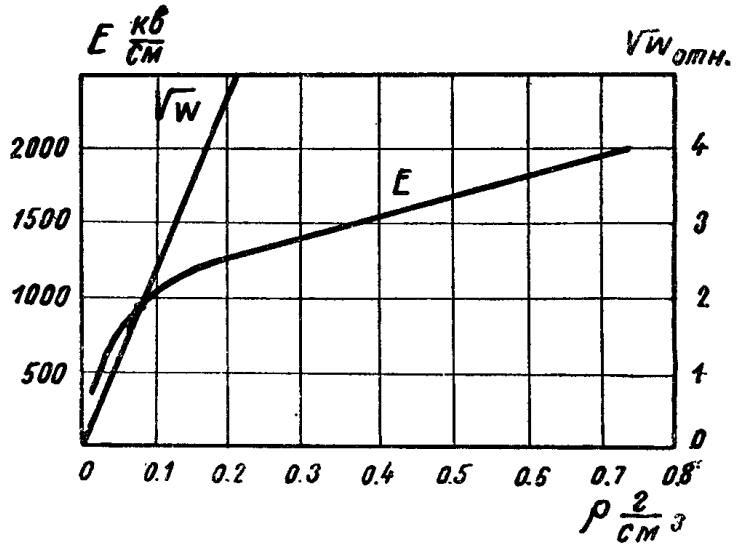

Рис. 2. 1. Зависимость электрической прочности CO_2 от плотности. Расстояние между шаровыми электродами диаметром 6,35 *мм* равнялось 0,19 *мм*. 2. Энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия в зависимости от плотности по формуле $\sqrt{W}=\sqrt{C\rho}$ в относительных единицах

Связь между энергией межмолекулярного взаимодействия и электрической прочностью обнаруживается также в том, что при переходе CO_2 из газообразного в жидкое состояние, при одинаковой плотности обеих фаз, электрическая прочность не изменяется [7]. Не обнаружено изменения электрической прочности и при изменении температуры газообразного CO_2 в интервале от 25 до 55°С и жидкого CO_2—от 25 до 35°С при неизменной плотности. Наоборот, изменение температуры свободного газа вызывает изменение его плотности и электрической прочности [8]. Таким образом, как для одного газа, так и для отдельных групп газов одинаковой химической структуры большему значению энергии межмолекулярного взаимодействия соответствует большее значение электрической прочности.

Жидкие диэлектрики

Единый механизм пробоя жидких диэлектриков отсутствует. Закономерной связи между электрической прочностью и физико-химической природой жидкого диэлектрика также пока не установлено. Электрическая прочность жидких диэлектриков технической очистки составляет

несколько сот *кв/см* [9]. Это объясняется тем, что пробой технических жидких диэлектриков определяется не столько их химической природой, сколько вторичными явлениями, сопровождающими пробой.

В последнее время получены более высокие (>1 *мгв/см*) значения измеренной электрической прочности, приближающиеся к электрической прочности твердых диэлектриков [10, 11]. Кроу и др. [11] получили линейную зависимость электрической прочности гомологического ряда алифатических углеводородов от плотности. Как видно, электрическая прочность указанных жидких углеводородов оказалась связанной с их физико-химической природой.

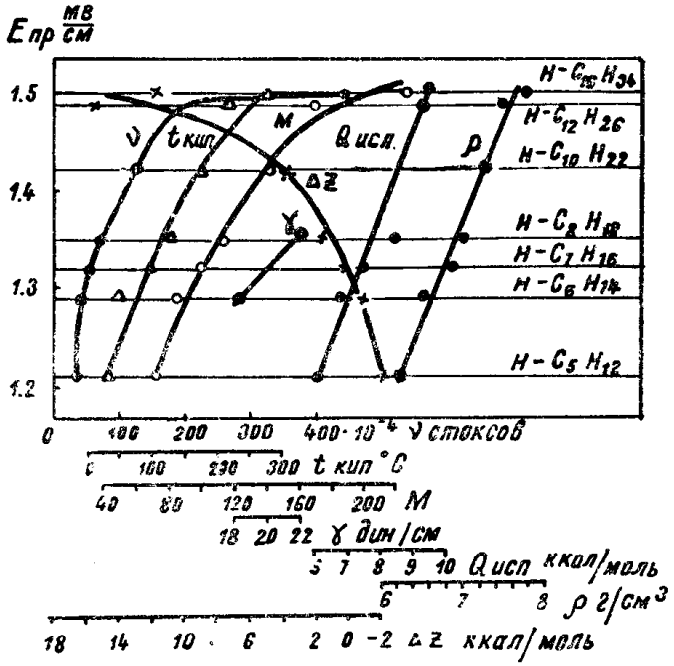

Рис. 3. Зависимость электрической прочности алифатических углеводородов от термодинамического потенциала ΔZ, вязкости ν, температуры кипения $T_{кип.}$, молекулярного веса M, теплоты испарения $Q_{исп.}$, плотности ρ и поверхностного натяжения γ.

Мы сопоставили электрическую прочность жидких углеводородов также с другими физико-химическими свойствами. На рис. 3 представлены зависимости электрической прочности от теплоты испарения $Q_{исп}$, температуры кипения $T_{кип}$, поверхностного натяжения γ, вязкости ν, молекулярного веса M и термодинамического потенциала ΔZ. Там же приведена и зависимость $E_{пр}$ от плотности ρ, как это получено Кроу и др. Как видно из рис. 3, с увеличением термодинамического потенциала ΔZ, характеризующего прочность химического соединения, электрическая прочность падает. С увеличением других характеристик электрическая прочность возрастает. Рост электрической прочности с увеличением этих характеристик, определяющих силы связи между молекулами газа, является, надо полагать, следствием того, что электрический пробой в жидких диэлектриках, так же как и в газах, связан с преодолением межмолекулярных сил.

Действительно, завершающим этапом электрического пробоя жидких диэлектриков является образование между этектродами канала, заполненного парами диэлектрика. Испарение жидкости, как известно, связано с разрывом межмолекулярных связей без разрушения молекул. Следует

ожидать поэтому увеличения электрической прочности жидких диэлектриков с повышением температуры кипения жидкости, теплоты испарения, поверхностного натяжения, плотности и др. величин, характеризующих межмолекулярные связи. Это и наблюдается по опытным данным (рис. 3).

Отметим, что снижение температуры кипения жидкости при уменьшении давления не должно влиять на электрическую прочность, так как при наличии огромных сил поверхностного натяжения изменение внешнего давления не изменит существенно сил связи между молекулами. Действительно, в работах [12, 13] показано, что для обезгаженных толуола и ксилола электрическая прочность не зависит от внешнего давления.

Можно думать, что в общем случае процесс пробоя жидкостей начинается с преодоления межмолекулярных связей, более слабых по сравнению с внутримолекулярными, а затем, с увеличением концентрации энергии в канале разряда, может происходить разрушение и внутримолекулярных связей.

Заключение

Анализ экспериментальных и теоретических данных по электрической прочности и физико-химическим свойствам газообразных и жидких диэлектриков указывает на наличие определенной связи между электрической прочностью и физико-химическими свойствами рассматриваемых диэлектриков.

Электрическая прочность больше у тех газов и жидкостей, которые характеризуются большими значениями физико-химических величин, определяющих межмолекулярные связи в газе и жидкости, в общем случае — энергией межмолекулярного взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев А. А. и Калганов А. Ф. Труды совещания по диэлектрикам в г. Томске, 1955.
2. Коваленко Г. М. ЖТФ, **10**, 1014, 1940.
3. Бонч-Бруевич А. М., Глинкина М. В. и Гохберг Б. М. ЖЭТФ, **10**, 171, 1940.
4. Гохберг Б. М. и Зандберг Э. Я. ЖТФ, **12**, 65, 1942.
5. Гохберг Б. М. и Зандберг Э. Я. ДАН СССР, 53, 515, 1946.
6. Бачинский А. И и др. Справочник по физике. Учпедгиз, стр. 164, 1951.
7. D. R. Young, J. Appl. Phys. **21**, 222, 1950.
8. Воробьев А. А. Техника высоких напряжений. Госэнергоиздат, стр. 129, 1945.
9. Волькенштейн Ф. Ф. Пробой жидких диэлектриков. ДНТИ, 1934.
10. W. D. Edwards, J. Chem. Phys. **20**, 753, 1952.
11. R. W. Crowe, J. K. Bragg, A. H. Sharbaugh, J. Appl. Phvs. **25**, 392, 1954.
12. Вальтер А. Ф. и Челюсткина О. В. ЖТФ, **6**, 1900, 1936.
13. Вальтер А. Ф. и Инге Л. Д. ЖТФ, **1**, 745, 1931.

Томский политехнический
институт