

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Математико-механический факультет
Кафедра Гидроаэромеханики

Романова Мария Сергеевна

**Определение равновесного состава
ионизованного газа в различных
физических условиях**

Выпускная квалификационная работа

Научный руководитель:
д. ф.-н., профессор Рыдалевская М. А.

Рецензент:
д. ф.-н., Кузнецов В. И.

Санкт-Петербург
2016

SAINT-PETERSBURG STATE UNIVERSITY
Mathematics & Mechanics Faculty
Chair of Hydroaeromechanics

Romanova Mariya

**Determination of ionized gas
equilibrium composition in different
physical conditions**

Scientific supervisor:
professor Maria Rydalevskaya.

Reviewer:
Victor Kuznetsov

Saint-Petersburg
2016

Оглавление

Введение	2
1 Термическая ионизация одноатомных газов и равновесные функции распределения	3
2 Равновесный состав термически ионизованного газа	6
3 Метод решения системы (2.12)	9
4 Равновесный состав газовой смеси с однократной ионизацией	11
5 Равновесный состав газовой смеси с однократной и двукратной ионизацией	20
6 Равновесный состав газовой смеси с многократной ионизацией	30
Заключение	37
Литература	40

Введение

Тема моей диссертационной работы: „Локально равновесные течения ионизованного газа“. Одним из этапов этой работы является определение равновесного состава ионизованных газов.

Задача об определении равновесного состава ионизованного газа входит в состав многих исследований по высоко-скоростной и высокотемпературной газодинамике, физике плазмы и верхней атмосферы. Существует большое число работ посвященных изучению равновесного состава ионизованных газов (см., например, некоторые статьи в энциклопедии [1] и приложение к ней [2], а также монографии [3] — [7] и приведенную в них литературу).

Такие задачи можно решать различными способами. Наиболее часто применяются два метода.

Один из них опирается на системы дифференциальных уравнений, описывающих изменение со временем концентраций атомов, ионов и электронов за счет столкновений этих частиц (см., например, [8]). Равновесные концентрации компонентов ионизованной смеси соответствуют решению таких систем, когда время стремится к бесконечности.

Второй способ, часто называемый термодинамическим, связан с решением систем алгебраических уравнений. Эти системы содержат условия сохранения массы и заряда, а также уравнения, обычно называемые соотношениями Саха. Такие соотношения можно считать некоторым аналогом уравнений закона действующих масс (УЗДМ) для процессов ионизации и нейтрализации (см., например, [11]). Так как нелинейные УЗДМ и содержащие их системы являются достаточно громоздкими, во многих работах на основе предварительных оценок проводилось „расщепление“ и упрощение таких систем. Среди работ этого направления можно выделить наиболее удачные [9] и [10], хотя и в них трудности, связанные с нелинейностью уравнений, не были преодолены.

Поэтому в настоящей работе используется метод, в основе которого лежит статистическое описание газовых систем. Этот подход позволяет избежать решения громоздких систем уравнений и значительно упростить решение поставленной задачи. Его краткое изложение приведено в [12].

В данной работе этот метод используется для описания равновесного состава пространственно-однородных одноатомных газов разных химических сортов.

§1. Термическая ионизация одноатомных газов и равновесные функции распределения

В работе рассматривается пространственно-однородный одноатомный сильно разреженный газ, состоящий из частиц одного химического элемента. Температура газа достаточно высока, поэтому его можно считать полностью диссоциированным, т.е. первоначально газ состоит только из атомов одного химического сорта A с номером N в периодической таблице химических элементов. При этом давление и плотность газа таковы, что смесь, полученную в результате его ионизации, можно считать идеальным газом.

С ростом температуры в газе начинаются процессы термической ионизации и нейтрализации частиц, поэтому при достаточно высокой температуре T в состав смеси кроме нейтральных атомов A могут входить также ионы с зарядами от $+1$ до $+N$ и свободные отрицательно заряженные электроны e . Пронумеруем сорта частиц индексом c таким образом, что индекс $c = 0$ будет соответствовать нейтральным атомам, $c = 1, 2, \dots, N$ — ионам с зарядом от $+1$ до $+N$, а $c = e$ — свободным электронам.

Любую частицу смеси A_c для $c = \overline{0, N}$ считаем состоящей из неделимого ядра A^* с зарядом $+N$ и оболочки из $N - c$ электронов, вращающихся вокруг ядра. Если начальная числовая плотность атомов газа в единице объема равна $n^{(0)}$, то в смеси будет насчитываться $n^{(0)}$ ядер A^* и $N \cdot n^{(0)}$ электронов e , входящих в состав атомов A_0 .

Процессы ионизации и нейтрализации в одноатомном газе можно схематически записать в виде:



Очевидно, что при любой температуре T общее число ядер A^* и электронов e (как свободных, так и входящих в состав частиц сортов $c = \overline{0, N - 1}$) в смеси будет постоянным.

При таком подходе к рассмотрению термически ионизованного газа мы можем говорить о выполнении для него не только законов сохранения энергии и импульса, но и добавить к ним два дополнительных соотношения: законы сохранения общего числа положительно заряженных ядер A^* и отрицательно заряженных электронов.

Для определения макропараметров газовой смеси необходимо знать сколько частиц каждого сорта находятся в смеси и в каком они микросостоянии. Микросостояние рассматриваемой системы будет известно, если задано положение, импульс и энергия каждой частицы составляющей газ. Однако, в связи с огромным числом частиц в газе, решить эту задачу возможно только используя методы статистической

физики (см., например, [13]).

Для описания равновесного состояния идеальной газовой системы можно использовать равновесные функции распределения, максимизирующие ее энтропию, предложенные в [14]:

$$f_{c,i}(\mathbf{p}_c) = \frac{s_{c,i}}{h^3} \exp \left(\sum_{\lambda=0}^{\Lambda} \gamma_{\lambda} \psi_{c,i}^{(\lambda)} \right), \quad (1.2)$$

где h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, индекс i соответствует набору квантовых чисел, определяющих внутреннюю энергию частицы $\varepsilon_{c,i}$, а $s_{c,i}$ — статистический вес, соответствующий этой энергии; $\psi_{c,i}^{(\lambda)}$ — аддитивные инварианты столкновений, γ_{λ} — коэффициенты, определяющиеся из условий нормировки:

$$\sum_{c,i} \int \psi_{c,i}^{(\lambda)} f_{c,i}(\mathbf{p}_c) d\mathbf{p}_c = \Psi_{\lambda}, \quad \lambda = \overline{0, \Lambda}. \quad (1.3)$$

где Ψ_{λ} — суммарные значения аддитивных инвариантов, в единице объема.

Как было отмечено выше для термически ионизованного одноатомного газа выполняются законы сохранения полной энергии и импульса, общего числа ядер A^* и электронов e .

В газовой смеси, полученной в результате термической ионизации, основной скалярный аддитивный инвариант системы $\psi_{ci}^{(0)}$, соответствующий закону сохранения энергии, имеет вид:

$$\psi_{c,i}^{(0)} = \frac{\mathbf{p}_c^2}{2m_c} + \varepsilon_{c,i} \quad (1.4)$$

где p_c и m_c — импульс и масса частицы сорта c .

Суммарная энергия системы e складывается из энергии поступательного движения частиц e_{tr} и их внутренней энергии e_{int} .

Свободные электроны и ядра атомов обладают только поступательной энергией. Для частиц сортов $c = \overline{0, N-1}$ необходимо учитывать внутреннюю составляющую энергии.

Внутренняя энергия e_{int} частиц сортов $c = \overline{0, N-1}$ равна сумме энергий электронов в оболочке частицы, движущихся по определенным орбитам вокруг ядра. Пронумеруем эти электроны индексом l в порядке приближения к ядру. Электроны могут вращаться по разным орбитам и следовательно находиться на разных энергетических уровнях i_l . Индекс i , соответствующий фиксированному уровню энергии частиц сорта c определяется набором квантовых чисел $i_{c+1}, i_{c+2}, \dots, i_N$. Тогда, если отсчитывать энергию каждого электрона в оболочке частицы A_{ci} от глубины соответствующей потенциальной ямы, внутренняя энергия частицы A_{ci} запишется в виде:

$$\varepsilon_{c,i} = \sum_{l=c+1}^N \left(\varepsilon_{i_l}^{(c)} - I_l^{(c)} \right), \quad i_l = \overline{0, i_l^*(c)}, \quad c = \overline{0, N-1} \quad (1.5)$$

где $I_l^{(c)}$ — потенциал ионизации (энергия необходимая для отрыва l -го электрона от оболочки), индекс $i_l = 0$ соответствует невозбужденному состоянию электрона, а $i_l^*(c) \approx I_l^{(c)}$ — наиболее высокому уровню его энергии.

Таким образом для частиц сортов $c = \overline{0, N-1}$ внутренняя энергия $\varepsilon_{c,i}$ задается выражением (1.5), а для свободных ядер и электронов равна 0.

В ионизованном газе кроме энергии сохраняется общее число ядер и электронов, поэтому существуют еще два дополнительных скалярных инварианта $\psi_{c,i}^{(1)}$ и $\psi_{c,i}^{(2)}$, где индекс 1 соответствует закону сохранения числа ядер, а индекс 2 — электронов. Для системы состоявшей первоначально из $n^{(0)}$ атомов они равны:

$$\psi_{0,i}^{(1)} = 1, \psi_{1,i}^{(1)} = 1, \dots, \psi_{N-1,i}^{(1)} = 1, \psi_N^{(1)} = 1, \psi_e^{(1)} = 0; \quad (1.6)$$

$$\psi_{0,i}^{(2)} = N, \psi_{1,i}^{(2)} = N-1, \dots, \psi_{N-1,i}^{(2)} = 1, \psi_N^{(2)} = 0, \psi_e^{(2)} = 1. \quad (1.7)$$

Теперь, принимая во внимание (1.4), (1.6) и (1.7) можем записать равновесные функции распределения (1.2) для термически ионизованного одноатомного газа:

$$f_{c,i}(\mathbf{p}_c) = \frac{s_{c,i}}{h^3} \exp \left(\gamma_0 \left(\frac{p_c^2}{2m_c} + \sum_{l=c+1}^N \left(\varepsilon_{i_l}^{(c)} - I_l^{(c)} \right) \right) + \gamma_1 + \gamma_2(N-c) \right), \quad (1.8)$$

для $c = \overline{0, N-1}$, $i = i_{c+1} \dots i_N$, $i_l = \overline{0, i_l^*(c)}$,

$$f_N(\mathbf{p}_N) = \frac{1}{h^3} \exp \left(\gamma_0 \frac{p_N^2}{2m_N} + \gamma_1 \right), \quad (1.9)$$

$$f_e(\mathbf{p}_e) = \frac{1}{h^3} \exp \left(\gamma_0 \frac{p_e^2}{2m_e} + \gamma_2 \right). \quad (1.10)$$

§2. Равновесный состав термически ионизованного газа

Для системы первоначально состоявшей из $n^{(0)}$ атомов одного химического сорта условия нормировки (1.3) примут вид:

$$\sum_{c,i} \int f_{ci}(\mathbf{p}_c) \left(\frac{p_c^2}{2m_c} + \varepsilon_{ci} \right) d\mathbf{p}_c = e, \quad (2.1)$$

$$\sum_{c,i} \psi_{c,i}^{(1)} \int f_{c,i}(\mathbf{p}_c) d\mathbf{p}_c = n^{(0)}, \quad (2.2)$$

$$\sum_{c,i} \psi_{c,i}^{(2)} \int f_{c,i}(\mathbf{p}_c) d\mathbf{p}_c = N n^{(0)}. \quad (2.3)$$

Чтобы вычислить равновесные концентрации частиц $n_{c,i}$ и общее число частиц сорта c в единице объема газа n_c , функции распределения (1.2) нужно проинтегрировать по пространству импульсов и просуммировать по уровням энергии:

$$n_c = \sum_{c,i} \int f_{c,i}(\mathbf{p}_{ci}) d\mathbf{p}_c. \quad (2.4)$$

Как известно, если поступательные степени свободы частиц газа, температура которого равна T , описываются квазиклассически, на каждую их них приходится энергия равная $kT/2$. Учитывая (1.2), (1.4) и обозначения (2.4), получим соотношение

$$-\frac{3}{2\gamma_0} n + \sum_{c,i} \varepsilon_{c,i} n_{c,i} = \frac{3}{2} nkT + e_{int}, \quad (2.5)$$

из которого легко заключить, что

$$\gamma_0 = -\frac{1}{kT}. \quad (2.6)$$

Тогда можем записать функции распределения в следующем виде:

$$f_{ci}(\mathbf{p}_c) = \frac{s_{ci}}{h^3} \exp \left(-\frac{p_c^2/2m_c + \sum_{l=c+1}^N \left(\varepsilon_{i_l}^{(c)} - I_l^{(c)} \right)}{kT} + \gamma_1 + \gamma_2(N-c) \right), \quad (2.7)$$

для $c = \overline{0, N-1}$, $i = i_{c+1} \dots i_N$, $i_l = \overline{0, i_l^*(c)}$,

$$f_N(\mathbf{p}_N) = \frac{1}{h^3} \exp \left(-\frac{p_N^2/2m_N}{kT} + \gamma_1 \right), \quad (2.8)$$

$$f_e(\mathbf{p}_e) = \frac{1}{h^3} \exp \left(-\frac{p_e^2/2m_e}{kT} + \gamma_2 \right). \quad (2.9)$$

Подставив функции распределения (2.7) — (2.9) в выражения (2.4) для равновесных концентраций, будем иметь:

$$n_c = \begin{cases} Z_c(T) \exp(\gamma_1 + \gamma_2(N - c)), & c = \overline{0, N-1}, \\ Z_N(T) \exp(\gamma_1), \\ Z_e(T) \exp(\gamma_2). \end{cases} \quad (2.10)$$

где $Z_c(T)$ — статистические суммы, которые задаются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} Z_c(T) &= \left(\frac{2\pi m_c kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \prod_{l=c+1}^N \left(\sum_{i_l} s_{i_l} \exp \frac{\varepsilon_{i_l}^{(c)} - I_l^{(c)}}{kT} \right), \quad c = \overline{0, N-1}, \\ Z_N(T) &= \left(\frac{2\pi m_N kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \\ Z_e(T) &= \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Чтобы вычислить статистические суммы $Z_c(T)$ по формулам (2.11) необходимо знать такие энергетические характеристики частиц как уровни электронной энергии $\varepsilon_{i_l}^{(c)}$ и значения потенциалов ионизации $I_l^{(c)}$. Их можно найти в различной справочной литературе и открытых базах данных, например [15].

Если заданы первоначальная числовая плотность $n^{(0)}$ и термодинамическая температура газа T , для определения равновесного состава газа остается только рассчитать значения коэффициентов γ_1 и γ_2 . Их можно определить подставив функции распределения (2.7) — (2.9) в условия нормировки (2.2) и (2.3).

Принимая во внимание обозначения (2.11), можем записать систему из 2х уравнений для определения γ_1 и γ_2 :

$$\begin{cases} \sum_{c=0}^N Z_c(T) \exp(\gamma_1 + \gamma_2(N - c)) = n^{(0)}, \\ \sum_{c=0}^{N-1} Z_c(T) \exp(\gamma_1 + \gamma_2(N - c)) (N - c) + Z_e(T) \exp(\gamma_2) = n^{(0)}N. \end{cases} \quad (2.12)$$

Мы выписали систему из двух уравнений с двумя неизвестными γ_1 и γ_2 . Далее для определения равновесных концентраций необходимо найти ее решение. Решать систему (2.12) можно различными способами.

В следующем разделе будет приведен один из возможных вариантов решения этой задачи.

Замечание 1 Как было отмечено во Введении, часто для определения равновесных концентраций частиц в ионизованном газе используют соотношения Саха — некоторый аналог УЗДМ:

$$\frac{(n_{c+1}/n^{(0)})(n_e/n^{(0)})}{n_c/n^{(0)}} = \frac{Z_{c+1}(T)Z_e(T)}{Z_c(T)n^{(0)}}, \quad c = \overline{0, N}. \quad (2.13)$$

Полученные выше выражения для равновесных концентраций (2.10) при любых значениях γ_1 и γ_2 автоматически удовлетворяют уравнениям (2.13).

Кроме того, несложно показать, что из уравнений (2.2), (2.3) и вида функций (2.10) следует выполнение законов сохранения массы и заряда.

§3. Метод решения системы (2.12)

Для упрощения записи дальнейших преобразований введем обозначения:

$$e^{\gamma_1} = x, \quad e^{\gamma_2} = y. \quad (3.1)$$

При этом равновесные распределения (2.10) примут вид:

$$n_c = \begin{cases} Z_c(T)xy^{N-c}, & c = \overline{0, N}, \\ Z_e(T)y. \end{cases} \quad (3.2)$$

С учетом новых обозначений перепишем систему (2.12):

$$\sum_{c=0}^N Z_c(T)xy^{N-c} = n^{(0)}, \quad (3.3)$$

$$\sum_{c=0}^{N-1} Z_c(T)xy^{N-c}(N-c) + Z_e(T)y = n^{(0)}N. \quad (3.4)$$

Тогда из уравнения (3.3) можем выразить x через y :

$$x = \frac{n^{(0)}}{\sum_{c=0}^N Z_c(T)y^{N-c}} = \frac{n^{(0)}}{\Phi(y, T)}. \quad (3.5)$$

Теперь, подставив (3.5) в (3.4), получим:

$$f(y, T) = n^{(0)}N, \quad (3.6)$$

где

$$f(y, T) = \frac{n^{(0)}}{\Phi(y, T)} \sum_{c=0}^N (N-c)Z_c(T)y^{N-c} + Z_e(T)y. \quad (3.7)$$

Таким образом нам удалось показать, что, если известны первоначальная числовая плотность $n^{(0)}$ и термодинамическая температура газа T , задача о определении равновесных концентраций компонентов смеси, полученной в результате термической ионизации одноатомного газа, сводится к решению одного уравнения относительно одной неизвестной y .

Можно показать, что $df/dy > 0$ для функции $f(y, T)$, заданной выражением (3.7). Поэтому уравнение (3.6) при любом фиксированном значении T имеет единственное положительное решение.

Это уравнение можно свести к алгебраическому уравнению степени $N + 1$:

$$Z_0 Z_e y^{N+1} + \sum_{c=1}^N (Z_c Z_e - n^{(0)}(c-1)Z_{c-1}) y^{N+1-c} - n^{(0)}N Z_N = 0. \quad (3.8)$$

В ионизованном водороде $N = 1$. Тогда уравнение (3.8) будет квадратным и решается аналитически.

В ионизованном гелии $N = 2$, уравнение (3.8) сводится к кубическому, что также позволяет найти аналитические формулы, определяющие зависимость равновесных концентраций от температуры и начальной плотности.

В общем случае, когда $N \geq 3$, для решения полученного уравнения можно воспользоваться численными методами решения, например, методом Ньютона.

Замечание 2 В ходе многочисленных экспериментов было показано, что в определенных диапазонах температур и давлений возможна только частичная ионизация газа, т.е. можно учитывать появление в смеси ионов с положительным зарядом не выше k , при этом $k < N$.

В этих условиях в системе будут сохраняться общее число ионов с зарядом $+k$ и электронов. Тогда при расчете внутренней энергии и статистических сумм частиц сортов $s = \overline{0, k-1}$ будет учитываться только энергия электронов с номерами $l = \overline{s+1, k}$, а ионы с зарядом $+k$ и электроны будут рассматриваться как неделимые частицы, обладающие только поступательной энергией.

Это позволяет понизить степень уравнения (3.6) до $k+1$ и, таким образом, значительно упростить решение уравнения (3.8) и последующий расчет равновесных концентраций (см. [12]).

В следующих разделах будет показан расчет равновесных концентраций для некоторых газовых систем, полученных при термической ионизации одноатомных газов.

§4. Равновесный состав газовой смеси с однократной ионизацией

Рассмотрим однократную термическую ионизацию одноатомного газа. Полученная смесь будет состоять из нейтральных атомов, ионов с зарядом $+1$ и электронов.

Для равновесных концентраций на основе формул (3.2) можем записать следующие выражения:

$$\begin{aligned} n_0 &= Z_0(T)xy, \\ n_1 &= Z_1(T)x, \\ n_e &= Z_e(T)y. \end{aligned} \tag{4.1}$$

где

$$\begin{aligned} Z_0(T) &= \left(\frac{2\pi m_0 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{i_l} s_{i_l} \exp \frac{\varepsilon_{i_l}^{(1)} - I_l^{(1)}}{kT}, \\ Z_1(T) &= \left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \\ Z_e(T) &= \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \end{aligned} \tag{4.2}$$

Уравнение (3.8) для определения неизвестной y примет вид:

$$Z_0 Z_e y^2 + Z_1 Z_e y - n^{(0)} Z_1 = 0, \tag{4.3}$$

Степень уравнения (4.3) равна 2, поэтому легко записать аналитическое выражение для x и y :

$$\begin{aligned} x &= \frac{1}{2} \frac{Z_e}{Z_0} \left(-1 + \sqrt{1 + 4 \frac{n^{(0)} Z_0}{Z_1 Z_e}} \right), \\ y &= \frac{1}{2} \frac{Z_1}{Z_0} \left(-1 + \sqrt{1 + 4 \frac{n^{(0)} Z_0}{Z_1 Z_e}} \right). \end{aligned} \tag{4.4}$$

Подставив (4.4) в (4.1), получим формулы для расчета равновесных концентраций частиц в однократно ионизованном газе:

$$\begin{aligned} n_0 &= \frac{1}{4} \frac{Z_e Z_1}{Z_0} \left(-1 + \sqrt{1 + 4 \frac{n^{(0)} Z_0}{Z_1 Z_e}} \right)^2, \\ n_1 = n_e &= \frac{1}{2} \frac{Z_e Z_1}{Z_0} \left(-1 + \sqrt{1 + 4 \frac{n^{(0)} Z_0}{Z_1 Z_e}} \right). \end{aligned} \tag{4.5}$$

Данные формулы можно применять для определения состава ионизованного газа, первоначально состоявшего из атомов химических элементов, содержащих в оболочке только 1 электрон. Таким элементом является водород.

Кроме того, как уже упоминалось в Замечании 2, формулы (4.5) можно использовать в ситуациях, когда допустимо ограничиться учетом только однократной ионизации газа.

Замечание 3 Мы исследуем ионизацию только одноатомных газов. Если в рассматриваемых условиях в газе осталось некоторое количество молекул, то процессы ионизации и нейтрализации (2.5) исследуются лишь в группе уже диссоциированных атомов. Такой подход возможен, так как объектом нашего исследования являются идеальные газы. При этом поведение каждой группы частиц можно изучать отдельно.

Для иллюстрации был проведен расчет равновесных концентраций компонентов ионизованного водорода и однократно ионизованных гелия и азота при различных значениях начальной плотности $n^{(0)}$ и температуры газа T .

На **Рис. 4.1 — 4.3** приведены графики зависимостей относительных равновесных концентраций $n_c/n^{(0)}$ для частично ионизованного **водорода**.

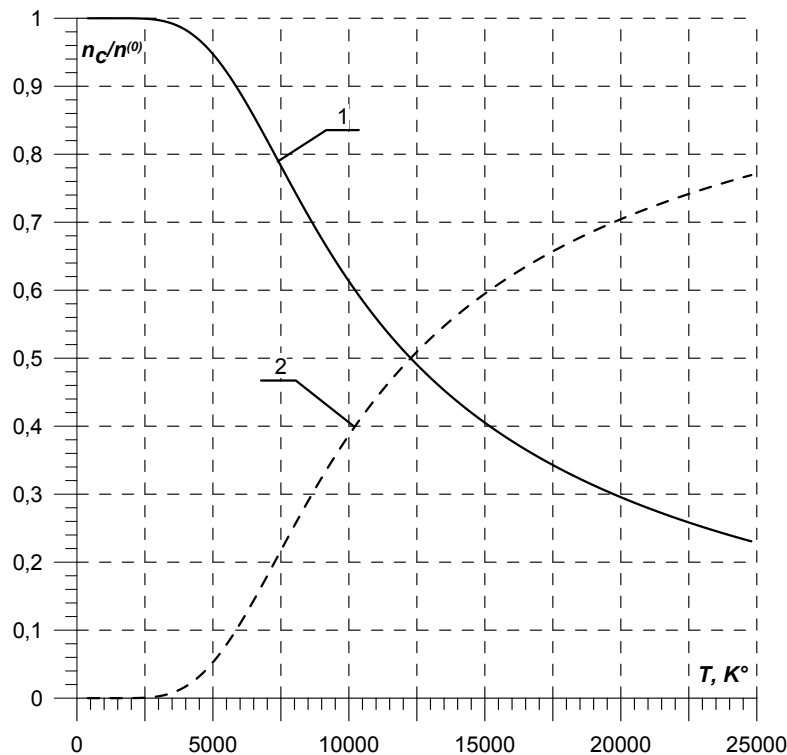


Рис. 4.1: Относительные концентрации частиц в ионизованном водороде

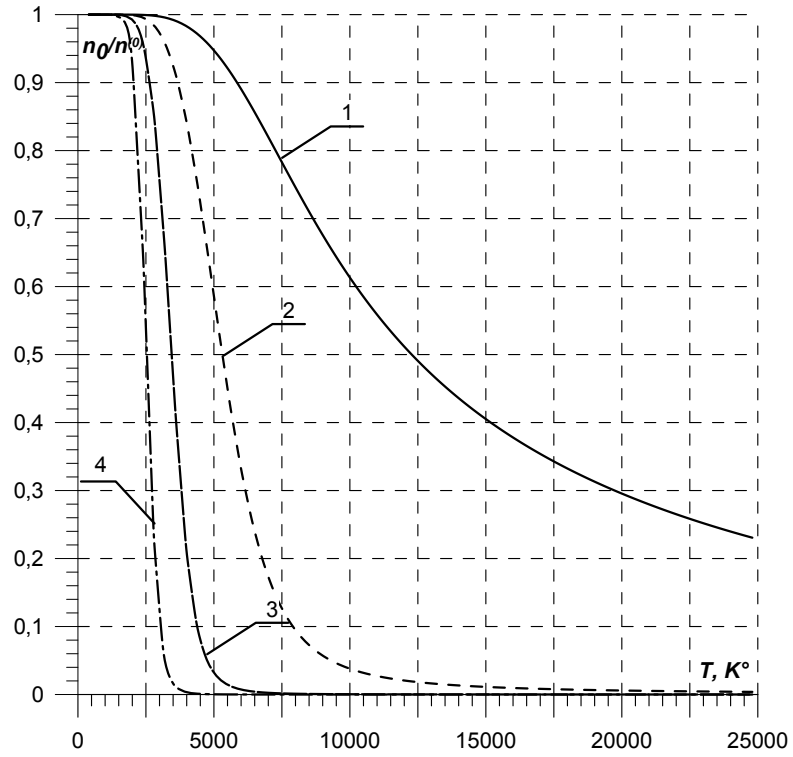


Рис. 4.2: Относительные концентрации атомов в ионизованном водороде

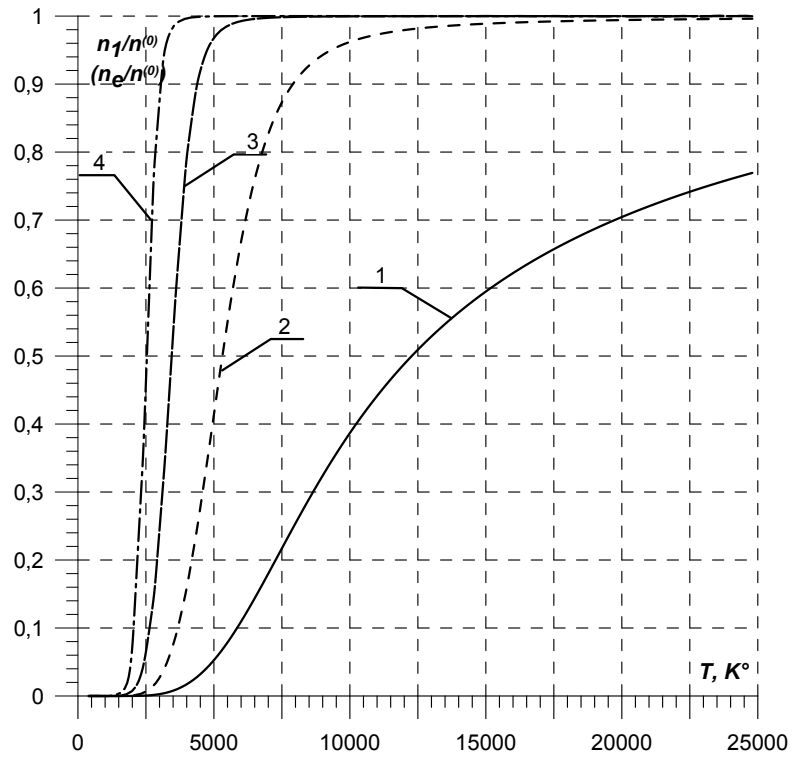


Рис. 4.3: Относительные концентрации ионов/электронов в ионизованном водороде

На Рис. 4.1 показаны зависимости относительных концентраций $n_c/n^{(0)}$ атомов и ионов (электронов) в газе с начальной плотностью $n^{(0)}$ равной числу Лошмидта $N_L = 2.6868 \cdot 10^{19}$. Кривая 1 на Рис. 4.1 соответствует относительной концентрации атомов $n_0/n^{(0)}$ в ионизованном водороде, кривая 2 — относительной концентрации $n_1/n^{(0)} = n_e/n^{(0)}$ ионов с зарядом +1 или электронов.

На Рис. 4.2 приведены относительные концентрации атомов $n_0/n^{(0)}$ при различных значениях начальной плотности. На Рис. 4.3 представлены относительные концентрации $n_1/n^{(0)} = n_e/n^{(0)}$ при различных значениях начальной плотности. Кривая 1 на Рис. 4.2 и 4.3 соответствует начальной плотности $n^{(0)} = N_L$, кривая 2 — начальной плотности $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-2}$, кривая 3 — $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-4}$, кривая 4 — $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-6}$.

Из Рис. 4.1 видно, что для газа с начальной плотностью $n^{(0)}$ равной числу Лошмидта N_L при температуре $T \approx 4000^\circ K$ в смеси появляются свободные ионы с зарядом +1 и электроны. С ростом температуры относительные концентрации этих частиц равномерно возрастают, стремясь к единице, а относительные концентрации атомов, соответственно, убывают до нуля.

Из графиков Рис. 4.2 и 4.3 можно заключить, что чем меньше начальная плотность газа, тем при более низкой температуре начинается ионизация: для водорода с начальной плотностью $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-2}$ свободные ионы с зарядом +1 появляются при нагревании примерно до $2500^\circ K$, для $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-4}$ — при $T \approx 2000^\circ K$, а для $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-6}$ — $T \approx 1600^\circ K$. Также видно, что чем более разрежен газ, тем при более низких температурах он полностью ионизируется.

Термическая ионизация одноатомного водорода возможна при достаточно низких температурах. В случаях когда газ сильно разрежен, температура начала ионизации заметно снижается, и полная ионизация газа осуществляется при более низких температурах, чем в газе с большей начальной плотностью.

Как уже было отмечено в Замечании 2, если известно, что в заданном диапазоне температур возможна только однократная ионизация, формулы (4.5) можно использовать для расчета равновесных концентраций компонентов смеси, полученной при термической ионизации химических элементов содержащих в оболочке больше чем 1 электрон.

В качестве примера был проведен расчет равновесных концентраций компонентов смеси полученной в результате однократной ионизации гелия и одноатомного азота.

На **Рис. 4.4 — 4.6** приведены графики зависимостей относительных равновесных концентраций $n_c/n^{(0)}$ для однократно ионизованного **гелия**.

На Рис. 4.4 показаны зависимости относительных концентраций $n_c/n^{(0)}$ атомов и ионов (электронов) в газе с начальной плотностью $n^{(0)}$ равной числу Лошмидта $N_L = 2.6868 \cdot 10^{19}$. Кривая 1 на Рис. 4.4 соответствует относительной концентрации атомов $n_0/n^{(0)}$ в ионизованном гелии, кривая 2 — относительной концентрации $n_1/n^{(0)} =$

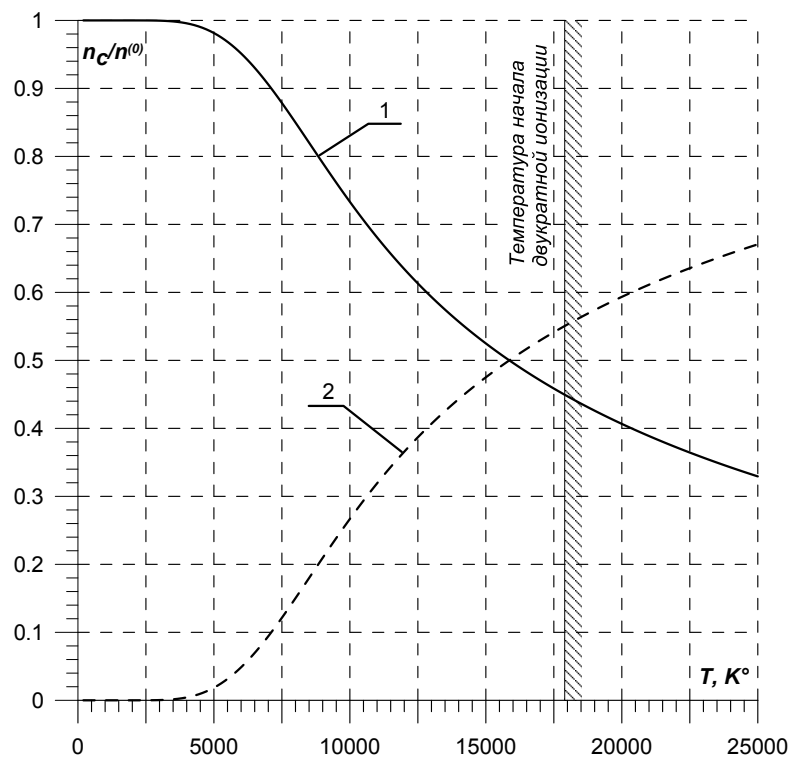


Рис. 4.4: Относительные концентрации частиц в однократно ионизованном гелии

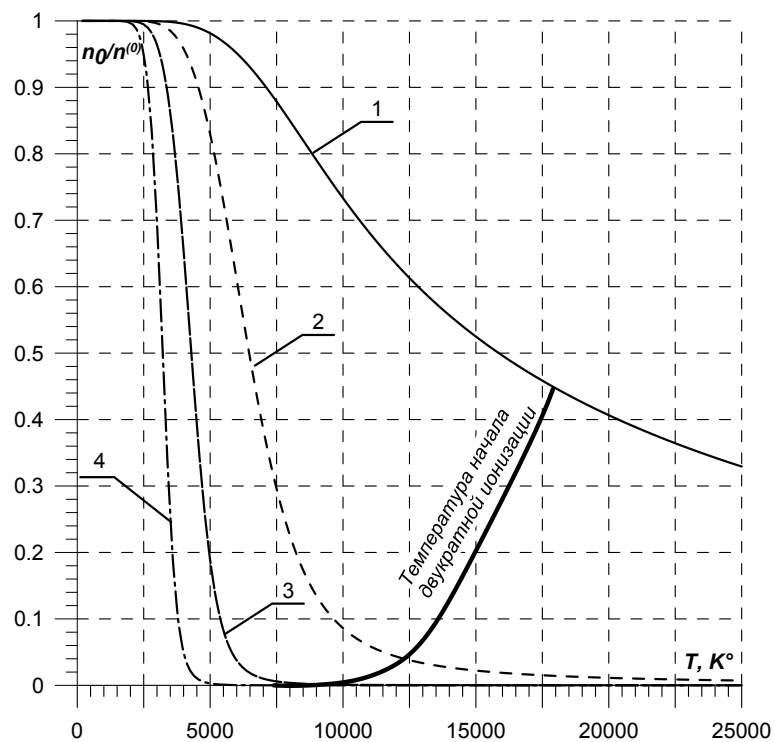


Рис. 4.5: Относительные концентрации атомов в однократно ионизованном гелии

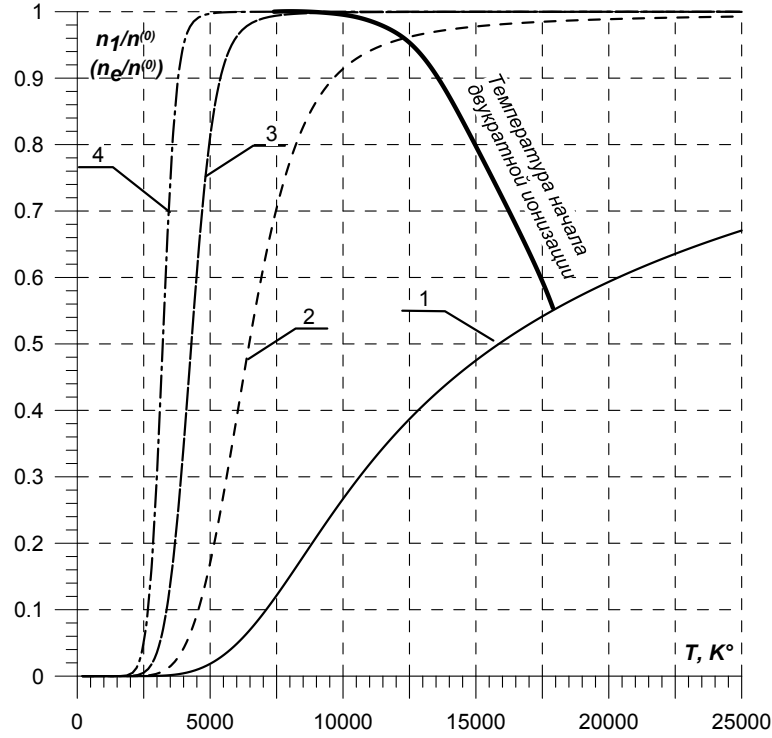


Рис. 4.6: Относительные концентрации ионов/электронов в однократно ионизованном гелии

$n_e/n^{(0)}$ ионов с зарядом +1 или электронов.

На Рис. 4.5 приведены относительные концентрации атомов $n_0/n^{(0)}$ при различных значениях начальной плотности. На Рис. 4.6 представлены относительные концентрации $n_1/n^{(0)} = n_e/n^{(0)}$ при различных значениях начальной плотности. Кривая 1 на Рис. 4.5 и 4.6 соответствует начальной плотности $n^{(0)} = N_L$, кривая 2 — начальной плотности $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-2}$, кривая 3 — $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-4}$, кривая 4 — $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-6}$.

В следующем разделе рассматривалась возможность двукратной ионизации атомов, что позволило выделить температуру "начала двукратной ионизации". За температуру начала двукратной ионизации принималась температура, при которой относительная равновесная концентрация ионов с зарядом +2 $n_2/n^{(0)}$ равна 0.01.

На всех Рис. 4.4 — 4.6 нанесена кривая, которая соединяет точки соответствующие появлению ионов с зарядом +2 в газах разной плотности. В ограниченном полученной кривой диапазоне температур можно рассчитывать равновесные концентрации компонентов смеси по формулам (4.5), не учитывая наличие в смеси ионов с зарядом +2.

Из Рис. 4.4 — 4.6 видно, что в зависимости от значения начальной плотности однократная ионизация гелия начинается при температуре от $2200^\circ K$ до $4500^\circ K$. В смесях с меньшей начальной плотностью однократная ионизация начинается при меньших температурах, и проходит интенсивнее.

На **Рис. 4.7— 4.9** представлены результаты расчета относительных равновесных концентраций частиц смеси, полученной при нагревании одноатомного **азота**.

На Рис. 4.7 показаны зависимости относительных концентраций $n_c/n^{(0)}$ атомов и ионов (электронов) в газе с начальной плотностью $n^{(0)}$ равной числу Лошмидта $N_L = 2.6868 \cdot 10^{19}$. Кривая 1 на Рис. 4.7 соответствует относительной концентрации атомов $n_0/n^{(0)}$ в ионизованном азоте, кривая 2 — относительной концентрации $n_1/n^{(0)} = n_e/n^{(0)}$ ионов с зарядом +1 или электронов.

На Рис. 4.8 приведены относительные концентрации атомов $n_0/n^{(0)}$ при различных значениях начальной плотности. На Рис. 4.9 представлены относительные концентрации $n_1/n^{(0)} = n_e/n^{(0)}$ при различных значениях начальной плотности. Кривая 1 на Рис. 4.8 и 4.9 соответствует начальной плотности $n^{(0)} = N_L$, кривая 2 — начальной плотности $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-2}$, кривая 3 — $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-4}$, кривая 4 — $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-6}$.

На Рис. 4.7 — 4.9 также нанесена кривая, соответствующая температуре начала двукратной ионизации, определенная тем же способом, что и для однократно ионизованного гелия.

На основе проведенного расчета можно сделать аналогичные предыдущим выводы о зависимости степени ионизации одноатомного азота от температуры и начальной плотности в однократно ионизованном азоте.

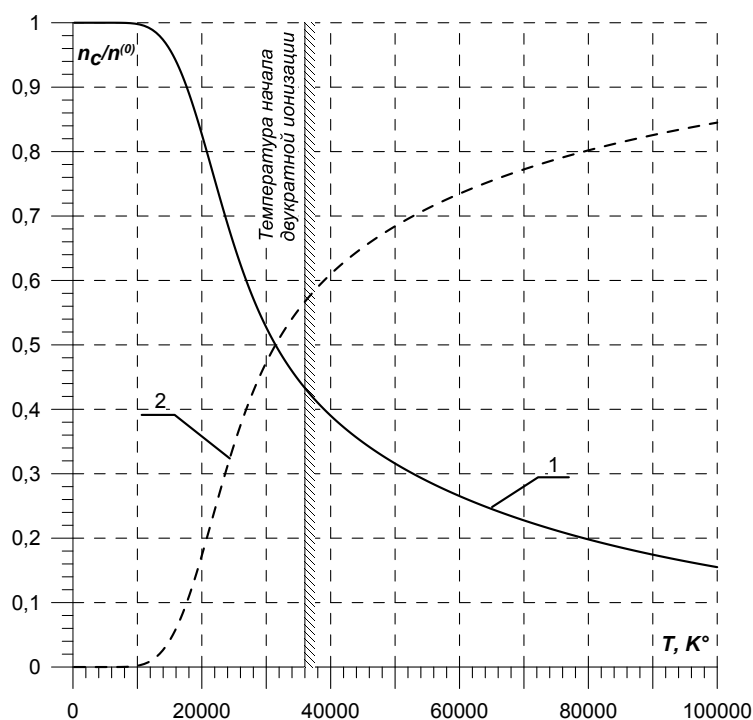


Рис. 4.7: Относительные концентрации частиц в однократно ионизованном одноатомном азоте

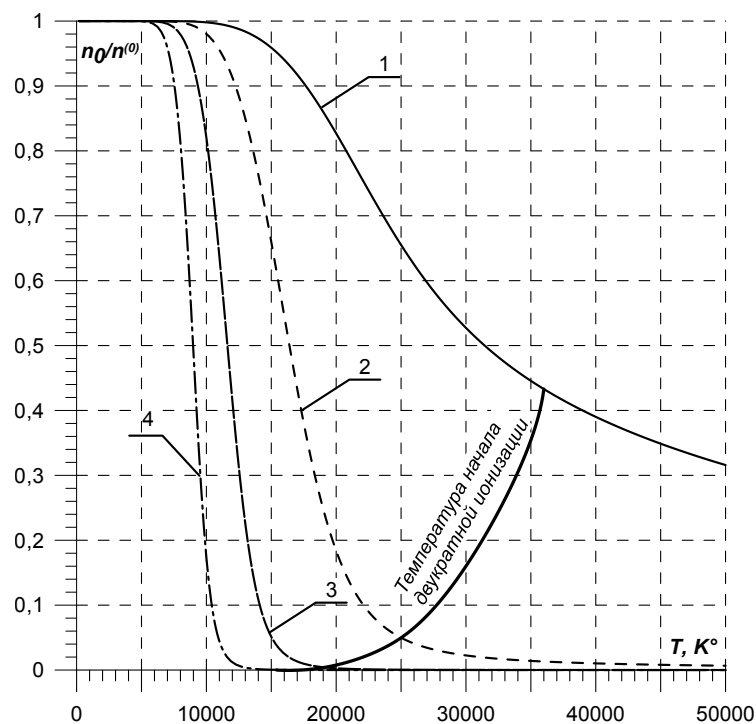


Рис. 4.8: Относительные концентрации атомов в однократно ионизованном одноатомном азоте

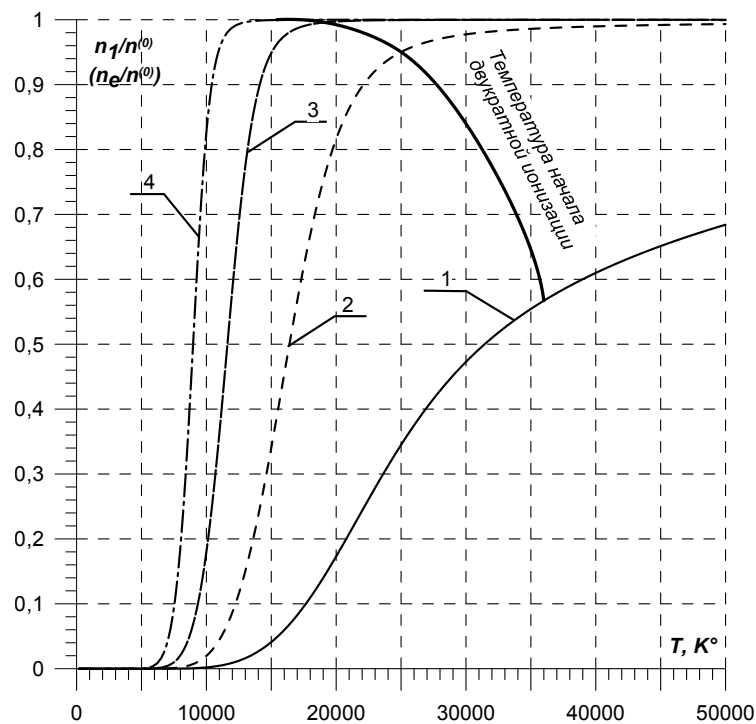


Рис. 4.9: Относительные концентрации ионов/электронов в однократно ионизованном одноатомном азоте

В газе с начальной плотностью равной числу Лошмидта ионизация начинается при температуре $T \approx 12000^\circ K$. Чем более разрежен газ тем, при более низкой температуре начинается ионизация: при $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-2}$ температура начала ионизации одноатомного азота составляет $9200^\circ K$, при $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-4} - 7500^\circ K$, а в газе с очень малой начальной плотностью $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-6}$ однократная ионизация, начавшись при $T \approx 6300^\circ K$, полностью завершается при $T \approx 14000^\circ K$.

В итоге на основе приведенных выше результатов расчета равновесных концентраций компонентов однократно ионизованного газа можно заключить, что независимо от химического сорта элемента, из которого первоначально состоял газ, температура начала термической ионизации сильно зависит от начальной числовой плотности атомов $n^{(0)}$. Чем меньше начальная плотность атомов, тем при более низкой температуре начинается ионизация. Как и следовало ожидать, во всех рассмотренных ситуациях чем более разрежен газ тем, при меньшей температуре он полностью ионизируется.

§5. Равновесный состав газовой смеси с однократной и двукратной ионизацией

Далее рассматриваются условия, в которых для определения равновесного состава термически ионизованных газов необходимо учитывать кроме однократной ионизации еще и двукратную. В таком случае в смесь будут входить атомы, ионы с зарядом $+1$, ионы с зарядом $+2$ и свободные электроны.

Действуя аналогично случаю однократной ионизации, запишем формулы (3.2):

$$\begin{aligned} n_0 &= Z_0(T)xy^2, \\ n_1 &= Z_1(T)xy, \\ n_2 &= Z_2(T)x, \\ n_e &= Z_e(T)y. \end{aligned} \tag{5.1}$$

где

$$\begin{aligned} Z_0(T) &= \left(\frac{2\pi m_0 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{i_l} s_{i_l} \exp \frac{\varepsilon_{i_l}^{(1)} - I_l^{(1)}}{kT} \sum_{i_l} s_{i_l} \exp \frac{\varepsilon_{i_l}^{(2)} - I_l^{(2)}}{kT}, \\ Z_1(T) &= \left(\frac{2\pi m_1 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{i_l} s_{i_l} \exp \frac{\varepsilon_{i_l}^{(2)} - I_l^{(2)}}{kT}, \\ Z_2(T) &= \left(\frac{2\pi m_2 kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \\ Z_e(T) &= \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \end{aligned} \tag{5.2}$$

Здесь предполагается, что присутствующие в смеси ионы с зарядом $+2$, как и свободные электроны, обладают только поступательной энергией. При расчете статистических сумм для атомов учитывается энергия вращения первых двух электронов в оболочке частицы (с номерами $l = 1, 2$). Внутренняя энергия иона с зарядом $+1$ определяется вращением вокруг неделимого ядра только одного электрона с номером $l = 2$.

Уравнение (3.8) для определения неизвестных x и y примет вид:

$$Z_0 Z_e y^3 + Z_1 Z_e y^2 + (Z_2 Z_e - n^{(0)} Z_1) y - 2n^{(0)} Z_2 = 0, \tag{5.3}$$

где x будет определяться соотношением:

$$x = \frac{n^{(0)}}{Z_0 y^2 + Z_1 y + Z_2} \tag{5.4}$$

Уравнение (5.3) можно разрешить используя метод Кардано (см. [16]). Для этого разделим (5.4) на старший коэффициент и выполним замену $y = \tilde{y} - (Z_1/3Z_0)$. Тогда будем иметь:

$$\begin{aligned} & \tilde{y}^3 + p\tilde{y} + q, \\ & p = -\frac{Z_1^2}{3Z_0^2} + \frac{Z_2}{Z_0} - \frac{n^{(0)}Z_1}{Z_0Z_e}, \\ & q = \frac{2Z_1^3}{27Z_0^3} - \frac{Z_1Z_2}{3Z_0^2} - \frac{n^{(0)}Z_1^3}{3Z_0^2Z_e} - \frac{n^{(0)}Z_2}{Z_0Z_e}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Далее запишем решение уравнения по формулам Кардано:

$$y = \sqrt[3]{\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} + \sqrt[3]{\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} - \frac{Z_1}{3Z_0} \quad (5.6)$$

Выбрав из корней вещественный и положительный, а затем подставив его в (5.4) и (5.1), будем знать равновесный состав двукратно ионизованного одноатомного газа.

Полученные формулы можно использовать для определения равновесного состава газовых смесей, полученных в результате ионизации гелия в любом диапазоне температур и давлений. А также для других газов, в том случае когда физические условия позволяют нам пренебречь наличием в смеси ионов с зарядом больше +3.

В качестве примера был проведен расчет равновесных концентраций для двукратно ионизованного гелия и двукратно ионизованного одноатомного азота.

На **Рис. 5.1— 5.5** представлены результаты расчета относительных равновесных концентраций частиц смеси, полученной при термической ионизации **гелия**.

На Рис. 5.1 показаны зависимости относительных концентраций $n_c/n^{(0)}$ атомов, ионов с зарядом +1 и +2, свободных электронов в газе с начальной плотностью $n^{(0)}$ равной числу Лошмидта $N_L = 2.6868 \cdot 10^{19}$. Кривая 1 на Рис. 5.1 соответствует относительной концентрации атомов $n_0/n^{(0)}$ в ионизованном гелии, кривая 2 — относительной концентрации $n_1/n^{(0)}$ ионов с зарядом +1, кривая 3 — относительной концентрации $n_2/n^{(0)}$ ионов с зарядом +2, кривая 4 — относительной концентрации свободных электронов $n_e/n^{(0)}$.

Из Рис. 5.1 видно, что при температуре $T \approx 4500^\circ K$ в смеси появляются ионы с зарядом +1 и свободные электроны. Начиная с этой температуры, относительная концентрация атомов $n_0/n^{(0)}$ равномерно убывает до нуля. С ростом температуры относительная концентрация электронов $n_e/n^{(0)}$ равномерно возрастает, стремясь к 2. Относительная концентрация ионов с зарядом +1 $n_1/n^{(0)}$ сначала возрастает, достигая максимального значения при $T \approx 21500^\circ K$, а затем равномерно убывает до нуля. Ионы с зарядом +2 появляются при температуре $T \approx 18000^\circ K$, их относительная концентрация $n_2/n^{(0)}$ с увеличением температуры равномерно возрастает до единицы.

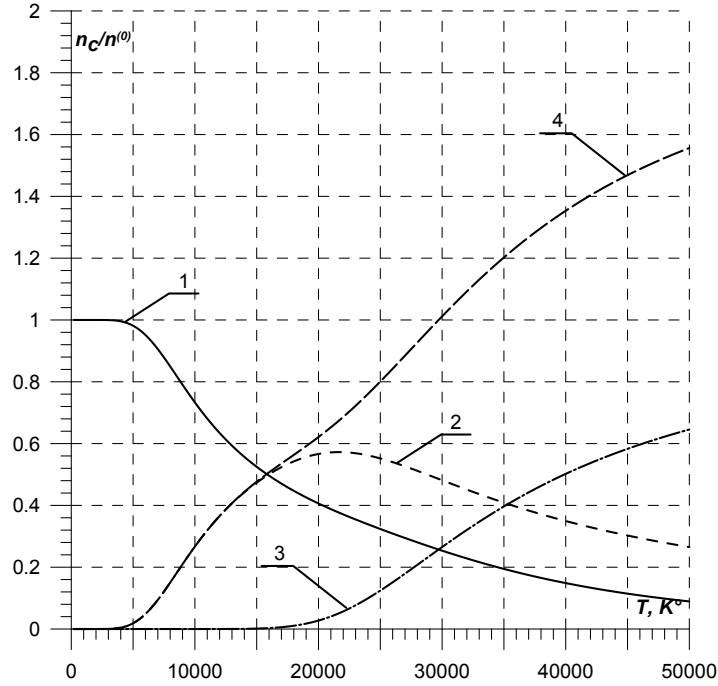


Рис. 5.1: Относительные концентрации частиц в двукратно ионизованном гелии

Для того чтобы оценить влияние начальной плотности $n^{(0)}$ на зависимость относительных равновесных концентраций от температуры для двукратно ионизованного гелия, был проведен аналогичный расчет при $n^{(0)}$ равных $N_L \cdot 10^{-p}$ для $p = 0, 2, 4, 6$ (см. Рис. 5.2–5.5).

На Рис. 5.2 приведены относительные концентрации атомов $n_0/n^{(0)}$ при различных значениях начальной плотности. На Рис. 5.3 и 5.4 представлены соответственно относительные концентрации $n_1/n^{(0)}$ ионов с зарядом $+1$ и $n_2/n^{(0)}$ ионов с зарядом $+2$ при различных значениях начальной плотности. На Рис. 5.5 изображены зависимости относительных равновесных концентраций свободных электронов $n_e/n^{(0)}$ в ионизованном гелии разной степени разрежения. Кривая 1 на Рис. 5.2 — 5.5 соответствует начальной плотности $n^{(0)} = N_L$, кривая 2 — начальной плотности $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-2}$, кривая 3 — $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-4}$, кривая 4 — $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-6}$.

Из Рис. 5.2 видно, что в более разреженном газе относительные концентрации атомов начинают уменьшаться и достигают нуля при меньших температурах.

Рис. 5.3 показывает, что чем меньше начальная плотность, тем больше максимальное значение $n_1/n^{(0)}$ и достигается оно при более низкой температуре. На основе Рис. 5.4 можно заключить, что температура появления в смеси ионов с зарядом $+2$ тем ниже, чем меньше его начальная плотность, и в зависимости от начальной плотности составляет от 7000 до $18000^\circ K$.

Как показано на Рис. 5.5, относительные концентрации свободных электронов $n_e/n^{(0)}$ возрастают монотонно до двух для всех значений начальной плотности $n^{(0)}$.

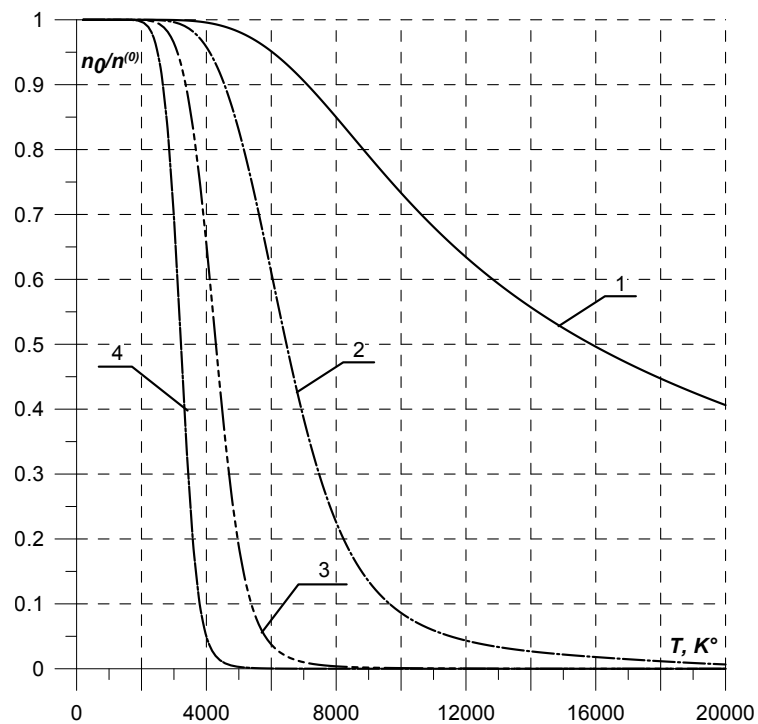


Рис. 5.2: Относительные концентрации атомов в двукратно ионизованном гелии

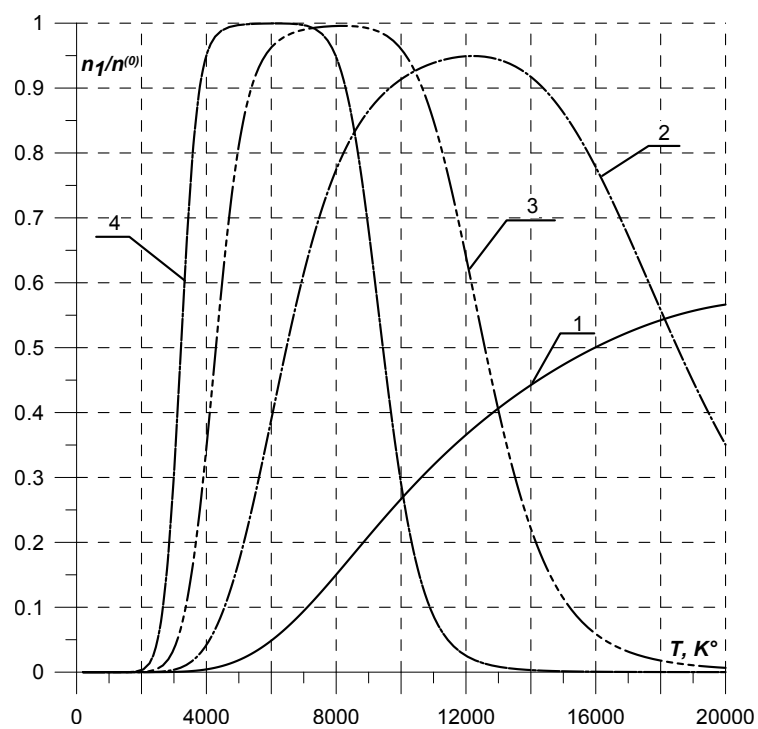


Рис. 5.3: Относительные концентрации ионов с зарядом +1 в двукратно ионизованном гелии

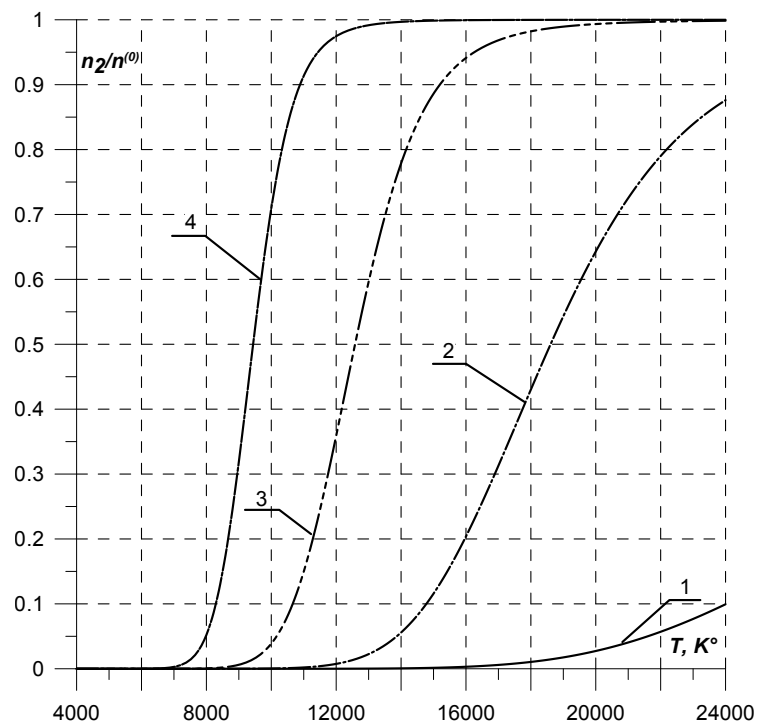


Рис. 5.4: Относительные концентрации ионов с зарядом +2 в двукратно ионизованном гелии

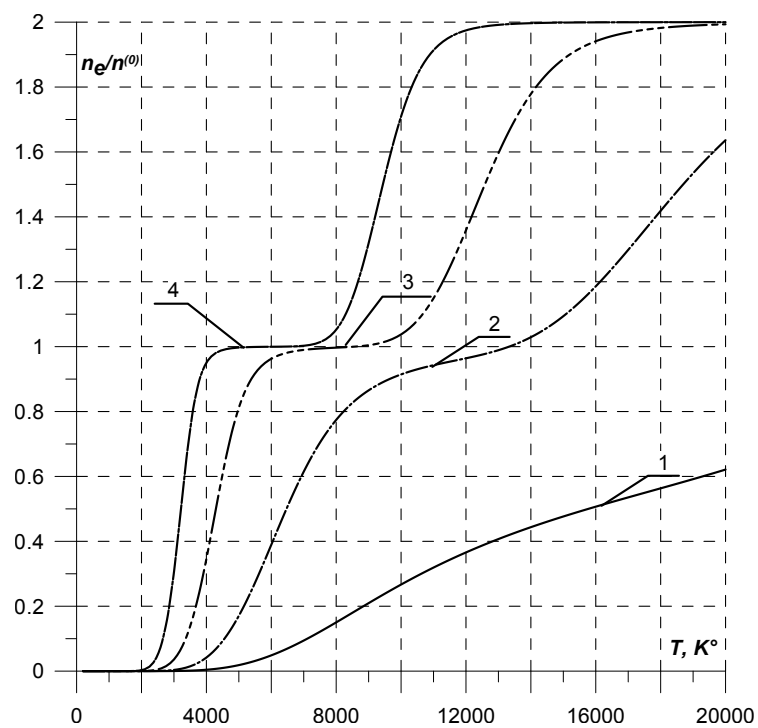


Рис. 5.5: Относительные концентрации электронов в двукратно ионизованном гелии

Но для сильно разреженного газа с начальной плотностью $N_L \cdot 10^{-6}$ на кривых 4 (Рис. 5.3 и 5.5), соответствующих относительным концентрациям $n_1/n^{(0)}$ и $n_e/n^{(0)}$, в диапазоне температур от 4500 до 7000°K наблюдаются платообразные участки. Это позволяет предположить, что для газа такой низкой начальной плотности при температуре начала двукратной ионизации смесь состоит только из ионов с зарядом +1 и свободных электронов, т.е. однократная и двукратная ионизация происходят в такой смеси последовательно.

Расчет равновесного состава смеси, полученной в результате двукратной термической ионизации, был также проведен для одноатомного азота. Результаты представлены на Рис. 5.6— 5.10.

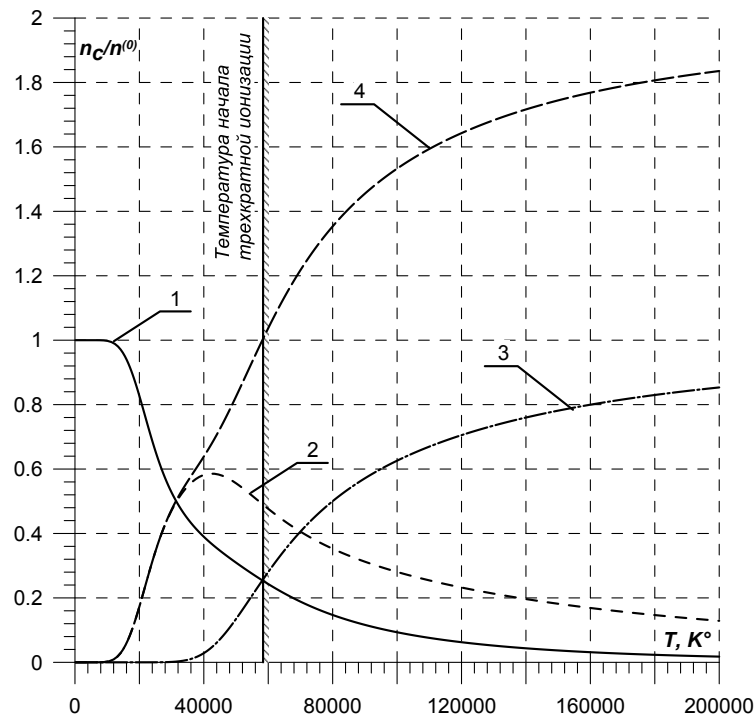


Рис. 5.6: Относительные концентрации частиц в двукратно ионизованном одноатомном азоте

Хотя порядковый номер азота в периодической системе химических элементов равен 7, и, в общем случае, в одноатомном азоте возможна семикратная ионизация, в некотором диапазоне температур (как сказано в Замечании 2) мы можем ограничиться рассмотрением только двукратной ионизации.

На Рис. 5.6 показаны зависимости относительных концентраций $n_c/n^{(0)}$ атомов, ионов с зарядом +1 и +2, свободных электронов в двукратно ионизованном одноатомном азоте с начальной плотностью $n^{(0)}$ равной числу Лошмидта $N_L = 2.6868 \cdot 10^{19}$. Кривая 1 на Рис. 5.6 соответствует относительной концентрации атомов $n_0/n^{(0)}$ в

ионизованном азоте, кривая 2 — относительной концентрации $n_1/n^{(0)}$ ионов с зарядом +1, кривая 3 — относительной концентрации $n_2/n^{(0)}$ ионов с зарядом +2, кривая 4 — относительной концентрации свободных электронов $n_e/n^{(0)}$.

Так же на Рис. 5.6 отмечена температура появления в смеси ионов с зарядом +3, составляющая примерно $T \approx 58500^\circ K$. До этой температуры можно при расчете равновесных концентраций пренебрегать наличием в смеси ионов с зарядом +3.

Из Рис. 5.6 можно заключить, что при температуре $T \approx 12000^\circ K$ в смеси появляются ионы с зарядом +1 и свободные электроны. Начиная с этой температуры, относительная концентрация атомов $n_0/n^{(0)}$ равномерно убывает до нуля. С ростом температуры относительная концентрация электронов $n_e/n^{(0)}$ равномерно возрастает, стремясь к двум. Относительная концентрация ионов с зарядом +1 $n_1/n^{(0)}$ сначала возрастает, достигая максимального значения 0.58 при $T \approx 42000^\circ K$, а затем равномерно убывает до нуля. Ионы с зарядом +2 появляются при температуре $T \approx 36000^\circ K$, их относительная концентрация $n_2/n^{(0)}$ с увеличением температуры равномерно возрастает до единицы.

Кроме того был проведен расчет равновесных концентраций компонентов смеси, состоящей из двукратно ионизованного одноатомного азота, для различных значений начальной плотности $n^{(0)}$. Результаты приведены на Рис. 5.7— 5.10.

На Рис. 5.7 приведены относительные концентрации атомов $n_0/n^{(0)}$ при различных значениях начальной плотности. На Рис. 5.8 и 5.9 представлены соответственно относительные концентрации $n_1/n^{(0)}$ ионов с зарядом +1 и $n_2/n^{(0)}$ ионов с зарядом +2 при различных значениях начальной плотности. На Рис. 5.10 изображены зависимости относительных равновесных концентраций свободных электронов $n_e/n^{(0)}$ в ионизованном гелии разной степени разрежения. Кривая 1 на Рис. 5.7 — 5.10 соответствует начальной плотности $n^{(0)} = N_L$, кривая 2 — начальной плотности $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-2}$, кривая 3 — $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-4}$, кривая 4 — $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-6}$.

На всех Рис. 5.7 — 5.10 также нанесена кривая, которая соединяет точки, соответствующие температуре появления ионов с зарядом +3 в газах разной плотности.

Из Рис. 5.7 видно, что в более разреженном газе относительные концентрации атомов начинают уменьшаться и достигают нуля при меньших температурах.

Рис. 5.7 и 5.8 показывают, что чем меньше начальная плотность, тем при более низкой температуре начинается ионизация, а также максимальное значение $n_1/n^{(0)}$ увеличивается и достигается при более низкой температуре. На основе Рис. 5.9 можно заключить, что температура появления в смеси ионов с зарядом +2 тем ниже, чем меньше его начальная плотность, и в зависимости от начальной плотности составляет от 15000 до 36000°K.

Как показано на Рис. 5.10, относительные концентрации свободных электронов $n_e/n^{(0)}$ возрастают монотонно до двух для всех значений начальной плотности $n^{(0)}$. Как и в двукратно ионизованном гелии для сильно разреженного одноатомного азота

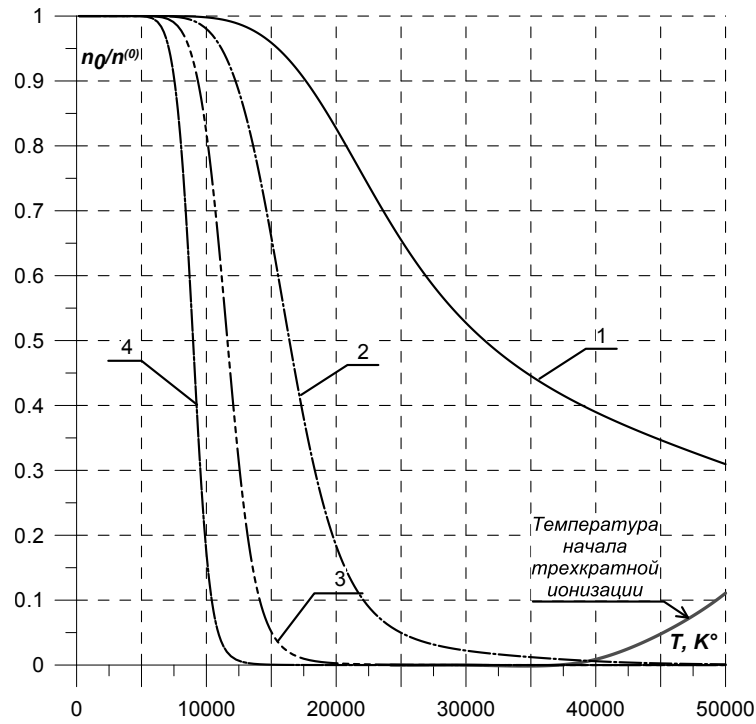


Рис. 5.7: Относительные концентрации атомов в двукратно ионизованном одноатомном азоте

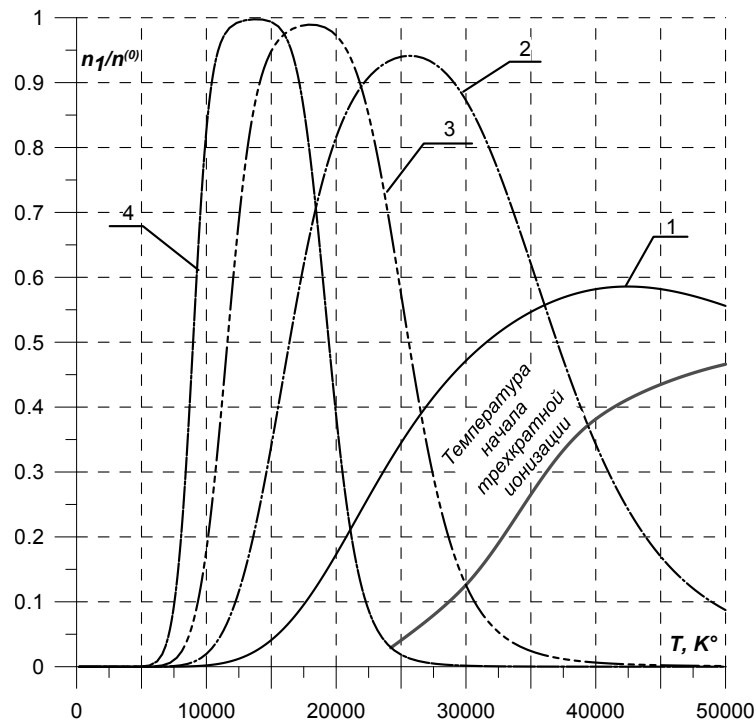


Рис. 5.8: Относительные концентрации ионов с зарядом +1 в двукратно ионизованном одноатомном азоте

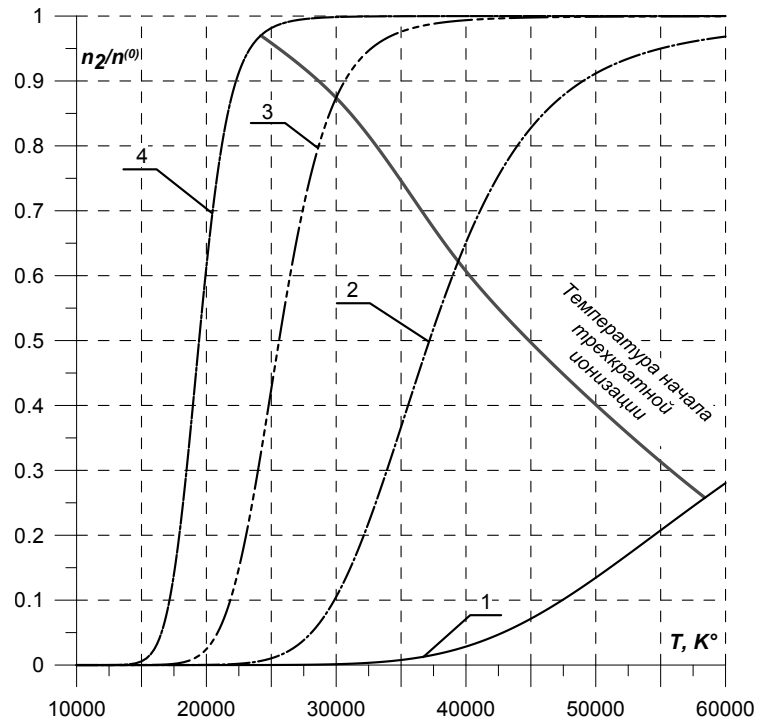


Рис. 5.9: Относительные концентрации ионов с зарядом +2 в двукратно ионизованном одноатомном азоте

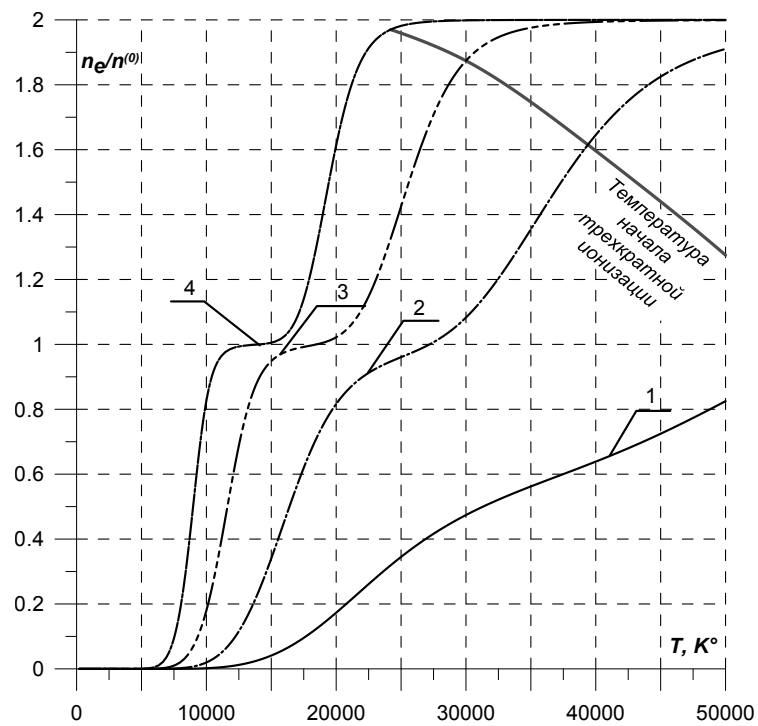


Рис. 5.10: Относительные концентрации электронов в двукратно ионизованном одноатомном азоте

с начальной плотностью $N_L \cdot 10^{-6}$ на кривых 4 (Рис. 5.3 и 5.5), соответствующих относительным концентрациям $n_1/n^{(0)}$ и $n_e/n^{(0)}$, в диапазоне температур от 13000 до 15000°K наблюдаются платообразные участки. Это позволяет предположить, что однократная и двукратная ионизация происходят в такой смеси последовательно.

§6. Равновесный состав газовой смеси с многократной ионизацией

Теперь рассмотрим смеси, в состав которых могут входить ионы с зарядом больше чем два. В этом случае степень уравнения (3.8) будет ≥ 4 . Чтобы решить алгебраическое уравнение 4ой степени и более, нужно применить численные методы поиска корней уравнения, например, один из стационарных итерационных методов — метод Ньютона [17].

Метод Ньютона заключается в поиске корня уравнения $f(y) = 0$ путем последовательных приближений вида:

$$y_n = y_{n-1} - \frac{f(y_{n-1})}{f'(y_{n-1})}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (6.1)$$

Нулевое приближение y_0 следует выбирать руководствуясь соотношением:

$$f(y_0)f''(y_0) > 0 \quad (6.2)$$

Данный метод позволяет найти корень уравнения $f(y) = 0$ только в том случае, когда функция $f(y)$ дважды непрерывно дифференцируема. Из вида уравнения (3.8) с легкостью можно заключить, что это условие выполняется при любом фиксированном значении T .

Изложенный метод позволяет найти все $N + 1$ корней уравнения (3.8). Затем нам необходимо выбрать из них подходящий нам положительный вещественный корень.

Чтобы проиллюстрировать данный подход к решению задачи об определении равновесного состава ионизованного газа, был проведен расчет равновесных концентраций компонент смеси, полученной в результате четырехкратной ионизации одноатомного азота.

В этом случае будет учитываться наличие в смеси нейтральных атомов, ионов с зарядом от +1 до +4 и свободных электронов.

Уравнение (3.8) примет вид:

$$\begin{aligned} Z_0(T)Z_e(T)y^5 + Z_1(T)Z_e(T)y^4 + (Z_2(T)Z_e(T) - n^{(0)}Z_1(T))y^3 + \\ + (Z_3(T)Z_e(T) - 2n^{(0)}Z_2(T))y^2 + (Z_4(T)Z_e(T) - 3n^{(0)}Z_3(T))y - 4n^{(0)}Z_4(T) = 0. \end{aligned} \quad (6.3)$$

Выражения (3.2) для определения равновесных концентраций можем записать

следующим образом:

$$\begin{aligned}
 n_0 &= Z_0(T)xy^4, \\
 n_1 &= Z_1(T)xy^3, \\
 n_2 &= Z_2(T)xy^2, \\
 n_3 &= Z_3(T)xy, \\
 n_4 &= Z_4(T)x, \\
 n_e &= Z_e(T)y.
 \end{aligned}
 \tag{6.4}$$

При вычислении статистических сумм по формулам (2.11) будет учитываться вклад во внутреннюю составляющую энергии частиц сортов $c = 0, 1, 2, 3$ электронов с номерами от 1 до 4. Ионы с зарядом $+4$ ($c = 4$) и свободные электроны обладают только поступательной энергией.

На Рис. 6.1 показаны зависимости от температуры относительных равновесных концентраций $n_c/n^{(0)}$ компонент смеси, полученной в результате четырехкратной ионизации одноатомного азота с начальной плотностью $n^{(0)}$ равной числу Лошмидта N_L .

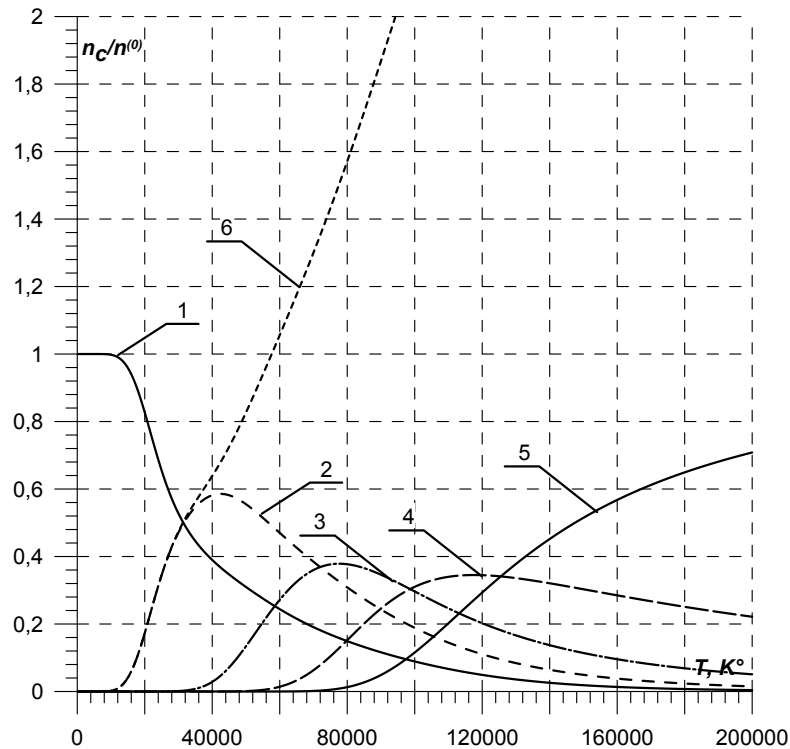


Рис. 6.1: Относительные концентрации частиц в четырехкратно ионизованном одноатомном азоте

Кривая 1 на Рис. 6.1 соответствует относительной концентрации атомов $n_0/n^{(0)}$ в четырехкратно ионизованном азоте, кривая 2 — относительной концентрации $n_1/n^{(0)}$ ионов с зарядом +1, кривая 3 — относительной концентрации $n_2/n^{(0)}$ ионов с зарядом +2, кривая 4 — относительной концентрации $n_3/n^{(0)}$ ионов с зарядом +3, кривая 5 — относительной концентрации $n_4/n^{(0)}$ ионов с зарядом +4, кривая 6 — относительной концентрации свободных электронов $n_e/n^{(0)}$.

Из полученных зависимостей можно заключить, что однократная ионизация начинается при $T \approx 12000^\circ K$, и в смеси появляются ионы с зарядом +1. Начиная с этой температуры, относительная концентрация атомов $n_0/n^{(0)}$ равномерно убывает до нуля, а относительная концентрация свободных электронов $n_e/n^{(0)}$ возрастает, приближаясь к 4. Относительная концентрация $n_1/n^{(0)}$ ионов с зарядом +1 сначала возрастает до максимального значения при $T \approx 42000^\circ K$, а потом убывает до нуля.

При $T \approx 36000^\circ K$ в смеси появляются ионы с зарядом +2. Их относительная концентрация $n_2/n^{(0)}$ возрастает в диапазоне температур от $36000^\circ K$ до $77500^\circ K$, при дальнейшем нагревании $n_2/n^{(0)}$ равномерно убывает до 0.

Ионы с зарядом +3 присутствуют в смеси при $T > 58000^\circ K$. Их количество равномерно возрастает, достигая максимума при $T \approx 117500^\circ K$. При дальнейшем повышении температуры относительные концентрации $n_3/n^{(0)}$ ионов с зарядом +3 убывают.

Четырехкратная ионизация начинается при $T \approx 78600^\circ K$. Относительные концентрации $n_4/n^{(0)}$ ионов с зарядом +4 равномерно возрастают до единицы.

Для оценки влияния начальной плотности на равновесный состав термически ионизованного азота были рассчитаны равновесные относительные концентрации компонент смеси при $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-p}$ для $p = 2, 4, 6$. Результаты представлены на Рис. 6.2— 6.7.

На Рис. 6.2 приведены относительные концентрации атомов $n_0/n^{(0)}$ при различных значениях начальной плотности. На Рис. 6.3, 6.4, 6.5 и 6.6 представлены соответственно относительные концентрации $n_1/n^{(0)}$ ионов с зарядом +1, $n_2/n^{(0)}$ ионов с зарядом +2, $n_3/n^{(0)}$ ионов с зарядом +3 и $n_4/n^{(0)}$ ионов с зарядом +4 при различных значениях начальной плотности. На Рис. 5.10 изображены зависимости относительных равновесных концентраций свободных электронов $n_e/n^{(0)}$ в четырехкратно ионизованном азоте разной степени разрежения. Кривая 1 на Рис. 6.2— 6.7 соответствует начальной плотности $n^{(0)} = N_L$, кривая 2 — начальной плотности $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-2}$, кривая 3 — $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-4}$, кривая 4 — $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-6}$.

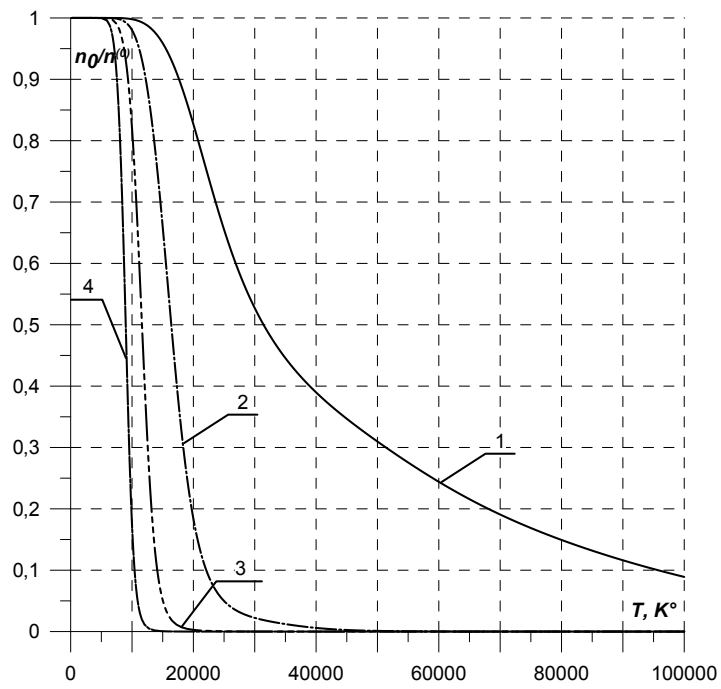


Рис. 6.2: Относительные концентрации атомов в четырехкратно ионизованном одноатомном азоте

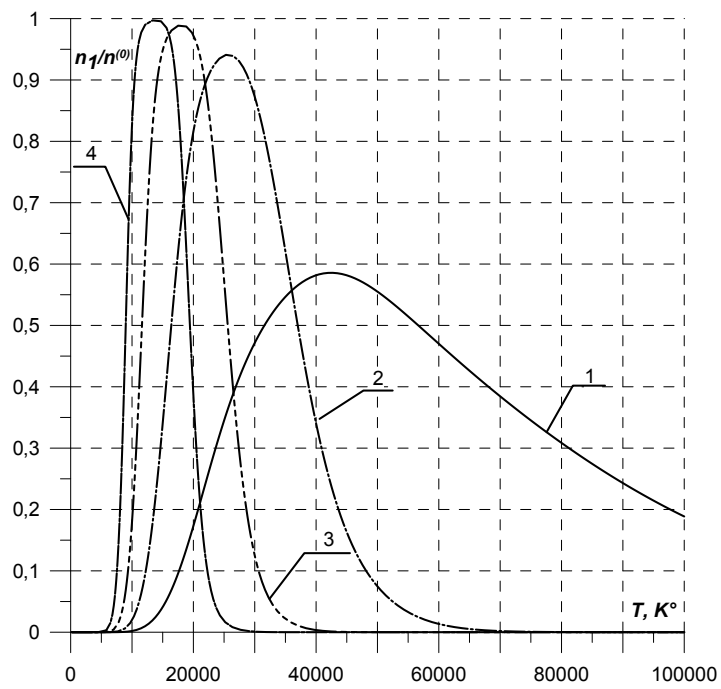


Рис. 6.3: Относительные концентрации ионов с зарядом +1 в четырехкратно ионизованном одноатомном азоте

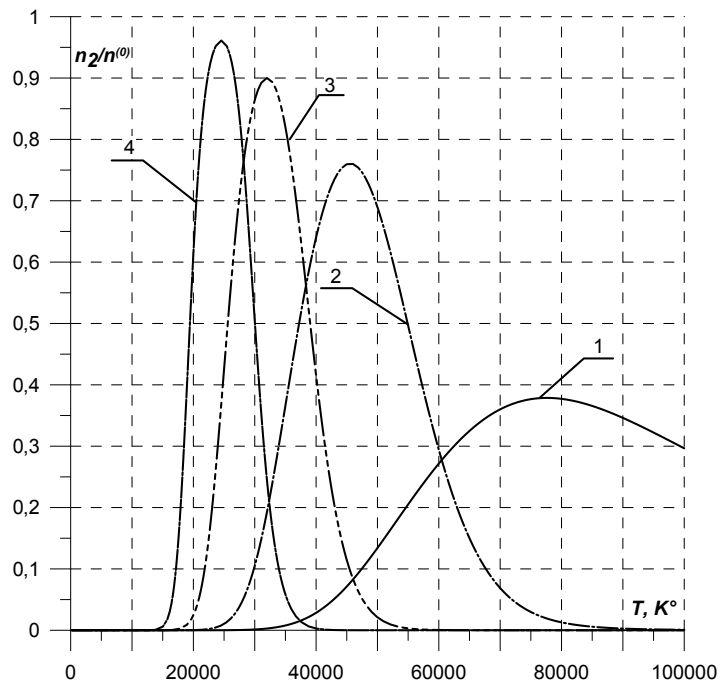


Рис. 6.4: Относительные концентрации ионов с зарядом +2 в четырехкратно ионизованном одноатомном азоте

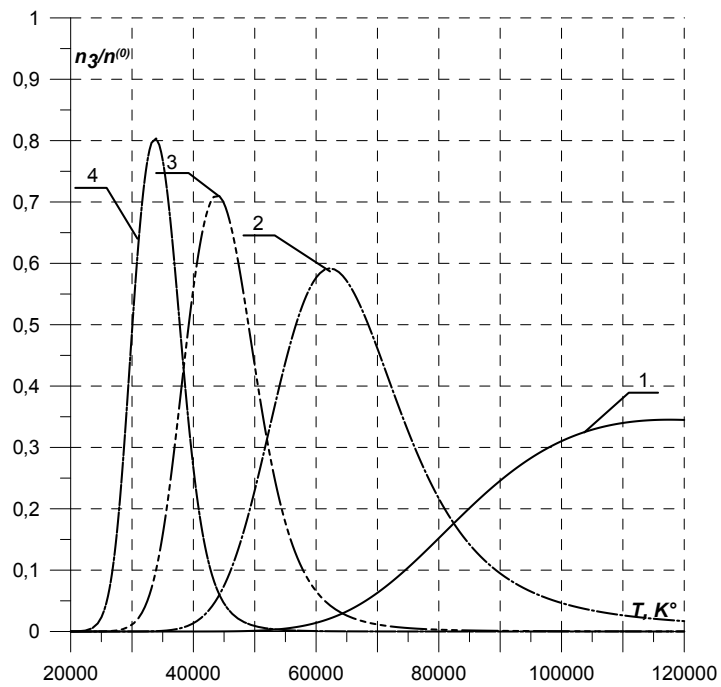


Рис. 6.5: Относительные концентрации ионов с зарядом +3 в четырехкратно ионизованном одноатомном азоте

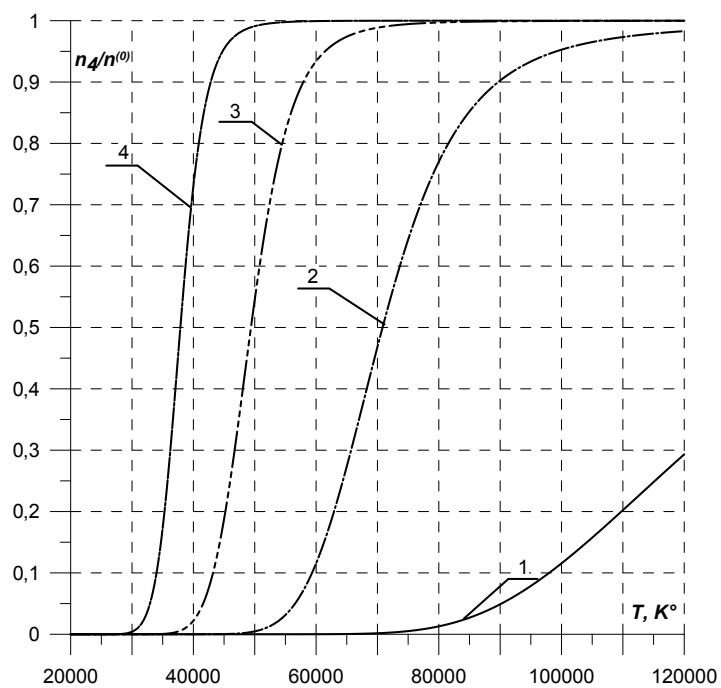


Рис. 6.6: Относительные концентрации ионов с зарядом +4 в четырехкратно ионизованном одноатомном азоте

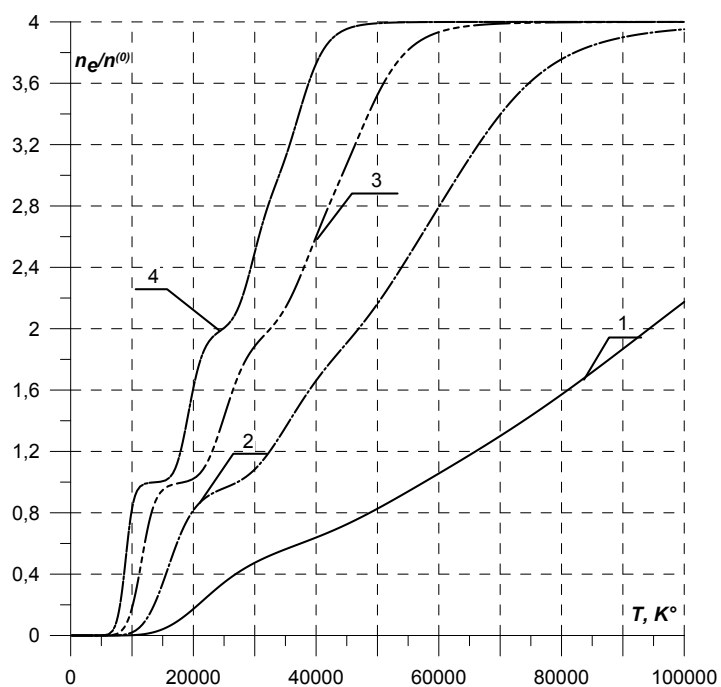


Рис. 6.7: Относительные концентрации электронов в четырехкратно ионизованном одноатомном азоте

Из Рис. 6.2 — 6.7 видно что, при уменьшении начальной плотности значительно снижаются значения T , при которых запускаются процессы однократной, двукратной, трехкратной и четырехкратной ионизации. Также можно отметить, чем более разрежен газ, тем интенсивнее проходит многократная ионизация.

В исследованном в этом разделе диапазоне начальных плотностей $n^{(0)}$ четырехкратная ионизация газа начинается при температурах, при которых еще не полностью прошла трехкратная ионизация, но можно предположить, что если плотность газа достаточно мала, ионизация всех порядков в такой смеси будет проходить последовательно.

Заключение

В работе показано применение наиболее вероятных статистически распределений для расчета равновесного состава термически ионизованных одноатомных газов. Отмечается, что использование этих распределений позволяет избежать решения уравнений Саха, которые удовлетворяются тождественно. Условия сохранения массы и электронейтральности заменяются условиями сохранения общего числа ядер и электронов. При этом можно свести задачу к решению одного уравнения, степень которого на единицу больше степени ионизации рассматриваемой смеси. В результате решения соответствующих уравнений были получены равновесные концентрации компонентов газовой смеси с разной степенью ионизации вплоть до четырех.

Для случаев однократной и двукратной ионизации удалось получить аналитические формулы, определяющие зависимость равновесных концентраций компонентов ионизованной смеси от температуры и начальной плотности.

В ситуациях когда необходимо учитывать ионизацию более высоких порядков, уравнение, к которому сводится задача, решалось методом Ньютона.

Для иллюстрации применения изложенного метода был проведен расчет равновесного состава смеси, полученной в результате термической ионизации одноатомного водорода, гелия и одноатомного азота при различных значениях начальной плотности $n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-p}$, $p = 0, 2, 4, 6$, N_L — число Лошмидта. При этом предполагалось, что в гелии и азоте возможна только однократная ионизация. Результаты представлены на Рис. 4.1 — 4.9.

Затем был проведен расчет равновесного состава смесей, полученных в результате термической ионизации гелия и азота в условиях, когда в азоте, как и в гелии, возможна ионизация степени не выше двух. Начальная плотность варировалась в тех же пределах что и ранее (см. Рис. 5.1 — 5.10).

Далее был проведен расчет равновесных концентраций в условиях, когда степень ионизации одноатомного азота не выше третьей, а потом и четвертой. В данной работе подробно представлены результаты расчета для четырехкратной ионизации, при этом также учитывалось влияние начальной плотности (см. Рис. 6.1 — 6.7).

Как и следовало ожидать, в каждом из рассмотренных случаев при одной и той же температуре T степень ионизации тем выше, чем ниже начальная плотность $n^{(0)}$.

Кроме того можно сделать вывод, что при учете двукратной ионизации для гелия и одноатомного азота в газе с достаточно низкой начальной плотностью ($n^{(0)} = N_L \cdot 10^{-6}$) процессы однократной и двукратной ионизации идут последовательно в разных температурных промежутках.

Этот же вывод о некоторых температурных промежутках, в которых однократ-

ная, двукратная, трехкратная и четырехкратная ионизации идут последовательно, можно сделать и для смесей полученных в результате многократной ионизации одноатомного азота.

Следует отметить, что предложенный метод расчета равновесного состава ионизованной смеси позволяет определить диапазоны температур, в которых можно учитывать присутствие в смеси лишь ионов с зарядом $+1$, $+2$, $+3$ итд.

Можно также отметить, что функции распределения вида (2.7)– (2.9) можно использовать для описания локально равновесных течений в ионизованных газах и определения ряда газодинамических характеристик таких течений.

Литература

- [1] /под ред. Фортова В. Е. Энциклопедия по низко-температурной плазме. М.: Изд-во Наука, 2000. 633 с.
- [2] /под ред. Фортова В. Е., Старатина А. Н., Есипова Л. Энциклопедия по низко-температурной плазме. Приложение 3-1. М.: Изд-во Физматлит, 2004. 533 с.
- [3] Климонтович Ю. Л. Кинетическая теория электромагнитных процессов. М.: Наука, 1980. 374 с.
- [4] Климонтович Ю. Л. Статистическая теория электромагнитных процессов в плазме. М.: Изд-во МГУ, 1964. 282 с.
- [5] Mitchner M., Kruger C. H. J. Partially ionized gases. New York: J. Willey and Sons, 1973. 458 p.
- [6] Golant V. E., Zilinskij A. P., Sacharov I. E. Fundamentals of plasma physics. New York: J. Willey and Sons, 1980. 528 p.
- [7] Жданов В. М. Явления переноса в многокомпонентной плазме. М.: Физ. мат. лит., 2009. 299 с.
- [8] Istomin V. A., Kustova E. V. Transport properties of five components nitrogen and oxygen ionized mixtures with electronic excitation. AIP Conference Proceedings. Vol. 1501, 2012. P. 168–174.
- [9] Райзер Ю. П. Простой метод оценки степени ионизации и термодинамических функций идеального газа в области многократной ионизации. Журнал эксперим. и теор. физики, 1959. Т. 36, № 5. С. 1583–1585.
- [10] Ширков П. Д. Приближенные и численные методы расчета состава равновесной плазмы. Журн. вычислит. математики и матем. физики, 1984. Т. 24. № 9. С. 1372–1380.
- [11] Самуилов Е. В. О константе равновесия ионизации частиц. Теплофизика высоких температур, 1965. Т.3. № 2. С. 216–222.
- [12] Рыдалевская М. А., Романова М. С. Определение равновесного состава одноатомных ионизованных газов. СПб.: Вестник СПбГУ, 2014
- [13] Гиббс Дж. Основные принципы статистической механики. М.: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2002. 204 с.
- [14] Рыдалевская М. А. Статистические и кинетические модели в физико-химической газодинамике. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2003. 248 с.

[15] *WEBBOOK.NIST. GOV/CHEMISTRY*

[16] *Фаддеев Д. К.* Лекции по алгебре. М.: Наука, 1984. 416 с.

[17] *Березин И. С., Жидков Н. П.* Методы вычисления. том 2 М.: 1959. 620 с.