NASA TT F-10,495

NASA TT F-10,495

CHEMICAL EQUILIBRIUM OF MULTITEMPERATURE SYSTEMS

A. V. Potapov

Translation of "Khimicheskoye ravnovesiye mnogotemperaturnykh sistem"
Teplofizika Vysokikh Temperatur,
Vol. 4, No. 1, pp. 55-58, 1966

FACILITY FORM 602

N67-15841
(ACCESSION NUMBER) (THRU)
7 1
(PAGES) (CODE)
25
(NASA CR OR TMX OR AD NUMBER) (CATEGORY)

GPO PRICE $ _____

CFSTI PRICE(S) $ _____

Hard copy (HC) 3.00

Microfiche (MF) .65

ff 653 July 65

NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION
WASHINGTON DECEMBER 1966

CHEMICAL EQUILIBRIUM OF MULTITEMPERATURE SYSTEMS

A. V. Potapov

ABSTRACT

The author has obtained the derivation of the law of mass action for a multitemperature system. A formula is derived for calculating equilibrium ionization when the electron temperature differs from the heavy-particle temperature.

Let us consider a system A of elements which are the degrees of freedom of molecules in a mixture of ideal gases. This system consists of quasi-independent subsystems B having various temperatures. We shall not bother to explain the mechanism responsible for maintaining the temperature in each of these subsystems. This mechanism might be, for instance, more intimate interaction between the subsystems and various thermostats than between the subsystems themselves. We shall assume in the given case that the energy of interaction between each subsystem and its thermostat is small on the average in comparison with the energy of the subsystem itself. /55*

Let a subsystem B in turn consist of (s + t) subsystems C: s different types of subsystems C_q having only translational degrees of freedom with N_q particles in each type, and t different types of subsystems C_r having only internal degrees of freedom with N_r particles in each type.

The free energy of an individual single-temperature subsystem B considered as a system of particles may be written in the form (ref. 1)

$$F_p = -kT_p \ln \sum_j e^{-E_j/kT_p}, \tag{1}$$

where k is Boltzmann's constant; T_p is the temperature of the p-th subsystem B; E_j is the energy of the j-th state of the subsystem.

*Numbers given in margin indicate pagination in original foreign text.

By substituting the sum of the energies E_k and E_h of subsystems C for the energy E_j of subsystem B in expression (1), we give the following form to the expression for free energy F_p:

$$F_p = -kT_p \ln \prod_{q=1}^{q=s} \sum_k e^{-E_k/kT_p} - kT_p \ln \prod_{r=1}^{r=t} \sum_h e^{-E_h/kT_p}. \tag{2}$$

We assume in subsequent transformations that the subsystems C_q with translational degrees of freedom consist of indentical particles, while the subsystems C_r with internal degrees of freedom consist of various types of particles characterized by some specific translational velocity. It is readily apparent that only a systematic implementation of this principle will result in expressions for the free energy $F = \sum_p F_p$ of various multitemperature systems A which will always give the known formula for the free energy of a single-temperature system with transition to the case $T_p = T$.

Taking consideration of the fact that s-particles are identical and t-particles are different in subsystems C, we get /56

$$\begin{aligned} F_p = &-kT_p \ln \prod_{q=1}^{q=s} \frac{1}{N_q!} \left(\sum_k e^{-\varepsilon_k/kT_p} \right)^{N_q} - \\ &-kT_p \ln \prod_{r=1}^{r=t} \left(\sum_h e^{-\varepsilon_h/kT_p} \right)^{N_r}, \end{aligned} \tag{3}$$

where ε_k, ε_h is the energy of the individual state of a particle.

Using ordinary transformations, we then find

$$\begin{aligned} F_p = &-kT_p \sum_{q=1} N_q \ln \frac{eV}{N_q} \left(\frac{m_q kT_p}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} - \\ &-kT_p \sum_{r=1}^{r=t} N_r \ln Z_r + \sum_{r=1}^{r=t} N_r \varepsilon_{0r}, \end{aligned} \tag{4}$$

where m is the mass of a particle: $\hbar = h/2\pi$ is Planck's constant;

$$Z_r = \sum_h \exp\left(-\frac{\varepsilon_h - \varepsilon_{0r}}{kT_p} \right) \tag{5}$$

is the sum by states of an individual particle in the subsystem C_r; ϵ_{0r} is the zero-point energy of a particle in subsystem C_r.

Expressions for the free energy of each subsystem C may be easily found on the basis of expression (4).

Let us apply the first and second laws of thermodynamics to the l-th subsystem C:

$$dQ_{pl} = dE_{pl} + dL_{pl}, \tag{6}$$

$$T_p dS_{pl} \geqslant dQ_{pl}. \tag{7}$$

where dQ_{pl} is the heat which is supplied; dE_{pl} is the increment in internal energy; $dS_{pl} = -d(\partial F_{pl}/\partial T_p)_{V,\ N_{pl}}$ is the increment in entropy; dL_{pl} is the total energy of the subsystem.

Bearing in mind that

$$F_{pl} = E_{pl} - T_p S_{pl}, \tag{8}$$

$$F = \sum_p F_p = \sum_{p,l} F_{pl}, \tag{9}$$

we find on the basis of (6) and (7) for system A

$$dF + \sum_{p,l} S_{pl} dT_p + \sum_{p,l} dL_{pl} \leqslant 0. \tag{10}$$

In the case of a process with T_p = const, taking place in a constant volume V, where

$$\left(\sum_{p,l} dL_{pl}\right)_V = 0, \tag{11}$$

the relationship (10) takes on the form

$$(dF)_{T_p, V} \leqslant 0. \tag{12}$$

The free energy of a multitemperature system at T_p, V = const, can only decrease. When the system is in equilibrium /57

$$F = F_{\min} \tag{13}$$

and

$$(dF)_{T_p, V} = 0. \tag{14}$$

As follows from equation (14), a condition for chemical equilibrium for the reaction

$$\sum \nu_i A_i = 0, \tag{15}$$

(where A_i are the chemical indices of the reacting materials; ν_i are the stoichiometric coefficients) is the relationship

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0, \tag{16}$$

where

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F_i}{\partial N_i}\right)_{T_p, V} \tag{17}$$

is the chemical potential of subsystems D made up of identical molecules.

The free energy of each of these multitemperature subsystems D is obtained by addition of the free energies of the corresponding subsystems C:

$$F_i = -kT_i N_i \ln \frac{eV}{N_i}\left(\frac{m_i kT_i}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} - \sum_p kT_p N_i \ln Z_{ip} + N_i \varepsilon_{0i}. \tag{18}$$

Here $\epsilon_{0i} = \sum_p \epsilon_{0ip}$ is the zero-point t energy of a particle in the D-subsystem.

In conformity with definition (17) for the chemical potential of a multitemperature subsystem D, we have the expression

$$\mu_i = -kT_i \ln \frac{1}{n_i}\left(\frac{m_i kT_i}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} - \sum_p kT_p \ln Z_{ip} + \varepsilon_{0i}, \tag{19}$$

where

$$n_i = \frac{N_i}{V}. \tag{20}$$

Substituting (19) in (16), we find the following condition for chemical equilibrium of a multitemperature system

$$\prod_i n_i^{kT_i \nu_i} = e^{-\sum_i \nu_i \varepsilon_{0i}} \prod_i \left\{\left(\frac{m_i kT_i}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2 kT_i} \prod_p Z_{ip}^{kT_p}\right\}^{\nu_i}. \tag{21}$$

The law of mass action for a multitemperature system is written as

$$\prod n_i^{kT_i \nu_i} = K_n. \tag{22}$$

The quantity K_n which is independent of the amount of reacting materials may be called the constant of chemical equilibrium by analogy with ordinary thermodynamics.

Let us apply our law of mass action in a multitemperature system to the ionization reaction

$$A_i + e - A_a = 0 \tag{23}$$

in the case where the temperature of rotational and oscillatory degrees of freedom is equal to the kinetic temperature of heavy particles $T = T_i = T_a$, /58

while the temperature of electron excitation is equal to the electron temperature T_e. The result is the formula

$$n_e \left(\frac{n_i}{n_a}\right)^{T/T_e} = g_e \frac{Z_i'(T_e)}{Z_a'(T_e)} \left(\frac{Z_i(T)}{Z_a(T)}\right)^{T/T_e} \left(\frac{m_e k T_e}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-\varphi/kT_e}, \tag{24}$$

where $\varphi = \sum_i \nu_i \epsilon_{0i}$ is the ionization potential; $g_e = 2$ is the statistic weight of the electrons; $Z_i(T)$ and $Z_a(T)$ are the sums by states of the rotational and oscillatory degrees of freedom; $Z_i'(T_e)$ and $Z_a'(T_e)$ are the sums by states of the electron excitation of ions and molecules respectively.

Relationship (24) is derived without consideration of the interaction between matter and radiation. Therefore the degree of ionization in actual systems containing radiation will be strictly reflected by this equation only if radiative processes produce the same balance between particles as processes of a pure collision type. In all other cases, equation (24) is applicable only if collision processes which produce ionization equilibrium play a predominant part in comparison with radiative processes. A similar requirement applies to plasmas with nonequilibrium radiation where it is assumed that the Saha equation may be used (refs. 2 and 3).

As is generally known, subsystems with characteristic kinetic temperatures are formed by electrons and heavy particles in a gas discharge at a certain degree of ionization due to the great difference between the masses of electrons and atoms (refs. 2, 4 and 5); in this regard, the excited electron states in some electric arcs have Boltzmann distribution at the electron temperature, and rotational degrees of freedom at the kinetic temperature of the heavy particles (refs. 2 and 6). In many published works, e. g., references 4, 5, 7, 8, and 9,

it is proposed that the Saha equation with electron temperature should be used for this type of two-temperature plasma, i. e., a statistical relationship derived for other physical conditions, viz. on the assumption of a single-temperature state of equilibrium for the entire particle system. It is evident that use of statistical relationship (24) found for a 2-temperature system makes more sense in cases of this type.

REFERENCES

1. Landau, L. and Lifshits, Ye. Statisticheskaya fizika (Statistical Physics). Gostekhizdat, 1951.

2. Finkel'nburg, V. and Mekker, G. Elektricheskiye dugi i termicheskaya plazma (Electric Arcs and Thermal Plasma). I. L., 1961.

3. Dewan, E. M. Phys. Fluids, 4, No. 6, 1961.

4. Kerrebrock, J. L. J. AIAA, 2, No. 6, 1964.

5. Zukoski, E. E., Cool, T. A. and Gibson, E. G. J. AIAA, 2, No. 8, 1964.

6. Engel', A. Ionizovannyye gazy (Ionized Gases). Fizmatgiz, 1959.

7. Kerrebrock, J. L. Second Symposium on Engineering Aspects of Magnetohydrodynamics. Philadelphia, 1961, Columbia Univ. Press, New York, 1962.

8. Ben Daniel, D. J. and Tamor, S. Phys. Fluids, 5, No. 4, 1962.

9. Golubev, V., Kasabov, G. and Konakh, V. Teplofizika vysokikh temperatur, 2, No. 4, 1964.

Introduction

The n-body problem is generally concerned with the motion of masses $m_1, \ldots, m_n$ $(n > 1)$, moving in inertial space under the attraction of their gravitional forces. In the case of a particle m_j being acted upon by mass m_k, we illustrate the geometry in Figure 1.

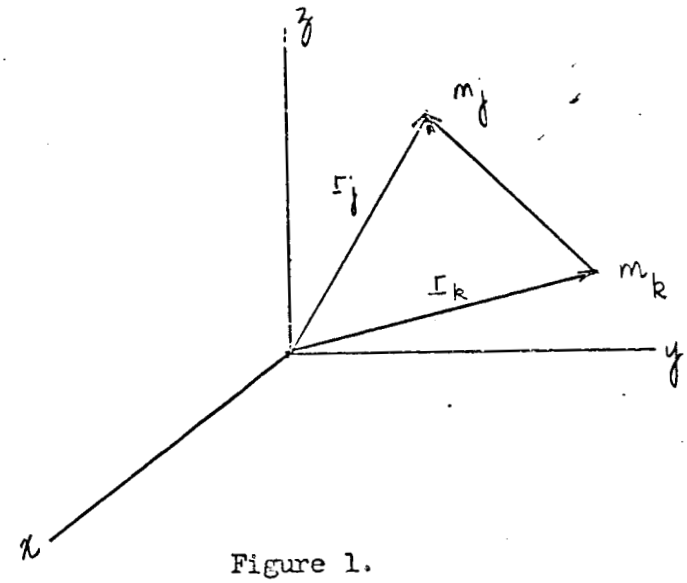

Figure 1.

With position vectors $\underline{r}_j$ and $\underline{r}_k$, the differential equation of motion due to the force on the jth particle by the kth mass is

$$m_k \ddot{\underline{r}}_k = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{n} \frac{m_j m_k}{r_{jk}^2} \frac{\underline{r}_j - \underline{r}_k}{r_{jk}} \quad , \quad (k = 1, \ldots, n) \tag{1}$$

assuming the initial position and velocity are given, i.e., $\underline{r}_k(0)$, $\underline{v}_k(0)$ and $r_{jk} > 0$, we seek a solution of (1). To realize what constitutes a solution to a differntial equation, recall the problem

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \ ,$$

where we seek a solution such that $y_0 = g(x_0)$ for a predetermined point and in general $y = g(x, c)$. Obviously to find c we solve $y_0 = g(x_0, c)$.

However, in actuality we solve $g(x, y, c) = 0$, with $g(x_0, y_0, c) = 0$. Solving for c we find an implicit solution relating x and y. For example, consider

$$\frac{dy}{dx} = \frac{2x + ye^{xy} \cos e^{xy}}{x\, e^{xy} \sin^{xy} + 1} ,$$

with solution

$$x^2 + \sin e^{xy} + y = c.$$

The latter equation is a solution in the sense that if it is differentiated you get the former. Actually such a solution serves no useful purpose unless there exists some transparency that makes it more useful.

Further, assume there exists a set of differential equations

$$\frac{dx}{dt} = f(x, y) , \quad \frac{dy}{dt} = g(x, y)$$

with initial conditions $x(0)$ and $y(0)$ given. The problem is to find solutions $x = x(t)$ and $y = y(t)$ satisfying the differential equations and the initial conditions. Simple division of these equations eliminates the variable t and yields $\frac{dy}{dx} = h(x, y)$ where $y = g(x)$. Here we have managed to reduce the system by one, and there is a chance that if the solution is transparent the reduction is useful. Thus mathematicians were led to look for integrals to systems of differential equations. Returning to equation (1), the idea is to reduce it to a system of first order differential equations of the form

$$\frac{dx_k}{dt} = f_k(x, \ldots, x_n) \quad , \text{ where } k = 1, \ldots, m \quad , \quad x_k = x_k(t) \qquad (2)$$

and $x_k(0)$ given for $k = 1, \ldots, m$. The order of (2) is $6n$, with $m = 6n$.

Assume $f(x_1, \ldots, x_m, t)$ is an integral of the system if every solution of the system gives

$$f\left[x_1(t), \ldots, x_m(t), t\right] = \text{constant}, \tag{3}$$

where the constant is determined by

$$f\left[x_1(t), \ldots, x_m(t), t\right] = f\left[\text{initial values}\right] .$$

(3) is an implicit solution of (2) in the sense that if

$$f_k\left[x_1(t), \ldots, x_m(t), t\right] = f\left[\text{initial values}\right] , \; k = 1, \ldots, m,$$

there exist m equations in n unknowns for which we can solve $x_k = x_k$ (t, initial conditions), and the problem is solved in terms of t and the initial conditions.

Illustrative Central Force Problem

Consider the 2-body problem, $n = 2$, 12 integrals, with masses moving in a field subject to the inverse square law.

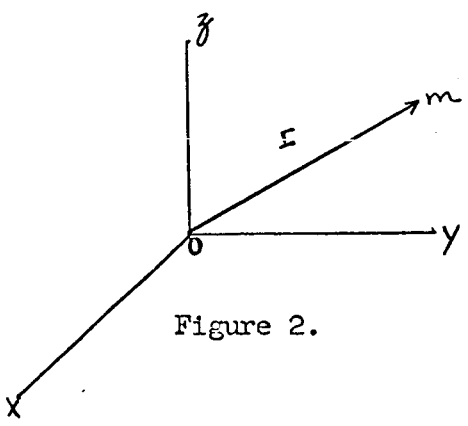

Figure 2.

$$m\ddot{\underline{r}} = -\frac{\mu m}{r^2}\frac{\underline{r}}{r} \quad , \text{ or}$$

$$\ddot{\underline{r}} = -\frac{\mu}{r^3}\underline{r} \; . \tag{4}$$

Note: $\left|\dot{\underline{r}}\right| \neq \dot{r}$

$\left|\underline{r}\right| = r$.

ПТ-10,495
Pexerox
& strip

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Том 4 1966 № 1

УДК 541.121:536.7

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ МНОГОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИСТЕМ

А. В. Потапов

Получен закон действующих масс для многотемпературной системы. Дается формула для расчета равновесной ионизации при отличии электронной температуры от температуры тяжелых частиц.

Рассмотрим систему A элементов, представляющих собой степени свободы молекул смеси идеальных газов и состоящую из квазинезависимых подсистем B, имеющих различную температуру. Механизм поддержания температуры каждой из подсистем не уточняем. Это может быть, например, более тесное взаимодействие подсистем с различными термостатами, чем между собой. В указанном случае будем считать, что энергия взаимодействия каждой подсистемы со своим термостатом в среднем мала по сравнению с энергией самой подсистемы.

Пусть подсистема B в свою очередь состоит из $(s+t)$ подсистем C: s различных сортов подсистем C_q, обладающих только поступательными степенями свободы, по N_q частиц в каждом сорте и t различных сортов подсистем C_r, имеющих только внутренние степени свободы, по N_r частиц в каждом сорте.

Свободная энергия отдельной однотемпературной подсистемы B, рассматриваемой как система частиц, может быть записана в виде [1]

$$F_p = -kT_p \ln \sum_j e^{-E_j/kT_p}, \tag{1}$$

где k — постоянная Больцмана; T_p — температура p-й подсистемы B; E_j — энергия j-го состояния подсистемы.

Заменяя в выражении (1) энергию подсистемы B — E_j на сумму энергий подсистем C — E_k, E_h, придадим выражению свободной энергии F_p форму:

$$F_p = -kT_p \ln \prod_{q=1}^{q=s} \sum_k e^{-E_k/kT_p} - kT_p \ln \prod_{r=1}^{r=t} \sum_h e^{-E_h/kT_p}. \tag{2}$$

При дальнейших преобразованиях положим, что подсистемы C_q с поступательными степенями свободы состоят из тождественных частиц, а подсистемы C_r с внутренними степенями свободы — из различимых частиц, характеризующихся той или иной поступательной скоростью. Легко убедиться, что только последовательное проведение этого принципа приводит к таким выражениям для свободной энергии $F = \sum_p F_p$ различных многотемпературных систем A, которые всегда дают при переходе к случаю $T_p = T$ известную формулу для свободной энергии однотемпературной системы.

Учитывая, что в подсистемах C s-частицы тождественны и t-частицы различимы, получим

$$F_p = -kT_p \ln \prod_{q=1}^{q=s} \frac{1}{N_q!} \left(\sum_k e^{-\varepsilon_k/kT_p} \right)^{N_q} -$$

$$-kT_p \ln \prod_{r=1}^{r=t} \left(\sum_h e^{-\varepsilon_h/kT_p} \right)^{N_r}, \tag{3}$$

где ε_k, ε_h — энергия отдельного состояния частицы.

Используя обычные преобразования, найдем далее

$$F_p = -kT_p \sum_{q=1} N_q \ln \frac{eV}{N_q} \left(\frac{m_q kT_p}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} -$$

$$-kT_p \sum_{r=1}^{r=t} N_r \ln Z_r + \sum_{r=1}^{r=t} N_r \varepsilon_{0r}, \tag{4}$$

где m — масса частицы; $\hbar = h / 2\pi$ — постоянная Планка;

$$Z_r = \sum_h \exp\left(-\frac{\varepsilon_h - \varepsilon_{0r}}{kT_p} \right) \tag{5}$$

— сумма по состояниям отдельной частицы из подсистемы C_r; ε_{0r} — нулевая энергия частицы подсистемы C_r.

Исходя из выражения (4), нетрудно установить выражения для свободной энергии каждой из подсистем C.

Применим к l-й подсистеме C первый и второй законы термодинамики:

$$dQ_{pl} = dE_{pl} + dL_{pl}, \tag{6}$$

$$T_p dS_{pl} \geqslant dQ_{pl}, \tag{7}$$

где dQ_{pl} — подведенное тепло; dE_{pl} — приращение внутренней энергии; $dS_{pl} = -d(\partial F_{pl} / \partial T_p)_{V, N_{pl}}$ — приращение энтропии; dL_{pl} — общая работа подсистемы.

Имея в виду, что

$$F_{pl} = E_{pl} - T_p S_{pl}, \tag{8}$$

$$F = \sum_p F_p = \sum_{p,l} F_{pl}, \tag{9}$$

на основании (6) и (7) найдем для системы A

$$dF + \sum_{p,l} S_{pl} dT_p + \sum_{p,l} dL_{pl} \leqslant 0. \tag{10}$$

В случае процесса с $T_p = \text{const}$, протекающего в постоянном объеме V, когда

$$\left(\sum_{p,l} dL_{pl} \right)_V = 0, \tag{11}$$

соотношение (10) принимает вид

$$(dF)_{T_p, V} \leqslant 0. \tag{12}$$

Свободная энергия многотемпературной системы при $T_p, V = \text{const}$ может только убывать. При равновесии системы

$$F = F_{\text{мин}} \tag{13}$$

и

$$(dF)_{T_p, V} = 0. \tag{14}$$

Как следует из уравнения (14), условием химического равновесия для реакции

$$\sum \nu_i A_i = 0, \tag{15}$$

где A_i — химические индексы реагирующих веществ; ν_i — стехиометрические коэффициенты,
является соотношение

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0, \tag{16}$$

где

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F_i}{\partial N_i}\right)_{T_p, V} \tag{17}$$

— химический потенциал подсистем D, составленных из одинаковых молекул.

Свободная энергия каждой такой многотемпературной подсистемы D будет получаться суммированием свободных энергий соответствующих подсистем C:

$$F_i = -kT_i N_i \ln \frac{eV}{N_i}\left(\frac{m_i k T_i}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} - \sum_p kT_p N_i \ln Z_{ip} + N_i \varepsilon_{0i}. \tag{18}$$

Здесь $\varepsilon_{0i} = \sum_p \varepsilon_{0ip}$ — нулевая энергия частицы подсистемы D.

В соответствии с определением (17) для химического потенциала многотемпературной подсистемы D будем иметь выражение

$$\mu_i = -kT_i \ln \frac{1}{n_i}\left(\frac{m_i k T_i}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} - \sum_p kT_p \ln Z_{ip} + \varepsilon_{0i}, \tag{19}$$

где

$$n_i = \frac{N_i}{V}. \tag{20}$$

Подставляя (19) в (16), найдем для химического равновесия многотемпературной системы условие в виде

$$\prod_i n_i^{kT_i \nu_i} = e^{-\sum_i \nu_i \varepsilon_{0i}} \prod_i \left\{\left(\frac{m_i k T_i}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2 kT_i} \prod_p Z_{ip}^{kT_p}\right\}^{\nu_i}. \tag{21}$$

Закон действующих масс для многотемпературной системы запишется так:

$$\prod_i n_i^{kT_i \nu_i} = K_n. \tag{22}$$

Величину K_n, не зависящую от количества реагирующих веществ, можно назвать по аналогии с обычной термодинамикой константой химического равновесия.

Применим полученный закон действующих масс многотемпературной системы, например, к реакции ионизации

$$A_i + e - A_a = 0 \tag{23}$$

в случае, когда температура вращательных и колебательных степеней свободы равна кинетической температуре тяжелых частиц $T = T_i = T_a$, а температура электронного возбуждения равна электронной температуре T_e. В результате получим формулу

$$n_e\left(\frac{n_i}{n_a}\right)^{T/T_e} = g_e\frac{Z_i'(T_e)}{Z_a'(T_e)}\left(\frac{Z_i(T)}{Z_a(T)}\right)^{T/T_e}\left(\frac{m_e kT_e}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-\varphi/kT_e}, \qquad (24)$$

где $\varphi = \sum_i \nu_i\varepsilon_{0i}$ — потенциал ионизации; $g_e = 2$ — статистический вес электронов; $Z_i(T)$ и $Z_a(T)$ — суммы по состояниям вращательных и колебательных степеней свободы, $Z_i'(T_e)$ и $Z_a'(T_e)$ — суммы по состояниям электронного возбуждения соответственно ионов и молекул.

Соотношение (24) получено без рассмотрения взаимодействия вещества с излучением. Поэтому степень ионизации в реальных системах, содержащих излучение, окажется строго соответствующей этому уравнению, если только процессы с участием излучения будут создавать тот же баланс между частицами, что и чисто столкновительные процессы. Во всех остальных случаях уравнение (24), естественно, применимо лишь там, где столкновительные процессы для установления ионизационного равновесия играют преобладающую роль в сравнении с излучательными. Подобное же требование предъявляется к плазмам с неравновесным излучением, для которых считается возможным использовать уравнение Саха [2, 3].

Как известно, вследствие большой разницы в массах электронов и атомов электроны и тяжелые частицы в газовом разряде при определенной степени ионизации образуют подсистемы с собственными кинетическими температурами [2, 4, 5]; при этом в некоторых электрических дугах возбужденные электронные состояния имеют больцмановское распределение при температуре электронов, а вращательные степени свободы — при кинетической температуре тяжелых частиц [2, 6]. Во многих опубликованных работах, например [4, 5, 7—9], для такой двухтемпературной плазмы предлагается использовать уравнение Саха с температурой электронов, т. е. статистическое соотношение, полученное для иных физических условий, именно в предположении однотемпературной квазиравновесности всей системы частиц. По-видимому, использование в подобных случаях статистического соотношения (24), найденного для двухтемпературной системы, будет более обоснованно.

Москва

Поступила в редакцию
12 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ландау, Е. Лифшиц. Статистическая физика. Гостехиздат, 1951.
2. В. Финкельнбург, Г. Меккер. Электрические дуги и термическая плазма, ИЛ, 1961.
3. E. M. Dewan. Phys. Fluids, 4, № 6, 1961.
4. J. L. Kerrebrock. J. AIAA, 2, № 6, 1964.
5. E. E. Zukoski, T. A. Cool, E. G. Gibson. J. AIAA, 2, № 8, 1964.
6. А. Энгель. Ионизованные газы. Физматгиз, 1959.
7. J. L. Kerrebrock. Second Symposium on engineering aspects of magnetohydrodynamics. Philadelphia, 1961, Columbia Univ. Press. New York, 1962.
8. D. J. Ben Daniel, S. Tamor. Phys. Fluids, 5, № 4, 1962.
9. В. Голубев, Г. Касабов, В. Конах. Теплофизика высоких температур, 2, № 4, 1964.

Am 29218 #

[illegible] EQUILIBRIUM OF MULTITEMPERATURE SYSTEMS KHIMICHESKOE RAVNOVESIE MNOGOTEMPERATURNYKH [illegible]].

A. V. Potapov.

Teplofizika Vysokikh Temperatur, vol. 4, Jan.-Feb. 1966, p. 55-58. 9 refs. In Russian

Derivation of the law of mass action for a multitemperature system. A formula is derived for calculating equilibrium ionization when the electron temperature differs from the heavy-particle temperature.

R.A.F.

ПГ-10,495

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Том 4 1966 № 1

1000 W

УДК 541.121:536.7

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ МНОГОТЕМПЕРАТУРНЫХ СИСТЕМ

А. В. Потапов

Получен закон действующих масс для многотемпературной системы. Дается формула для расчета равновесной ионизации при отличии электронной температуры от температуры тяжелых частиц.

Рассмотрим систему A элементов, представляющих собой степени свободы молекул смеси идеальных газов и состоящую из квазинезависимых подсистем B, имеющих различную температуру. Механизм поддержания температуры каждой из подсистем не уточняем. Это может быть, например, более тесное взаимодействие подсистем с различными термостатами, чем между собой. В указанном случае будем считать, что энергия взаимодействия каждой подсистемы со своим термостатом в среднем мала по сравнению с энергией самой подсистемы.

Пусть подсистема B в свою очередь состоит из $(s+t)$ подсистем C: s различных сортов подсистем C_q, обладающих только поступательными степенями свободы, по N_q частиц в каждом сорте и t различных сортов подсистем C_r, имеющих только внутренние степени свободы, по N_r частиц в каждом сорте.

Свободная энергия отдельной однотемпературной подсистемы B, рассматриваемой как система частиц, может быть записана в виде [1]

$$F_p = -kT_p \ln \sum e^{-E_j/kT_p}, \tag{1}$$

где k — постоянная Больцмана; T_p — температура p-й подсистемы B; E_j — энергия j-го состояния подсистемы.

Заменяя в выражении (1) энергию подсистемы B — E_j на сумму энергий подсистем C [illegible] E_h, придадим выражению свободной энергии F_p форму:

$$F_p = -[illegible] \prod_{q=1}^{q=s} \sum_k [illegible] - kT_p \ln \prod_{r=1}^{r=t} \sum [illegible] \tag{2}$$

[illegible] преобразования [illegible] ложим [illegible] системы C_q с поступательными степенями свободы [illegible] из тождественных частиц, а подсистемы [illegible] внутренними степенями свободы [illegible] различимых частиц, [illegible] той [illegible] поступательной скоростью. Легко [illegible] приво[illegible] для свободной [illegible] $F = [illegible]$ [illegible]

[illegible] системы A, [illegible] дают при [illegible] формулу для [illegible] энергии [illegible] ной [illegible]

Учитывая, что в подсистемах C s-частицы тождественны и t-частицы различимы, получим

$$F_p = -kT_p \ln \prod_{q=1}^{q=s} \frac{1}{N_q!} \left(\sum_k e^{-\varepsilon_k/kT_p} \right)^{N_q} -$$

$$- kT_p \ln \prod_{r=1}^{r=t} \left(\sum_h e^{-\varepsilon_h/kT_p} \right)^{N_r}, \tag{3}$$

где ε_k, ε_h — энергия отдельного состояния частицы.

Используя обычные преобразования, найдем далее

$$F_p = -kT_p \sum_{q=1} N_q \ln \frac{eV}{N_q} \left(\frac{m_q kT_p}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} -$$

$$- kT_p \sum_{r=1}^{r=t} N_r \ln Z_r + \sum_{r=1}^{r=t} N_r \varepsilon_{0r}, \tag{4}$$

где m — масса частицы; $\hbar = h/2\pi$ — постоянная Планка;

$$Z_r = \sum_h \exp\left(-\frac{\varepsilon_h - \varepsilon_{0r}}{kT_p} \right) \tag{5}$$

— сумма по состояниям отдельной частицы из подсистемы C_r; ε_{0r} — нулевая энергия частицы подсистемы C_r.

Исходя из выражения (4), нетрудно установить выражения для свободной энергии каждой из подсистем C.

Применим к l-й подсистеме C первый и второй законы термодинамики:

$$dQ_{pl} = dE_{pl} + dL_{pl}, \tag{6}$$

$$T_p dS_{pl} \geqslant dQ_{pl}, \tag{7}$$

где dQ_{pl} — подведенное тепло; dE_{pl} — приращение внутренней энергии; $dS_{pl} = -d(\partial F_{pl}/\partial T_p)_{V, N_{pl}}$ — приращение энтропии; dL_{pl} — общая работа подсистемы.

Имея в виду, что

$$F_{pl} = E_{pl} - T_p S_{pl}, \tag{8}$$

$$F = \sum_p F_p = \sum_{p,l} F_{pl}, \tag{9}$$

на основании (6) и (7) найдем для системы A

$$dF + \sum_{p,l} S_{pl} dT_p + \sum_{p,l} dL_{pl} \leqslant 0. \tag{10}$$

В случае процесса с $T_p = \text{const}$, протекающего в постоянном объеме V, когда

$$\left(\sum_{p,l} dL_{pl} \right)_V = 0, \tag{11}$$

соотношение (10) принимает вид

$$(dF)_{T_p, V} \leqslant 0. \tag{12}$$

в случае, когда температура вращательных и колебательных степеней свободы равна кинетической температуре тяжелых частиц $T = T_i = T_a$, а температура электронного возбуждения равна электронной температуре T_e. В результате получим формулу

$$n_e \left(\frac{n_i}{n_a}\right)^{T/T_e} = g_e \frac{Z_i'(T_e)}{Z_a'(T_e)} \left(\frac{Z_i(T)}{Z_a(T)}\right)^{T/T_e} \left(\frac{m_e k T_e}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-\varphi/kT_e}, \qquad (24)$$

где $\varphi = \sum_i \nu_i \varepsilon_{0i}$ — потенциал ионизации; $g_e = 2$ — статистический вес электронов; $Z_i(T)$ и $Z_a(T)$ — суммы по состояниям вращательных и колебательных степеней свободы, $Z_i'(T_e)$ и $Z_a'(T_e)$ — суммы по состояниям электронного возбуждения соответственно ионов и молекул.

Соотношение (24) получено без рассмотрения взаимодействия вещества с излучением. Поэтому степень ионизации в реальных системах, содержащих излучение, окажется строго соответствующей этому уравнению, если только процессы с участием излучения будут создавать тот же баланс между частицами, что и чисто столкновительные процессы. Во всех остальных случаях уравнение (24), естественно, применимо лишь там, где столкновительные процессы для установления ионизационного равновесия играют преобладающую роль в сравнении с излучательными. Подобное же требование предъявляется к плазмам с неравновесным излучением, для которых считается возможным использовать уравнение Саха [2, 3].

Как известно, вследствие большой разницы в массах электронов и атомов электроны и тяжелые частицы в газовом разряде при определенной степени ионизации образуют подсистемы с собственными кинетическими температурами [2, 4, 5]; при этом в некоторых электрических дугах возбужденные электронные состояния имеют больцмановское распределение при температуре электронов, а вращательные степени свободы — при кинетической температуре тяжелых частиц [2, 6]. Во многих опубликованных работах, например [4, 5, 7—9], для такой двухтемпературной плазмы предлагается использовать уравнение Саха с температурой электронов, т. е. статистическое соотношение, полученное для иных физических условий, именно в предположении однотемпературной квазиравновесности всей системы частиц. По-видимому, использование в подобных случаях статистического соотношения (24), найденного для двухтемпературной системы, будет более обоснованно.

Москва

Поступила в редакцию
12 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ландау, Е. Лифшиц. Статистическая физика. Гостехиздат, 1951.
2. В. Финкельнбург, Г. Меккер. Электрические дуги и термическая плазма. ИЛ, 1961.
3. E. M. Dewan. Phys. Fluids, 4, № 6, 1961.
4. J. L. Kerrebrock. J. AIAA, 2, № 6, 1964.
5. E. E. Zukoski, T. A. Cool, E. G. Gibson. J. AIAA, 2, № 8, 1964.
6. А. Энгель. Ионизованные газы. Физматгиз, 1959.
7. J. L. Kerrebrock. Second Symposium on engineering aspects of magnetohydrodynamics. Philadelphia, 1961, Columbia Univ. Press. New York, 1962.
8. D. J. Ben Daniel, S. Tamor. Phys. Fluids, 5, № 4, 1962.
9. В. Голубев, Г. Касабов, В. Конах. Теплофизика высоких температур, 2, № 4, 1964.