

ТЕРМИЧЕСКАЯ ИОНИЗАЦИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ  
НЕКОТОРЫХ СМЕСЕЙ И ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

Г. С. Аравин, В. П. Шевелев

(Москва)

На основе термической природы ионизации (уравнение Саха) производится вычисление концентрации электронов и электропроводности различных инертных газов (аргон, азот, гелий) с присадками наиболее легко ионизирующихся веществ (цезий, калий, натрий) в области температур 1500—4000° К, а также продуктов сгорания некоторых газообразных высококалорийных горючих топлив при атмосферном давлении с теми же присадками. Анализируется зависимость электропроводности смеси от температуры, давления, рода газа и количества присадки. Расчет производится без учета влияния на концентрацию электронов и электропроводность соответственно электрических и магнитных полей. Данные расчета следует рассматривать как приближенные.

**1. Термическая ионизация смеси газов.** Для достаточно высоких температур, при которых происходят диссоциация и ионизация компонент смеси, точное определение полного состава нейтральных и заряженных компонент смеси требует одновременного решения системы уравнений химических и ионизационных равновесий. Однако, как показали предварительные расчеты, при достаточно малой степени ионизации допустимо пренебречь последней и решать сначала систему только химических равновесий, а затем, располагая химическим составом нейтральных частиц как окончательным, независимо рассматривать равновесные процессы ионизации и образования ионов. В дальнейшем нас будет интересовать область температур и давлений, где в основном происходит однократная ионизация компонент смеси и вторичная ионизация их практически не имеет места.

Реальная смесь в общем случае состоит из нескольких компонент, способных, с одной стороны, ионизироваться и, с другой, образовывать отрицательные ионы; поэтому при выводе общих соотношений термодинамически равновесной концентрации электронов будем в отличие от предыдущих работ [1-6] учитывать как процессы ионизации, так и процессы образования отрицательных ионов.

Пусть в условиях постоянного давления равновесный процесс ионизации и рекомбинации каждой из компонент  $A$  сорта  $i$ , составляющих смесь, происходит по соотношению  $A_i \rightleftharpoons A_i^+ + e$ , а процесс образования и распада отрицательных ионов  $B^-$  сорта  $j$  по соотношению  $B_j^- \rightleftharpoons B_j + e$ . Тогда, выражая константы равновесия через парциальные давления соответствующих реагентов, получим

$$K_i = \frac{p_i^+ p_e}{p_i}, \quad K_j = \frac{p_j p_e}{p_j^-} \quad (1.1)$$

Из закона сохранения вещества, зарядов и равенства полного давления ионизированной смеси сумме парциальных давлений составляющих следует

$$p_i^0 = \frac{m}{m_0} (p_i + p_i^+), \quad p_j^0 = \frac{m}{m_0} (p_j + p_j^-) \quad (1.2)$$

$$\sum_i p_i^+ = p_e + \sum_j p_j^-, \quad p = \sum_i (p_i + p_i^+) + \sum_j (p_j + p_j^-) + p_e \quad (1.3)$$

Здесь  $p_i^0$  и  $p_j^0$  — начальные (до процесса ионизации и образования отрицательных ионов) парциальные давления ионизирующихся и электроотрицательных компонент смеси,  $m_0$  и  $m$  — начальное и конечное число молей смеси,  $p_e$  — парциальное давление электронов.

Таблица 1

Значения потенциалов ионизации  $V_i$  и отношения статистических весов основного состояния  $2g_+/g$  для различных компонент (в квадратных скобках указаны литературные источники)

| Компонента | Cs             | K                                  | Na             | NO             | O <sub>2</sub>  | H <sub>2</sub> O | OH             | H              |
|------------|----------------|------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|----------------|----------------|
| $V_i, эв$  | 3.893<br>[13]  | 4.339<br>[13]                      | 5.138<br>[13]  | 9.250<br>[14]  | 12.075<br>[15]  | 12.590<br>[15]   | 13.180<br>[16] | 13.595<br>[13] |
| $2g_+/g$   | 1<br>[19]      | 1<br>[19]                          | 1<br>[19]      | —<br>—         | 8/3<br>[20, 21] | 4<br>[20, 21]    | 3/2<br>[20]    | 1<br>[19]      |
| Компонента | O              | CO <sub>2</sub>                    | CO             | H <sub>2</sub> | N <sub>2</sub>  | Ar               | He             |                |
| $V_i, эв$  | 13.614<br>[13] | 13.790<br>[15]                     | 14.010<br>[15] | 15.427<br>[17] | 15.600<br>[18]  | 15.755<br>[13]   | 24.580<br>[13] |                |
| $2g_+/g$   | 8/9<br>[19]    | 4<br>Ори-<br>енти-<br>ровоч-<br>но | 4<br>[20]      | 4<br>[20]      | 4<br>[20]       | 12<br>[19]       | 4<br>[19]      |                |

Решение этой системы уравнений для парциального давления электронов дает следующее выражение:

$$p_e = \frac{p - p_e}{p} \left( \sum_i \frac{K_i p_i^0}{K_i + p_e} - \sum_j \frac{p_j^0 p_e}{K_j + p_e} \right) \quad (1.4)$$

Пренебрегая здесь величиной  $p_e$  по сравнению с  $p$  ( $p_e \ll p$ ), имеем

$$p_e = \sum_i \frac{K_i p_i^0}{K_i + p_e} - \sum_j \frac{p_j^0 p_e}{K_j + p_e} \quad (1.5)$$

Заметим, что это допущение равносильно рассмотрению указанных процессов при постоянном объеме.

Как показывает расчет, в случае высоких значений потенциалов ионизации смеси (например, в продуктах сгорания без присадок легко ионизирующихся веществ, табл. 1 и 2) константы равновесия процессов ионизации и рекомбинации  $K_i$  на много порядков меньше парциального давления электронов  $p_e$ , а последнее, в свою очередь, на много порядков меньше констант равновесия процессов образования и распада отрицательных ионов  $K_j$  по причине малых значений энергии электронного сродства ( $0.87 \div 1.735$  эв). Учитывая это, получаем сравнительно простое соотношение для определения парциального давления электронов при малой степени ионизации

$$p_e = \left[ \sum_i K_i p_i^0 / \left( 1 + \sum_j \frac{p_j^0}{K_j} \right) \right]^{1/2} \quad (1.6)$$

которое в случае отсутствия образования отрицательных ионов принимает известный [4] вид

$$p_e = \left( \sum_i K_i p_i^0 \right)^{1/2} \quad (1.7)$$

Таблица 3

Химический состав и температура продуктов сгорания  $T_*$ , °К различных горючих смесей при давлении  $p = 1 \text{ Атм}$  и начальной температуре  $T = 298 \text{ К}$  ( $\beta$  — объемный процент горючего в исходной смеси)

| Горючая смесь                           | $\beta$ | $T_*$ , °К | Частичные давления компонент, $p_*$ , Атм |                       |                          |                       |                       |                       |                      |                       |                  |                  |  |
|---|---------|------------|---|-----------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|------------------|------------------|--|
|   |         |            | $p_{\text{NO}}$                           | $p_{\text{O}_2}$      | $p_{\text{H}_2\text{O}}$ | $p_{\text{OH}}$       | $p_{\text{H}}$        | $p_{\text{O}}$        | $p_{\text{CO}_2}$    | $p_{\text{CO}}$       | $p_{\text{H}_2}$ | $p_{\text{N}_2}$ |  |
| Водород — воздух                        | 29.6    | 2387       | $2.729 \cdot 10^{-8}$                     | $5.006 \cdot 10^{-8}$ | $3.24 \cdot 10^{-1}$     | $6.178 \cdot 10^{-3}$ | $1.859 \cdot 10^{-3}$ | $3.618 \cdot 10^{-3}$ | —                    | $1.552 \cdot 10^{-2}$ | $0.644$          | —                |  |
| Водород — кислород                      | 69.3    | 3065       | —   | $4.48 \cdot 10^{-2}$  | $5.95 \cdot 10^{-1}$     | $7.63 \cdot 10^{-2}$  | $3.17 \cdot 10^{-2}$  | —                     | $1.57 \cdot 10^{-1}$ | —                     | —                | —                |  |
| Ацетилен — воздух                       | 9.3     | 2575       | $3.270 \cdot 10^{-8}$                     | $3.71 \cdot 10^{-8}$  | $8.92 \cdot 10^{-2}$     | $5.74 \cdot 10^{-3}$  | $3.79 \cdot 10^{-3}$  | $1.34 \cdot 10^{-3}$  | $8.56 \cdot 10^{-2}$ | $1.22 \cdot 10^{-2}$  | $0.696$          | —                |  |
| Ацетилен — кислород                     | 28.2    | 3210       | —   | $2.45 \cdot 10^{-1}$  | $1.19 \cdot 10^{-1}$     | $8.61 \cdot 10^{-2}$  | $4.13 \cdot 10^{-2}$  | $1.16 \cdot 10^{-1}$  | $2.15 \cdot 10^{-1}$ | $2.07 \cdot 10^{-2}$  | —                | —                |  |
| Оксид углерода — кислород (+0,44% воды) | 66.7    | 2965       | —   | $1.51 \cdot 10^{-1}$  | $1.33 \cdot 10^{-3}$     | $6.10 \cdot 10^{-3}$  | $1.64 \cdot 10^{-3}$  | $3.87 \cdot 10^{-2}$  | $4.59 \cdot 10^{-1}$ | $3.43 \cdot 10^{-1}$  | —                | —                |  |

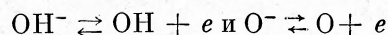
Необходимые константы равновесия, входящие в формулы, могут быть вычислены, как известно, по уравнению Саха, которое для одноатомного газа при температурах, когда, с одной стороны, возбуждением электронов относительно основного уровня можно пренебречь<sup>1</sup> и, с другой стороны, не учитывать тонкую структуру основного состояния, имеет вид

$$\lg K = -\frac{5040I}{T} +$$

$$+ 2.5 \lg T - 6.48 + \lg \frac{2g_1}{g_2} \quad (1.8)$$

Здесь в зависимости от рассматриваемого процесса  $K$  означает константу равновесия процессов ионизации и рекомбинации  $K_i$  или образования и распада отрицательных ионов  $K_j$  [Атм],  $I$  — потенциал ионизации<sup>2</sup>  $V_i$  или энергию электронного сродства  $E_j$  [эВ],  $g_1$  и  $g_2$  — статистические веса основных состояний положительного иона и нейтральной компоненты или электроотрицательной компоненты и отрицательного иона;  $T$  — температура [°К].

В применении к молекулярным компонентам уравнение (1.8) следует считать приближенным — в нем не учитываются вклады вращательных и колебательных степеней свободы молекул. Однако погрешность, проистекающая по этой причине, невелика, так как отношение колебательных и вращательных статистических сумм молекул и их ионов в области наших температур (1500–4000°К) близко к единице [3]. Тем не менее для процесса ионизации  $\text{NO} \rightleftharpoons \text{NO}^+ + e$ , дающего основной вклад в концентрацию электронов в продуктах сгорания чистых (без присадок) смесей, а также для основных процессов образования и распада отрицательных ионов



(см. ниже) нами в дальнейшем используются имеющиеся более точно рассчитанные константы равновесия<sup>3</sup>, приведенные в табл. 3.

<sup>1</sup> Даже для таких легко ионизирующих веществ, как щелочные металлы, погрешность вследствие этого пренебрежимо мала и учет ее практически не имеет смысла.

<sup>2</sup> Снижение потенциала ионизации [5, 7] по причине экранирования частицы полями окружающих зарядов не учитывается.

<sup>3</sup> Данные нам любезно представлены Л. В. Гурвичем.

Концентрация электронов определяется по формуле

$$n_e = \frac{p_e}{p} n \quad (1.9)$$

Здесь  $p_e$  и  $p$  — соответственно парциальное давление электронов и общее давление смеси [Атм],  $n$  — общая концентрация молекул при данном давлении и температуре [см<sup>-3</sup>].

Анализ соотношений (1.8), (1.5) и (1.9) показывает, что концентрация электронов многокомпонентной смеси определяется в основном компонентой, имеющей самый низкий потенциал ионизации, хотя и присутствующей в незначительном количестве. С дальнейшим повышением температуры, когда эта

компонента оказывается практически полностью ионизированной и перестает играть роль в общей ионизации смеси, ионизация электронов определяется последовательно каждой следующей наиболее легко ионизируемой остающейся компонентой вплоть до ее полной ионизации. Концентрация отрицательных ионов в противоположность процессу ионизации определяется в основном компонентой, обладающей наибольшей величиной электронного сродства, причем с увеличением температуры концентрация их уменьшается. Естественно, что наличие электроотрицательных компонент в смеси при прочих равных условиях снижает концентрацию электронов за счет их захвата этими компонентами.

Известно, что с целью повышения электропроводности газов к последним добавляют небольшое количество легкоионизирующихся веществ, чаще всего щелочных металлов, обладающих наиболее низкими значениями потенциалов ионизации. Необходимо, однако, заметить, что при добавке щелочных металлов в горючие смеси в общем случае следует учитывать возможность образования их соединений с некоторыми компонентами продуктов сгорания и уменьшения за счет этого концентрации этих металлов, а следовательно, и концентрации электронов в смеси. Наиболее вероятными являются гидроксиды щелочных металлов CsOH [9,10], KOH [11,12], NaOH [9] и окись калия K<sub>2</sub>O [11]; из них более стабильными при повышении температуры оказываются CsOH и KOH.

Оценим приближенно количество связанного с гидроксидом щелочного металла А. Используя для процесса  $AOH \rightleftharpoons A + OH$  соотношения

$$K_{AOH} = \frac{p_A p_{OH}}{p_{AOH}}, \quad p_A^0 = p_A + p_{AOH}$$

и полагая, что при малых количествах присадок  $p_{OH} \approx p_{OH}^0$  находим отношение парциального давления связанного металла  $p_{AOH}$  (гидроокиси) к начальному парциальному давлению паров металла  $p_A^0$

$$\frac{p_{AOH}}{p_A^0} = \frac{p_{OH}^0}{p_{OH}^0 + K_{AOH}} \quad (1.10)$$

Согласно [9-10] для процессов  $CsOH \rightleftharpoons Cs + OH$  и  $KOH \rightleftharpoons K + OH$  при температуре  $T = 2000^\circ K$  константы равновесия соответственно равны  $K_{CsOH} = 3.2 \cdot 10^{-4}$  и  $K_{KOH} = 10^{-3}$  Атм, а тепловые эффекты — 91 и 86 ккал / моль. Экстраполируя эти величины констант к значению температур рассчитываемых нами горючих смесей (табл. 2), по формуле (1.10)

Таблица 3

Константы равновесия для процессов  
 $NO \rightleftharpoons NO^+ + e$ ,  $OH^- \rightleftharpoons OH + e$ ,  $O^- \rightleftharpoons O + e$

| Т°К  | $K_{NO}$               | $K_{OH^-}$ | $K_{O^-}$ |
|------|------------------------|------------|-----------|
| 2300 | $1.764 \cdot 10^{-19}$ | 0.1253     | 0.1521    |
| 2400 | $1.366 \cdot 10^{-18}$ | 0.2017     | 0.2304    |
| 2500 | $9.012 \cdot 10^{-18}$ | 0.3141     | 0.3389    |
| 2600 | $5.162 \cdot 10^{-17}$ | 0.4746     | 0.4859    |
| 2700 | —                      | 0.6981     | 0.6806    |
| 2800 | —                      | 1.003      | 0.9337    |
| 2900 | —                      | 1.409      | 1.257     |
| 3000 | —                      | 1.943      | 1.665     |
| 3100 | —                      | 2.632      | 2.170     |
| 3200 | —                      | 3.505      | 2.790     |

Таблица 4

Значения концентрации электронов  $n_e$  см<sup>-3</sup> и электропроводности  $\sigma$  ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> для инертных газов с присадками 1% по весу цезия, калия и натрия, а также для чистых паров щелочных металлов при различных температурах  $T^\circ\text{K}$  и давлении  $p=1$  Атм

| Смесь                | T°K      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|----------------------|----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                      | 1500     | 2000                 | 2500                 | 3000                 | 3500                 | 4000                 |                      |
| Ag+1%Cs,             | $n_e$    | $4.15 \cdot 10^{11}$ | $1.93 \cdot 10^{13}$ | $1.94 \cdot 10^{14}$ | $8.65 \cdot 10^{14}$ | $2.25 \cdot 10^{15}$ | $3.74 \cdot 10^{15}$ |
|                      | $\sigma$ | $5.91 \cdot 10^{-3}$ | $2.89 \cdot 10^{-1}$ | 2.18                 | 4.83                 | 7.70                 | 10.20                |
| Ag+1%K               | $n_e$    | $1.36 \cdot 10^{11}$ | $9.68 \cdot 10^{12}$ | $1.27 \cdot 10^{14}$ | $7.04 \cdot 10^{14}$ | $2.32 \cdot 10^{15}$ | $5.30 \cdot 10^{15}$ |
|                      | $\sigma$ | $6.36 \cdot 10^{-4}$ | $5.15 \cdot 10^{-2}$ | $6.50 \cdot 10^{-1}$ | 2.63                 | 5.90                 | 9.43                 |
| N <sub>2</sub> +1%Cs | $n_e$    | $3.45 \cdot 10^{11}$ | $1.60 \cdot 10^{12}$ | $1.60 \cdot 10^{13}$ | $7.90 \cdot 10^{14}$ | $1.80 \cdot 10^{15}$ | $2.83 \cdot 10^{15}$ |
|                      | $\sigma$ | $1.19 \cdot 10^{-3}$ | $5.57 \cdot 10^{-2}$ | $5.06 \cdot 10^{-1}$ | 1.87                 | 3.86                 | 5.57                 |
| N <sub>2</sub> +1%K  | $n_e$    | $1.11 \cdot 10^{11}$ | $8.07 \cdot 10^{12}$ | $1.06 \cdot 10^{14}$ | $5.84 \cdot 10^{14}$ | $1.92 \cdot 10^{15}$ | $4.29 \cdot 10^{15}$ |
|                      | $\sigma$ | $2.86 \cdot 10^{-4}$ | $2.19 \cdot 10^{-2}$ | $2.79 \cdot 10^{-1}$ | 1.37                 | 3.55                 | 6.30                 |
| N <sub>2</sub> +1%Na | $n_e$    | $6.71 \cdot 10^9$    | $1.04 \cdot 10^{12}$ | $2.16 \cdot 10^{13}$ | $1.65 \cdot 10^{14}$ | $7.01 \cdot 10^{14}$ | $2.05 \cdot 10^{15}$ |
|                      | $\sigma$ | $1.58 \cdot 10^{-5}$ | $2.61 \cdot 10^{-3}$ | $5.54 \cdot 10^{-2}$ | $4.19 \cdot 10^{-1}$ | 1.59                 | 3.85                 |
| He+1%Cs              | $n_e$    | $1.32 \cdot 10^{11}$ | $6.07 \cdot 10^{12}$ | $5.98 \cdot 10^{13}$ | $2.40 \cdot 10^{14}$ | $4.60 \cdot 10^{14}$ | $5.20 \cdot 10^{14}$ |
|                      | $\sigma$ | $3.84 \cdot 10^{-4}$ | $2.02 \cdot 10^{-2}$ | $2.12 \cdot 10^{-2}$ | $8.40 \cdot 10^{-1}$ | 1.59                 | 1.93                 |
| He+1%K               | $n_e$    | $4.32 \cdot 10^{10}$ | $3.08 \cdot 10^{12}$ | $3.98 \cdot 10^{13}$ | $2.17 \cdot 10^{14}$ | $6.41 \cdot 10^{14}$ | $9.50 \cdot 10^{14}$ |
|                      | $\sigma$ | $1.20 \cdot 10^{-4}$ | $9.80 \cdot 10^{-3}$ | $1.38 \cdot 10^{-1}$ | $7.45 \cdot 10^{-1}$ | 1.97                 | 2.89                 |
| 100%Cs               | $n_e$    | $7.58 \cdot 10^{12}$ | $3.54 \cdot 10^{14}$ | $3.55 \cdot 10^{15}$ | $1.68 \cdot 10^{16}$ | $4.97 \cdot 10^{16}$ | $1.11 \cdot 10^{17}$ |
|                      | $\sigma$ | $3.80 \cdot 10^{-4}$ | $2.01 \cdot 10^{-2}$ | $2.14 \cdot 10^{-1}$ | 1.08                 | 3.09                 | 6.57                 |
| 100%K                | $n_e$    | $1.35 \cdot 10^{12}$ | $9.59 \cdot 10^{13}$ | $1.26 \cdot 10^{15}$ | $7.06 \cdot 10^{15}$ | $2.40 \cdot 10^{16}$ | $6.03 \cdot 10^{16}$ |
|                      | $\sigma$ | $6.80 \cdot 10^{-5}$ | $5.54 \cdot 10^{-3}$ | $8.05 \cdot 10^{-2}$ | $4.78 \cdot 10^{-1}$ | 1.62                 | 3.99                 |
| 100%Na               | $n_e$    | $6.12 \cdot 10^{10}$ | $9.49 \cdot 10^{12}$ | $1.97 \cdot 10^{14}$ | $1.51 \cdot 10^{15}$ | $6.46 \cdot 10^{15}$ | $1.93 \cdot 10^{16}$ |
|                      | $\sigma$ | $4.10 \cdot 10^{-6}$ | $7.34 \cdot 10^{-4}$ | $1.70 \cdot 10^{-2}$ | $1.40 \cdot 10^{-1}$ | $6.18 \cdot 10^{-1}$ | 1.81                 |

находим, что в продуктах сгорания топливо-кислородных смесей вследствие высокой их температуры практически не оказывается связанного с гидроксидом цезия и калия, в продуктах же сгорания топливо-воздушных смесей, имеющих более низкую температуру, обнаруживается не более 30% связанного цезия и 10% связанного с гидроксидом калия; ради упрощения расчетов концентрации электронов и электропроводности это не учитывается в дальнейшем.

2. Исходные данные для расчета концентрации электронов и электропроводности смеси газов. Значения потенциалов ионизации и отношений статистических весов основного состояния, необходимые для расчета компонент различных смесей и продуктов сгорания, приняты согласно табл. 1, из которой видно, что наименьшими величинами потенциалов ионизации обладают щелочные металлы Cs, K, Na и окись азота NO<sup>1</sup>. Наиболь-

<sup>1</sup> Отношение статистических весов  $2q_{O_2}/q_{O_2}$  при расчете константы равновесия процесса образования и распада отрицательных ионов молекулярного кислорода принято равным 1.5.

шую величину электронного сродства из указанных в таблице компонент, насколько нам известно, имеют ОН — 1.735 эв [22], О — 1.465 эв [23,24] и О<sub>2</sub> — 0.87 эв [25].

Равновесный химический состав продуктов и температура сгорания T\* К используемых горючих смесей<sup>1</sup> приведены в табл. 2.

Электропроводность смеси определяется по соотношению [27,28]

$$\sigma = 0.532 \frac{e^2 n_e}{(m_e kT)^{1/2} \sum_i n_i Q_i} \quad (2.1)$$

где  $e$  и  $m_e$  — соответственно заряд и масса электрона,  $n_e$  — концентрация электронов [см<sup>-3</sup>],  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура [°К],  $n_i$  и  $Q_i$  — концентрация [см<sup>-3</sup>] и среднее электронное диффузионное поперечное сечение столкновения для нейтральных частиц или ионов смеси [см<sup>2</sup>]. Последнее для ионов вычисляется по формуле [28]

$$Q_{ei} = 0.80 \left( \frac{e^2}{kT} \right)^2 \ln \left[ \frac{1.5 (k^3 T^3)^{1/2}}{\sqrt{2} e^3 (\pi n_e)^{1/2}} \right]$$

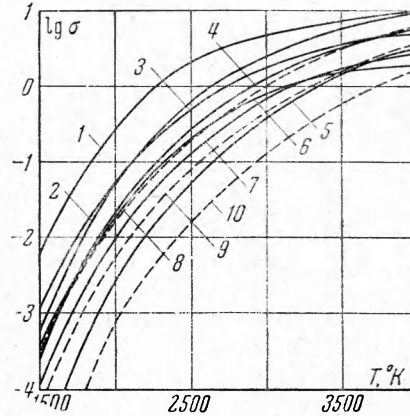
Для поперечных сечений столкновения электронов с нейтральными компонентами мало достоверных данных, относящихся к интересующим нас медленным электронам с энергией менее 0,5 эв. При расчете электропроводности смесей аргона, гелия и азота с присадками цезия, калия и натрия в интервале температур от 1500 до 4000° К приняты следующие величины сечений: для Ar —  $2 \cdot 10^{-17}$  [29, 30], He —  $6.8 \cdot 10^{-16}$  [31], N<sub>2</sub> — в зависимости от температуры  $(5.0 \div 7.4) \cdot 10^{-16}$  [29], Cs и K —  $4 \cdot 10^{-14}$  [32], Na —  $3 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup> [32].

Величины сечений столкновения с электронами компонент продуктов сгорания приняты: для Н —  $1.5 \cdot 10^{-15}$  [33], Н<sub>2</sub> —  $1.2 \cdot 10^{-15}$  [32, 34], О —  $(1.6 \div 2.1) \cdot 10^{-15}$ , О<sub>2</sub> —  $(3.3 \div 3.6) \cdot 10^{-16}$ , N<sub>2</sub> —  $(6.3 \div 6.4) \cdot 10^{-16}$ , NO —  $(5.4 \div 5.6) \cdot 10^{-16}$  [29], CO —  $(7 \div 8) \cdot 10^{-16}$ , CO<sub>2</sub> —  $(1.2 \div 3) \cdot 10^{-15}$  [33], H<sub>2</sub>O —  $(5 \div 7) \cdot 10^{-15}$  [33, 34], OH —  $2 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup> (ориентировочно).

Из приведенных данных следует, что наибольшими величинами поперечных сечений столкновения обладают щелочные металлы и наименьшими — аргон (эффект Рамзауэра — Таунсенда).

**3. Результаты расчета.** а. *Концентрация электронов и электропроводность инертных газов с присадкой щелочных металлов.* Расчетная зависимость концентрации электронов и электропроводности смеси от температуры, давления и количества присадки произведена в практически интересном диапазоне изменения каждого из этих параметров.

Результаты расчета по соотношениям (1.5), (1.9) и (2.1) концентрации электронов и электропроводности инертных газов аргона, гелия и азота<sup>2</sup> с присадкой цезия, калия, а для азота еще и натрия в интервале температур от 1500 до 4000° К при атмосферном давлении и постоянном содержании присадки в количестве 1% от веса смеси представлены в табл. 4 и для электропроводности графически на фиг. 1 и 2. Для сопоставления здесь же



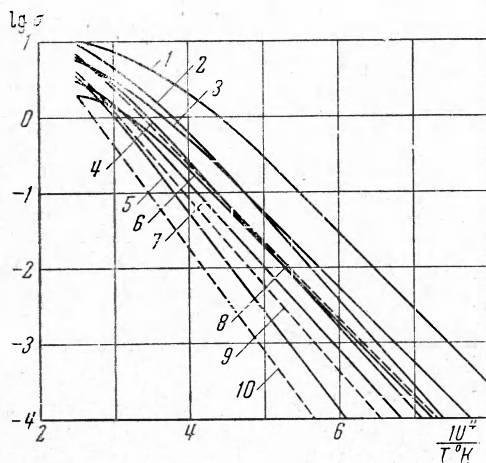
Фиг. 1. Зависимость электропроводности от температуры для инертных газов (аргон, гелий, азот) с присадками щелочных металлов (цезий, калий, натрий) и чистых паров щелочных металлов (1) Ar + 1% Cs, (2) Ar + 1% K, (3) N<sub>2</sub> + 1% Cs, (4) N<sub>2</sub> + 1% K, (5) N<sub>2</sub> + 1% Na, (6) He + 1% Cs, (7) He + 1% K, (8) 100% Cs, (9) 100% K, (10) 100% Na

<sup>1</sup> Данные для водородо-воздушной смеси заимствованы из [26], для остальных горючих смесей любезно предоставлены нам И. В. Вейц.

<sup>2</sup> Диссоциацию молекулярного азота не учитываем.

приводятся данные по расчету в этих условиях по формулам (1.4), (1.9) и (2.1) электропроводности чистых паров цезия, калия и натрия.

Из кривых на фиг. 1 следует, что во всем интервале температур наибольшей величиной электропроводности, достигающей значения  $\sigma \approx 10 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при температуре  $T = 4000^\circ \text{ К}$ , обладает аргон с присадкой цезия. В средней части рассчитываемого интервала температур, примерно от  $2000$  до  $3300^\circ \text{ К}$ , электропроводность аргона, азота и гелия соответственно каждого с присадками цезия и калия последовательно снижается. Наименьшей величиной электропроводности здесь обладает смесь азота с натрием.



Фиг. 2. Зависимость электропроводности от обратной температуры для инертных газов (аргон, гелий, азот) с присадками щелочных металлов (цезий, калий, натрий) и чистых паров щелочных металлов: (1)  $\text{Ar} + 1\% \text{ Cs}$ , (2)  $\text{Ar} + 1\% \text{ K}$ , (3)  $\text{N}_2 + 1\% \text{ Cs}$ , (4)  $\text{N}_2 + 1\% \text{ K}$ , (5)  $\text{N}_2 + 1\% \text{ Na}$ , (6)  $\text{He} + 1\% \text{ Cs}$ , (7)  $\text{He} + 1\% \text{ K}$ , (8)  $100\% \text{ Cs}$ , (9)  $100\% \text{ K}$ , (10)  $100\% \text{ Na}$

Электропроводность  $100\%$  паров натрия, калия, цезия (см. пунктирные линии на фигурах) по мере понижения потенциала ионизации от натрия к цезию, естественно, повышается, однако, за исключением небольшой области низких и высоких температур, электропроводность  $100\%$  паров цезия оказывается ниже электропроводности аргона и азота с присадками цезия и калия, а электропроводность  $100\%$  паров калия ниже электропроводности гелия с калием и цезием из-за малого свободного пробега электронов вследствие больших сечений столкновения последних с щелочными металлами.

Как видно из фиг. 2, изменение электропроводности с температурой при низкой степени ионизации смеси (до температуры  $\approx 2500^\circ \text{ К}$  для смеси аргона с цезием и до температуры  $\approx 3000^\circ \text{ К}$  для остальных смесей) может быть достаточно точно аппроксимировано экспоненциальной зависимостью вида  $\sigma = C \exp(-D/T)$ . С дальнейшим увеличением температуры, а следовательно, и ионизации рост электропроводности все более замедляется по мере расходования исходных веществ и вследствие относительного уменьшения длины свободного пробега электронов по причине более вероятного столкновения их с ионами (сечение столкновения электронов с ионами хотя и падает с повышением температуры, однако все же оно на несколько порядков превышает таковое для нейтральных молекул).

Данные по расчету в том же интервале температур зависимости концентрации электронов и электропроводности смеси от давления в диапазоне его изменения от  $0.01$  до  $10 \text{ Атм}$  на примере смеси азота с  $1\%$  калия по весу приведены в табл. 5 и для электропроводности графически на фиг. 3. Из этих данных следует, что электропроводность смеси с увеличением давления уменьшается, причем до температуры  $\approx 2500^\circ \text{ К}$  уменьшение происходит по закону  $\sigma \sqrt{p} = \text{const}$ , т. е. обратно пропорционально корню квадратному из величины давления.

В общем случае для малой степени ионизации (порядка  $3\%$ ) можно приближенно положить, что зависимость электропроводности данной смеси от давления и температуры удовлетворяет уравнению

$$\sigma = \frac{C}{\sqrt{p}} \exp\left(-\frac{D}{T}\right)$$

в частности, для смеси азота с 1% калия по весу

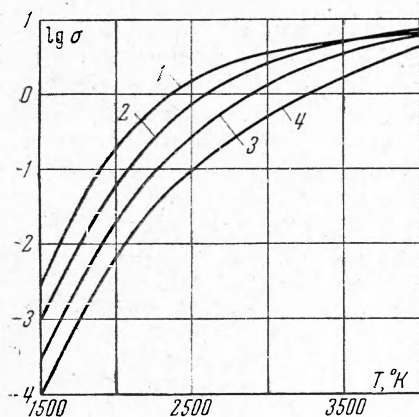
$$\sigma = \frac{9.05 \cdot 10^3}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{-2.6 \cdot 10^4}{T}\right)$$

Зависимость электропроводности указанных выше смесей инертных газов с присадками щелочных металлов от их весовой доли  $\gamma$  в смеси при атмосферном давлении и температуре  $T = 3000^\circ \text{K}$  представлена на фиг. 4.

Из рассчитанных по формуле (2.1) кривых на этой фигуре видно, что для заданных условий по давлению и температуре при некотором (оптимальном) количестве присадки к газу электропроводность его достигает максимально возможной величины. Дальнейшее увеличение присадки ведет к снижению электропроводности. Качественно это следует непосредственно из формулы (2.1), согласно которой электропроводность растет с увеличением концентрации электронов и уменьшается с ростом электронного поперечного сечения столкновений.

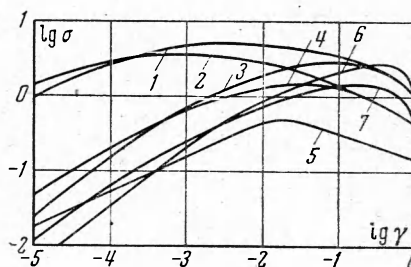
Естественно, что увеличение количества присадки в виде щелочных металлов, обладающих значительно более высокими сечениями по сравнению с обычными газами, ведет, с одной стороны, к увеличению электропроводности за счет роста концентрации электронов в смеси, а с другой — к снижению ее за счет роста общего электронного поперечного сечения столкновения:

$$Q = \frac{1}{n} \sum_i n_i Q_i$$



Фиг. 3

Фиг. 3. Зависимость электропроводности азота + 1% по весу калия от температуры при различных давлениях: (1) 0.01 Атм, (2) 0,1 Атм, (3) 1 Атм, (4) 10 Атм



Фиг. 4

Фиг. 4. Зависимость электропроводности инертных газов (аргон, гелий, азот) с присадками щелочных металлов (цезий, калий, натрий) от весовой доли присадок ( $T = 3000^\circ \text{K}$ ,  $p = 1 \text{ Атм}$ ): (1) Ar + Cs, (2) Ar + K, (3) N<sub>2</sub> + Cs, (4) N<sub>2</sub> + K, (5) N<sub>2</sub> + Na, (6) He + Cs, (7) He + K

Таблица 5

Значения концентрации электронов  $n_e \text{ см}^{-3}$  и электропроводности  $\sigma \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  для азота с присадкой 1% калия по весу при различных давлениях  $p \text{ Атм}$  и температурах  $T \text{ }^\circ \text{K}$

| $T, ^\circ \text{K}$ | $p, \text{ Атм}$ |                      |                      |                      |                      |
|----------------------|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                      | 0.01             | 0.1                  | 1.0                  | 10                   |                      |
| $n_e$                | 1500             | $1.11 \cdot 10^{10}$ | $3.57 \cdot 10^{10}$ | $1.11 \cdot 10^{11}$ | $3.57 \cdot 10^{11}$ |
|                      | 2000             | $8.07 \cdot 10^{11}$ | $2.62 \cdot 10^{12}$ | $8.07 \cdot 10^{12}$ | $2.56 \cdot 10^{13}$ |
|                      | 2500             | $1.03 \cdot 10^{13}$ | $3.35 \cdot 10^{13}$ | $1.06 \cdot 10^{14}$ | $3.35 \cdot 10^{14}$ |
|                      | 3000             | $4.94 \cdot 10^{13}$ | $1.78 \cdot 10^{14}$ | $5.84 \cdot 10^{14}$ | $1.88 \cdot 10^{15}$ |
|                      | 3500             | $1.08 \cdot 10^{14}$ | $5.21 \cdot 10^{14}$ | $1.92 \cdot 10^{15}$ | $6.36 \cdot 10^{15}$ |
|                      | 4000             | $1.30 \cdot 10^{14}$ | $9.65 \cdot 10^{14}$ | $4.29 \cdot 10^{15}$ | $1.56 \cdot 10^{16}$ |
| $\sigma$             | 1500             | $2.89 \cdot 10^{-3}$ | $9.22 \cdot 10^{-4}$ | $2.86 \cdot 10^{-4}$ | $9.24 \cdot 10^{-5}$ |
|                      | 2000             | $2.01 \cdot 10^{-1}$ | $6.80 \cdot 10^{-2}$ | $2.19 \cdot 10^{-2}$ | $7.00 \cdot 10^{-3}$ |
|                      | 2500             | 1.53                 | $7.52 \cdot 10^{-1}$ | $2.79 \cdot 10^{-1}$ | $9.19 \cdot 10^{-2}$ |
|                      | 3000             | 3.69                 | 2.70                 | 1.37                 | $5.19 \cdot 10^{-1}$ |
|                      | 3500             | 5.30                 | 5.20                 | 3.55                 | 1.67                 |
|                      | 4000             | 6.48                 | 7.00                 | 6.30                 | 3.75                 |



В итоге при определенном (оптимальном) количестве присадки наступает максимум электропроводности, зависимость которого от различных факторов можно установить анализом указанной формулы.

Ради простоты возьмем двухкомпонентную смесь, состоящую из основной компоненты какого-либо электроположительного газа и паров какой-либо присадки, причем, пренебрегая ионизацией основной компоненты, будем считать, что в нашей области температур ионизируется только вещество присадки. Выражая в формуле (2.4) концентрации присадки  $n_1$ , основной компоненты  $n_2$  и электронов  $n_e$  через соответствующие парциальные давления  $p_1$ ,  $p_2$  и  $p_e$ , при помощи (1.1), (1.3) и (1.9) находим, что

$$\sigma = \frac{0.532e^2}{(m_e kT)^{1/2}} \frac{p_e}{(Q_1 - Q_2) p_e^2 / K_1 + (Q_1^+ - 2Q_2) p_e + pQ_2}$$

Дифференцируя это выражение по  $p_e$  в упрощающем предположении, что поперечное сечение столкновения электронов с положительными ионами присадки  $Q_1^+$  не зависит от парциального давления электронов  $p_e$  (погрешность в электропроводности вследствие этого в нашем случае незначительна), и приравнивая нулю первую производную, получаем соотношение, определяющее оптимальное парциальное давление электронов:

$$p_{e \text{ opt}} = \left( \frac{pK_1Q_2}{Q_1 - Q_2} \right)^{1/2}$$

Используя это уравнение наряду с уравнениями (1.1) — (1.3) для ионизации присадки, находим оптимальное отношение  $\alpha_{\text{opt}}$  веса присадки  $G_1$  к весу газа  $G_2$

$$\alpha_{\text{opt}} = \frac{\mu_1 \left[ \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} + \sqrt{\frac{K_1Q_2}{p(Q_1 - Q_2)}} \right]}{\mu_2 \left[ 1 - 2 \sqrt{\frac{K_1Q_2}{p(Q_1 - Q_2)}} - \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \right]} \quad (3.1)$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — соответственно молекулярный вес присадки и газа.

Если положить, что поперечные сечения столкновений не зависят от температуры, то из этой формулы следует, что весовое отношение  $\alpha_{\text{opt}}$  растет с увеличением температуры в связи с ростом константы ионизации  $K_1$  и уменьшается с повышением общего давления  $p$ .

Значения оптимальной весовой доли  $\gamma_{\text{opt}}$  % и максимальной электропроводности  $\sigma_{\text{max}}$   $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$  для различных смесей при давлении  $p = 1 \text{ атм}$  и температуре  $T = 3000^\circ \text{К}$

| Смесь               | $\gamma_{\text{opt}}$ | $\sigma_{\text{max}}$ |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| Ar + Cs             | 0.22                  | 5.20                  |
| Ar + K              | 0.06                  | 3.57                  |
| He + Cs             | 37.00                 | 2.71                  |
| He + K              | 14.80                 | 1.50                  |
| N <sub>2</sub> + Cs | 7.95                  | 2.71                  |
| N <sub>2</sub> + K  | 2.42                  | 1.50                  |
| N <sub>2</sub> + Na | 1.85                  | 0.44                  |

Значения оптимальной весовой доли присадки в смеси

$$\gamma_{\text{opt}} = \frac{x_{\text{opt}}}{1 + \alpha_{\text{opt}}}$$

и соответствующей величины максимальной электропроводности  $\sigma_{\text{max}}$  при атмосферном давлении и температуре  $T = 3000^\circ \text{К}$  для различных смесей приведены в табл. 6, из которой видно, что для смеси аргона с ка-

Пренебрегая в числителе формулы (3.1) выражением под корнем и в знаменателе обоими членами по сравнению с единицей, при сугубо ориентировочной оценке в рассматриваемых условиях можно принять

$$\alpha_{\text{opt}} = \frac{\mu_1}{\mu_2} \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

которое в частном случае, когда  $Q_2 \ll Q_1$ , совпадает с отношением концентрации [35]

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{Q_2}{Q_1}$$

лием и цезием для достижения максимальной электропроводности 3.57 и  $5.2 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  соответственно требуется очень незначительная величина оптимальной добавки (менее 1%); для смесей азота с натрием, калием и цезием эта величина не превышает 8% и для смесей гелия с калием и цезием достигает 37% при значительно меньших абсолютных величинах максимальной электропроводности.

б. *Концентрация электронов и электропроводность продуктов сгорания.* Концентрация электронов, определенная на основе уравнения Саха (1.8), и электропроводность продуктов сгорания без присадок легко ионизирующихся веществ мала и согласно расчету с учетом данных табл. 3 не превышает величины  $n_e = 1.86 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$  и  $\sigma = 3.53 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , относящейся к продуктам сгорания ацетилен с кислородом. Добавка легко ионизирующихся веществ, особенно цезия и калия, в количестве 1% по весу, как это видно из табл. 7, значительно увеличивает концентрацию электронов и электропроводность продуктов сгорания.

Таблица 7

Значения концентрации электронов  $n_e \text{ см}^{-3}$  и электропроводности  $\sigma \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  для продуктов сгорания с присадкой 1% по весу цезия, калия, натрия при давлении  $p = 1 \text{ Атм}$

| Горючая смесь                | $T_*, \text{ }^\circ\text{K}$ | Cs                   |                      | K                    |                      | Na                   |                      |
|------------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                              |                               | $n_e$                | $\sigma$             | $n_e$                | $\sigma$             | $n_e$                | $\sigma$             |
| Водород —<br>воздух          | 2387                          | $9.34 \cdot 10^{13}$ | $8.59 \cdot 10^{-2}$ | $5.90 \cdot 10^{13}$ | $5.13 \cdot 10^{-2}$ | $1.10 \cdot 10^{13}$ | $9.47 \cdot 10^{-3}$ |
| Водород —<br>кислород        | 3065                          | $5.62 \cdot 10^{14}$ | $3.64 \cdot 10^{-1}$ | $4.92 \cdot 10^{14}$ | $3.13 \cdot 10^{-1}$ | $1.45 \cdot 10^{14}$ | $9.44 \cdot 10^{-2}$ |
| Ацетилен —<br>воздух         | 2575                          | $1.98 \cdot 10^{14}$ | $3.52 \cdot 10^{-1}$ | $1.36 \cdot 10^{14}$ | $2.19 \cdot 10^{-1}$ | $2.93 \cdot 10^{13}$ | $4.69 \cdot 10^{-2}$ |
| Ацетилен —<br>кислород       | 3210                          | $1.04 \cdot 10^{15}$ | 1.50                 | $9.55 \cdot 10^{14}$ | 1.27                 | $3.02 \cdot 10^{14}$ | $4.34 \cdot 10^{-1}$ |
| Окись углерода —<br>кислород | 2965                          | $7.18 \cdot 10^{14}$ | 1.29                 | $5.81 \cdot 10^{14}$ | 1.02                 | $1.62 \cdot 10^{14}$ | $2.97 \cdot 10^{-1}$ |

Наибольшую величину концентрации электронов и электропроводности при этом (табл. 7) имеют продукты сгорания ацетилен и окиси углерода с кислородом. Следует заметить, что, несмотря на то, что температура продуктов сгорания водорода с кислородом на  $100^\circ$  выше таковой для окиси углерода с кислородом, однако при почти равной концентрации электронов электропроводность их (вследствие большой величины общего поперечного сечения столкновений продуктов сгорания  $Q_*$  (табл. 8) этой смеси—

Таблица 8

Значения оптимального содержания присадки  $\gamma_{\text{opt}} \%$  цезия, калия, натрия и максимальной электропроводности  $\sigma_{\text{max}} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  для продуктов сгорания горючих смесей с присадками щелочных металлов

| Горючая смесь                | $T_*, \text{ }^\circ\text{K}$ | $\mu_*$ | $Q_* \cdot 10^{15}, \text{ см}^2$ | Cs                    |                       | K                     |                       | Na                    |                       |
|------------------------------|-------------------------------|---------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                              |                               |         |                                   | $\gamma_{\text{opt}}$ | $\sigma_{\text{max}}$ | $\gamma_{\text{opt}}$ | $\sigma_{\text{max}}$ | $\gamma_{\text{opt}}$ | $\sigma_{\text{max}}$ |
| Водород —<br>воздух          | 2387                          | 24.3    | 2.7                               | 30.0                  | 0.27                  | 11.0                  | 0.10                  | 9.5                   | 0.0                   |
| Водород —<br>кислород        | 3065                          | 14.6    | 4.2                               | 54.0                  | 1.83                  | 26.7                  | 0.79                  | 24.0                  | 0.29                  |
| Ацетилен —<br>воздух         | 2575                          | 25.2    | 1.3                               | 15.6                  | 0.74                  | 5.2                   | 0.30                  | 4.2                   | 0.06                  |
| Ацетилен —<br>кислород       | 3210                          | 26.3    | 1.5                               | 18.4                  | 3.38                  | 6.0                   | 1.85                  | 4.9                   | 0.60                  |
| Окись углерода —<br>кислород | 2965                          | 35.4    | 1.0                               | 9.3                   | 2.36                  | 2.9                   | 1.41                  | 2.3                   | 0.33                  |

<sup>1</sup> Заметим, что фактически измеряемая концентрация электронов в самой зоне пламени на два — четыре порядка в зависимости от состава горючей смеси превышает термодинамически вычисляемую по уравнению Саха [3, 22, 33]. Однако нетрудно видеть, что и при этом электропроводность пламени остается еще низкой.

основной вклад дает вода) в несколько раз меньше электропроводности продуктов сгорания окиси углерода с кислородом. Электропроводность продуктов сгорания с присадкой калия близка к таковой с присадкой одинаковой весовой доли цезия (разница примерно в 1,5 раза) по причине небольшого отличия в потенциалах ионизации и относительно большей концентрации частиц калия в единице объема по сравнению с цезием вследствие значительно меньшего молекулярного веса ( $\mu_K = 39.1$ ,  $\mu_{Cs} = 132.9$ ). Хотя данные табл. 7 получены с учетом образования отрицательных ионов, однако последними можно пренебречь в области высоких температур продуктов сгорания, ибо в наиболее неблагоприятном случае при максимальном количестве гидроксидов ОН и атомарного кислорода (водородо-кислородная и ацетилено-кислородная горючая смесь) это ведет лишь к погрешности, не превышающей 5% в сторону завышения концентрации электронов.

Если принять продукты сгорания каждой из горючих смесей за однородный газ, обладающий тем же молекулярным весом  $\mu_*$  и общим поперечным сечением  $Q_*$ , что и продукты сгорания смеси (т. е.  $\mu = \mu_*$ ,  $Q = Q_*$ ), то согласно расчету по формулам (3.1) и (2.1) получаем величины оптимальной присадки цезия, калия, натрия  $\gamma_{opt}$  и соответствующей максимальной электропроводности  $\sigma_{max}$  продуктов сгорания горючих смесей с присадками, приведенные в табл. 8. Здесь обращает на себя внимание высокое значение оптимальной добавки цезия (до 54%) для продуктов сгорания всех рассмотренных горючих смесей, а также калия (до 26,7%) и натрия (до 24%) для продуктов сгорания водородо-кислородной и водородо-воздушной смеси. Для остальных горючих смесей величина присадки находится в пределах от 2,3 до 6%, что может быть, вероятно, допустимо практически, хотя и должно несколько снизить температуру их сгорания. Величина электропроводности, однако, при этом не превышает  $1.85 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (продукты сгорания ацетилено-кислородной смеси с 6% калия), так что сгоревшие газы даже с присадкой щелочных металлов, к сожалению, являются относительно слабыми электрическими проводниками.

В заключение следует отметить, что путь присадки легко ионизируемых веществ к рабочему телу является по существу способом снижения температуры наиболее трудно ионизируемого рабочего тела при достижения определенной электропроводности. Успешные поиски методов повышения электропроводности и дальнейшего понижения температуры рабочего тела до разумных пределов без снижения электропроводности наряду с разработкой новых высокотемпературных материалов исключительно важны, так как принципиально облегчили бы решение многих практически важных прикладных задач, в частности и задач, связанных с магнитогазодинамическим преобразованием тепловой энергии в электрическую.

Институт химической физики АН СССР

Поступила 30 XI 1961

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Russell H. N. The theory of ionization and the sun-spot spectrum. *Astrophys. Journ.*, 1922, vol. 55, № 2.
2. Семенова О. П. К вопросу о механизме дугового разряда. Докл. АН СССР, 1946, т. 51, № 9.
3. Соколик А. С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. Изд-во АН СССР, 1960.
4. Manheimer-Timnat J. and Low W. Electron density and ionization rate in thermally ionized gases produced by medium strength shock waves. *J. Fluid Mech.*, 1959, vol. 6, p. 3.
5. Bruner J. Die «effektive» Ionisierungsenergie der Atome eines Plasmas und der Beitrag der höchsten Atomterme zur kontinuierlichen Emission. *Z. Phys.*, 1960, Bd. 159, H. 3.
6. Саночкин Ю. В. Термическая ионизация и электропроводность смеси газов. ЖТФ, 1961, т. XXXI, вып. 2.
7. Ecker J. und Weizel W. Zustandsumme und effektive Ionisierungsspannung eines Atoms im Inneren des Plasmas. *Ann. Phys.*, 1956, Bd. 17, H. 2—3.

8. Shuler K. E. and Weber J. A. microwave investigation of the ionization of hydrogen-oxygen and acetylene-oxygen flames. *J. Chem. Phys.*, 1954, vol. 22, № 3.
9. James C. G. and Sugden T. M. Photometric investigations of alkali metals in hydrogen flame gases. I. A general survey of the use of resonance radiation in the measurement of atomic concentrations. *Proc. Roy. Soc.*, 1955, ser. A., vol. 227, No 1170.
10. Smith H. and Sugden T. M. The stability of gaseous lithium hydroxide at high temperatures and its relation with the hydroxyl concentration of flame gases. *Proc. Roy. Soc.*, 1953, ser. A., vol. 219, No 1137.
11. Belcher H. and Sugden T. M. Studies on the ionization produced by metallic salts in flames, II. Reactions governed by ionic equilibria in coal-gas air flames containing alkali metal salts. *Proc. Roy. Soc.*, 1950, ser. A, vol. 202, No 1068.
12. Smith H. and Sugden T. M. Studies on the ionization produced by metallic salts in flames, II. The stability of gaseous alkali hydroxides in flames. *Proc. Roy. Soc.*, 1952, ser. A., vol. 211, No 1104.
13. Finkelburg W. und Humbach W. Ionisierungsenergien von Atomen und Atomionen. *Die Naturwissenschaften*. 1955, H. 2.
14. Cloutier G. G. and Schiff H. J. Electron impact study of nitric oxide using a modified retarding potential difference method. *J. Chem. Phys.*, 1959, vol. 31, No 3.
15. Watanabe K. Ionization potentials of some molecules. *J. Chem. Phys.*, 1957, vol. 26, No 3.
16. Foner S. N., Hudson R. L. Ionization potential of the OH free radical by mass spectrometry. *J. Chem. Phys.*, 1956, vol. 25, № 3.
17. Price W. C. The effect of alkyl substitution on the spectra and ionization potentials of some fundamental chromophores. *Chem. Rev.*, 1947, vol. 41, No 2.
18. Field F. H. and Franklin J. L. Electron impact phenomena, and the properties of gaseous ions, New York, 1957.
19. Moore C. E. Atomic energy levels, 1949, vol. I; 1952, vol. II.
20. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. ИИЛ, 1949.
21. Constantes Selectionnées. Données spectroscopiques concernant les molécules diatomiques. Red. gén. Rosen B., Paris, 1951.
22. Knewstubb L. W., Sugden T. M. Mass-spectrometric studies of ionization in flames, I. The spectrometer and its application to ionization in hydrogen flames. *Proc. Roy. Soc.* 1960, ser. A., vol. 255, No 1283.
23. Branscomb L. M., Burch D. S., Smith S. J. and Geltman S. Photodetachment cross section and the electron affinity of atomic oxygen. *Phys. Rev.*, 1958, vol. 111, No 2.
24. Page F. M. The determination of electron affinities. II. The electron affinity of the oxygen atom. *Trans. Far. Soc.*, 1961, vol. 57, 3, No 459.
25. Pritchard H. O. The determination of electron affinities. *Chem. Rev.*, 1953, vol. 52, No 3.
26. Drell J. L. and Belles F. Survey of hydrogen combustion properties. Report 1383, 1957, Cleveland, Ohio.
27. Чепмен С. и Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов, М., ИИЛ, 1960.
28. Шерман А. Расчет электропроводности ионизированных газов. *Вопр. ракетн. техн.*, 1961, № 4 (76).
29. Ламб и Лин Шао-ши. Электропроводность термически ионизированного воздуха в ударной трубе. *Вопр. ракетн. техн.*, 1958, № 3 (45).
30. Лин, Реслер, Кантровиц. Электропроводность высокоионизированного аргона в ударной волне. *Вопр. ракетн. техн.*, 1956, № 1 (31).
31. Bowe J. C. Transport collision cross-sections from electron drift velocity data. *Phys. Rev.*, 1960, vol. 117, № 6.
32. Brown S. C. Basis Data of Plasma Physics. N. Y. J. Wiley, 1959.
33. Chinitz W., Eisen C. L., Gross R. A. Aerothermodynamic and electrical properties of some gas mixtures to Mach 20. *ARS Journal*, 1959, vol. 29, № 8.
34. Месси Г. и Бархоп Е. Электронные и ионные столкновения. М., ИИЛ, 1958.
35. Rosa R. J. Physical Principles of Magnetohydrodynamic Power Generation. *Phys. Fluids*, 1961, vol. 4, № 2.
36. Калькот. Процессы образования ионов в пламенах. *Вопр. ракетн. техн.*, 1958, № 4 (45).