

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ СОСТАВОВ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ
ПРИ НАЛИЧИИ ЛЕГКОИОНИЗИРУЕМОЙ ДОБАВКИ

Э. П. Зимин, В. А. Попов

(Москва)

Большинство обычных газов (например, CO_2 , N_2 и т. д.) из-за больших значений потенциала ионизации при относительно низких температурах ($2000\text{--}4000^\circ\text{K}$) обладают слабой проводимостью. Такие газы, являясь слабоионизированными, подчиняются формуле Чепмена — Каулинга [1]

$$\sigma \sim \frac{n_e}{Q_0}$$

где n_e — концентрация электронов и Q_0 — эффективное сечение столкновений электронов с нейтральными атомами. Таким образом, проводимость σ прямо пропорциональна n_e . Единственным путем увеличения проводимости газа в рамках термического механизма ионизации является увеличение концентрации электронов. Однако выход электронов непосредственно за счет термической ионизации любого из указанных выше газов настолько мал, что даже при относительно высоких температурах не обеспечивает заметной проводимости.

Эффективным методом увеличения концентрации электронов без повышения температуры является замена некоторой части атомов основного газа атомами газа, обладающего низким потенциалом ионизации. Однако проводимость такой смеси будет определяться не только концентрацией электронов и эффективным сечением столкновений электронов с атомами основного газа, но и эффективным сечением столкновений электронов с атомами добавки; причем в этом интервале температур эффективные сечения столкновений с нейтральными атомами легкоионизируемых элементов (щелочные металлы Cs, K, Na и т. д.) на один-два порядка больше эффективных сечений столкновений электронов с нейтральными атомами основного газа (например Ar, Ne, CO_2 , N_2 и т. д.). Введение в смесь атомов щелочных металлов при прочих равных условиях понижает проводимость смеси, при введении легкоионизируемой добавки действуют два конкурирующих фактора: во-первых, увеличение концентрации электронов и, во-вторых, усиление рассеивания электронов за счет столкновений с атомами с большими эффективными сечениями столкновений, противоположная направленность которых обуславливает существование оптимального состава смеси, при котором последняя обладает максимальной проводимостью при фиксированных температуре и давлении.

Расчет оптимальных составов смеси довольно простой для слабоионизированных смесей, сильно усложняется при относительно высоких степенях ионизации из-за необходимости учитывать акты столкновений электронов с ионами, эффективные сечения которых зависят от концентрации электронов.

В работе показано, что: а) разбавляя пары легкоионизируемых металлов практически неионизируемыми газами, можно создать смеси, проводимость которых при данных температуре и давлении выше проводимости паров чистого металла; б) проводимость такой смеси ненамного выше проводимости чистого металла, но экономия металла может быть довольно значительной; в) по температуре и давлению существуют пределы применимости такого разбавления.

§ 1. Степень ионизации. Рассмотрим смесь двух газов, один из которых будем называть «разбавителем» (концентрация его n_1), а другой — «добавкой» (концентрация n_2). Если ионизацией разбавителя можно пренебречь по сравнению с ионизацией добавки, то степень ионизации смеси α равна

$$\alpha = \frac{n_e}{n_1 + n_2} = \frac{x}{n_1 + n_2 + 1} \quad x = \frac{n_e}{n_2} \quad (1.1)$$

где x — степень ионизации добавки, n_e — концентрация электронов.

В соответствии с уравнением Саха степень ионизации добавки определяется соотношением

$$\frac{x^2}{1-x^2} = \frac{K(T)}{p_2} \quad \left(p_2 = p \left(1 + \frac{n_1}{n_2} \right)^{-1} \right) \quad (1.2)$$

$$K(T) = A \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} k^{\frac{5}{2}} \frac{\bar{\epsilon}_i \bar{\epsilon}_e}{g_0} T^{\frac{\gamma+2}{2}} \exp \left(- \frac{e u_i}{kT} \right) \quad (1.3)$$

Здесь K — приведенная константа ионизационного равновесия ($K = AB^{-1}p_2$), где B — константа ионизационного равновесия, A зависит от выбора единиц измерения давления, p_2 — парциальное давление добавки, p — полное давление смеси, m и e — масса и заряд электрона, h и k — константы Планка и Больцмана, g_i , g_e и g_0 — статистические веса иона, электрона и нейтрала соответственно, γ — число степеней свободы атома, u_i — потенциал ионизации, T — температура.

Если рассматривать процесс ионизации в замкнутом объеме, то в результате появления электронов полное давление будет возрасти

$$p = p' (1 + \alpha)$$

где p' — начальное давление неионизированного газа, причем парциальное давление добавки (нейтралы и ионы данного типа) равно

$$p_2 = p' \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{p}{1 + \alpha} \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Тогда уравнение Саха имеет вид

$$\frac{x^2}{1-x^2} = \frac{K(T)}{p_{20}} \quad \left(p_{20} = p \frac{\alpha}{x} \frac{1+x}{1+\alpha} = p' (1+x) \frac{\alpha}{x} \right)$$

Здесь p_{20} — эффективное парциальное давление добавки. Действительно, рассматривая при $v = \text{const}$ процесс ионизации добавки по схеме $D_0 \rightarrow D_i + e$, получаем, что текущее эффективное парциальное давление добавки равно

$$p_{20} = p_0 + p_i + p_e = p_2 + p_e$$

и так как $p_e/p_2 = x$, то $p_{20} = p_2(1+x)$; здесь p_0 , p_i и p_e — парциальные давления нейтральных атомов, ионов и электронов соответственно.

Если ионизация идет при условии сохранения полного давления, то $p_{20} \equiv p_2$ и степень ионизации добавки определяется по уравнению (1.2).

Для щелочных металлов $g_0 = 2$ и $g_i = 1$, а $g_e = 2$, так что $g_i g_e / g_0 = 1$. Число степеней свободы для одноатомной молекулы $\gamma = 3$, а для двухатомной $\gamma = 5$. Подставляя значения констант в уравнение (1.3), получаем для одноатомного газа

$$\lg K(T) = 2.5 \lg T - 5041 \frac{u_i}{T} - \begin{cases} + 6.491, & [p] = \text{ат} \\ + 3.61, & [p] = \text{мм рт. ст.} \end{cases}$$

Для двухатомного газа множитель перед $\lg T$ равен 3.5. Окончательно получаем

$$\alpha = \left(\frac{p}{p_2} \sqrt{\frac{p_2}{K} + 1} \right)^{-1} \quad (1.4)$$

§ 2. Электропроводность газов. Если степень ионизации мала, то газ представляет собой смесь нейтральных атомов с малыми количествами электронов и ионов. Причем в предположении об однократности ионизации концентрации последних двух компонент равны. Тогда, очевидно, при рассмотрении процессов столкновений частиц можно ограничиться только столкновениями типа электрон—нейтрал и пренебречь ввиду их малой вероятности столкновениями других типов (например электрон—ион и т. п.).

Для такого бинарного газа Чепмен и Каулинг [1] вывели следующую формулу для проводимости:

$$\sigma' = \frac{n_e e^2}{kT} D, \quad D = \frac{3.396\pi}{8n_0 Q_0} \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2}$$

Здесь D — коэффициент диффузии и n_0 — концентрация частиц, которые практически все являются нейтралами, Q_0 — сечение столкновений электронов с атомами газа.

Окончательно получаем

$$\sigma' = 3.85 \cdot 10^{-10} \frac{\alpha}{Q_0 \sqrt{T}} \left[\frac{MO}{CM} \right], \quad \alpha = \frac{n_e}{n_0}$$

Для полностью ионизированного газа Л. Спитцер [2] дает следующую формулу:

$$\sigma'' = 0.589 \frac{(kT)^{3/2}}{m^{1/2} e^2 \ln \Lambda}, \quad \Lambda = \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{1}{e^3} \left(\frac{k^3 T^3}{\pi n_e} \right)^{1/2}$$

Интересно, что проводимость полностью ионизированного газа не зависит от природы исходного газа, и так как Λ слабо изменяется при высоких температурах, то проводимость пропорциональна $T^{3/2}$.

Для вычисления проводимости частично ионизированного газа используется метод С. Лина, Е. Реслера и А. Кантровица [3], согласно которому удельное сопротивление частично ионизированного газа рассматривается как сумма удельных сопротивлений, обусловленных, во-первых, столкновениями электронов с нейтралами, и, во-вторых, кулоновскими взаимодействиями электронов с ионами, так что

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma'} + \frac{1}{\sigma''}$$

Тогда, используя соответствующие выражения для σ' и σ'' и определяя эффективное сечение столкновений электронов с ионами выражением

$$Q_i = 8.1b^2 \ln \Lambda \quad \left(b = \frac{e^2}{3kT} \right)$$

проводимость газа с промежуточной степенью ионизации можно представить в виде

$$\sigma = \frac{3.85 \cdot 10^{-10} (n_e / n_0)}{\sqrt{T} [Q_0 + n_e / n_0 Q_i]} \left[\frac{MO}{CM} \right]$$

Если рассматривать смесь разбавителя (концентрация n_1 и сечение столкновений Q_1) и добавки (концентрация n_2 и сечение столкновений Q_2), то формулу для расчета проводимости можно записать в виде

$$\sigma = 3.88 \cdot 10^{-10} \frac{\alpha}{\sqrt{T} Q} \quad (2.1)$$

$$\alpha = \frac{n_e}{n_1 + n_2}, \quad Q = \sum_j Q_j n_j / \sum_j n_j = \frac{Q_1 n_1 + Q_2 (n_2 - n_e) + Q_i n_e}{n_1 + n_2}$$

§ 3. Оптимальная концентрация добавки. Используя соотношение (1.4), получаем

$$\sigma = \frac{3.85 \cdot 10^{-10}}{Q_1 \sqrt{T} \sqrt{p_2 / K + 1}} \left[\frac{p}{p_2} - 1 + \frac{Q_i / Q_1 - Q_2 / Q_1}{\sqrt{p_2 / K + 1}} + \frac{Q_2}{Q_1} \right]^{-1} \quad (3.1)$$

Оптимальное количество добавки p_2° определяется из условия равенства нулю производной $\partial \sigma / \partial p_2$

$$\frac{p}{p_2^\circ} + \frac{K}{p_2^\circ} \left(\frac{2p}{p_2^\circ} + \frac{3.1b^2}{2Q_1} \sqrt{\frac{p_2^\circ}{K} + 1} \frac{2K + p_2^\circ}{K + p_2^\circ} \right) = \beta, \quad \left(\beta = \frac{Q_2}{Q_1} - 1 \right) \quad (3.2)$$

Здесь β — константа, характеризующая относительное качество добавки.

Если в уравнении (3.1) заменить p_2 на p_2° , то пара уравнений (3.1) и (3.2) определяет уравнение огибающей в системе координат $\sigma - T$, которая является линией максимально возможных проводимостей смеси разбавителя с добавкой, при условии, что каждому значению температуры соответствует свое значение p_2° , а полное давление постоянно.

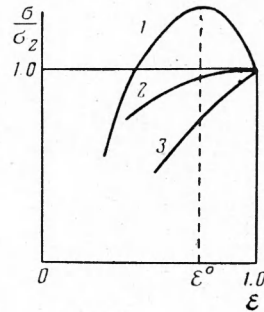
Роль параметра β легко проиллюстрировать, рассматривая смеси с малыми степенями ионизации. В этом случае уравнение (3.2) приводится к квадратному уравнению, решение которого, имеющее физический смысл, равно

$$\varepsilon^\circ = \frac{p_2^\circ}{p} = \frac{1}{2\beta} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{8K\beta}{p}} \right) \quad (3.3)$$

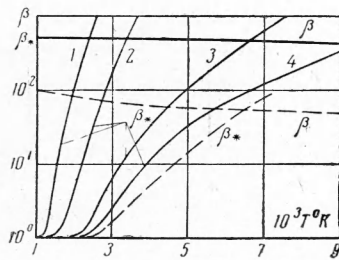
Так как всегда $\varepsilon^\circ \leq 1$, то максимальное значение β легко определить, положив $\varepsilon^\circ = 1$

$$\beta_{\max} = \beta_* = \frac{2K}{p} + 1$$

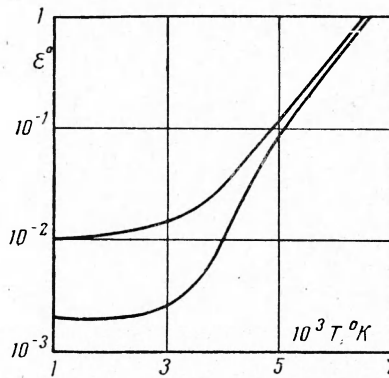
Очевидно, при $\beta_* < \beta$ путем введения добавки (или, другими словами, путем разбавления паров металла с приведенной константой ионизационного равновесия K) можно получить при $\varepsilon = \varepsilon^\circ$ смесь, проводимость которой σ выше проводимости чистого металла σ_2 , а при $\beta_* > \beta$ разбавление чистого металла при любых ε приводит только к уменьшению проводимости. При $\beta_* = \beta$ наибольшая проводимость будет у чистого металла (т. е. при нулевом разбавлении). Качественно это показано на фиг. 1 (кривая 1 — $\beta > \beta_*$, 2 — $\beta = \beta_*$ и 3 — $\beta < \beta_*$).



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

При малых степенях ионизации добавки из формулы (3.3) легко получить условие максимума проводимости смеси, которое вывел Р. Роза [4]

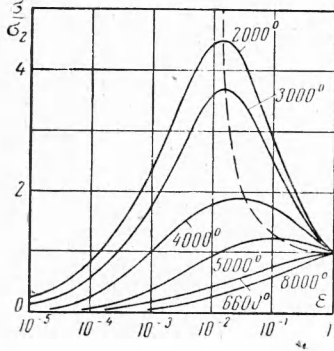
$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{Q_1}{Q_2}$$

В общем случае для смеси с произвольной степенью ионизации, согласно уравнению (3.2), максимальное значение β равно ($p = p_2$)

$$\beta_* = \frac{2K}{p} + 1 + \frac{8.1b^2K}{2Q_1p} \sqrt{\frac{p}{K} + 1} \frac{2K + p}{K + p}. \quad (3.4)$$

Условие существования максимума проводимости в интервале $0 \leq \varepsilon \leq 1$ остается прежним: $\beta > \beta_*$.

На фиг. 2 представлены графики изменения β и β_* для смесей калия с аргонем и азотом (сплошные кривые — смесь $K + Ar$, пунктирные — смесь $K + N_2$). Графики $\beta(T)$ для смеси калия с аргонем построены при различных давлениях: кривая 1 — при $p = 10^{-6} \text{ ат}$, 2 — при 10^{-3} ат , 3 — при 1 ат и 4 — при 10 ат . Видно, что температура, выше которой проводимость смеси при любых ϵ меньше проводимости паров чистого металла, уменьшается при уменьшении давления. Зависимость этой предельной температуры T_s от давления легко определить из уравнения (3.5), положив $\beta = \beta_*$.

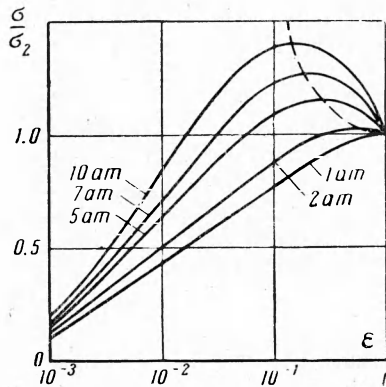


Фиг. 4

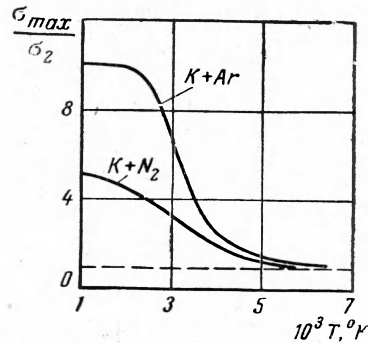
Вычисленные по уравнению (3.3) значения оптимальных концентраций добавок для двух смесей (верхняя кривая — калий с азотом, нижняя — калий с аргонем) в зависимости от температуры представлены на фиг. 3 (давление 1 ат). Видно, что при низких температурах ($\sim 1000\text{--}3000^\circ \text{ К}$) оптимальная добавка калия в аргон составляет менее 0.5% . Но уже при $T > 6500^\circ \text{ К}$ следует работать на чистых парах калия.

На фиг. 4 показано изменение проводимости смеси калия с азотом σ/σ_2 в зависимости от состава смеси (ϵ) при различных температурах (давление 1 ат). Здесь σ_2 — проводимость чистых паров калия при данной температуре. Видно, что T_s для такой смеси составляет $\sim 6600^\circ \text{ К}$. При более низких температурах разбавление чистого металла становится целесообразным; причем с уменьшением температуры величина

σ/σ_2 резко возрастает, а оптимальная концентрация добавки резко уменьшается и уже при температуре 2000° К практически составляет 1% . На фиг. 5 представлены аналогичные зависимости, но в качестве параметра выбрано давление. Графики построены при $T = 6600^\circ \text{ К}$. Так как эта температура является предельной при давлении $p = 1 \text{ ат}$, а при уменьшении давления значение T_s уменьшается, то при $T = 6600^\circ \text{ К}$ при давлениях ниже 1 ат разбавление калия нецелесообразно. Из фиг. 5 видно, что даже сильное увеличение давления (до 10 ат) только слегка повышает относительную проводимость σ/σ_2 , но зато это сопровождается существенной экономией калия (при $p = 10 \text{ ат}$ концентрация калия немного больше 10%).



Фиг. 5



Фиг. 6

Графики зависимости σ_{\max}/σ_2 от температуры T (при $p = 1 \text{ ат}$) для двух смесей $K + Ar$ и $K + N_2$ представлены на фиг. 6. Здесь σ_{\max} — проводимость смеси при $\epsilon = \epsilon^*$. Видно, что для смеси $K + Ar$ при относительно низких температурах ($T < 2000^\circ \text{ К}$) проводимость смеси на порядок выше проводимости чистых паров калия, причем калия в смеси содержится около 0.2% . Для смеси $K + N_2$ выигрыш в проводимости невелик (менее 1 порядка), но экономия калия довольно значительная.

Авторы благодарят Л. Н. Хитрина за интерес к работе и полезное обсуждение.

Поступила 20 II 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов, ИИЛ, 1960.
2. Спитцер Л. Физика полностью ионизованного газа. Физматгиз, 1957.
3. Lin S. C., Resler E. L., Kantrowitz A. Electrical Conductivity of Highly Ionized Argon Produced by Shock Waves. J. Appl. Phys., 1955, vol. 26, p. 95.
4. Rosa R. Physical Principles of Magnetohydrodynamic Power Generation. The Physics of Fluids, 1961, vol. 4, № 2, pp. 182—194.