

Matematicko-fyzikálny časopis

Štefan Veis

Rovnovážne koncentrácie pri viacnásobnej termickej ionizácii plynu

Matematicko-fyzikálny časopis, Vol. 8 (1958), No. 1, 40--51

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/126484>

Terms of use:

© Mathematical Institute of the Slovak Academy of Sciences, 1958

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

ROVNOVÁŽNE KONCENTRÁCIE PRI VIACNÁSOBNEJ TERMICKEJ IONIZÁCII PLYNU

ŠTEFAN VEIS, Bratislava

1. Úvod

Na určovanie rôznych fyzikálnych veličín v atmosférach hviezd sa v astrofyzike používa metóda, ktorá spočíva na zisťovaní rovnovážnych koncentrácií atómov, termicky ionizovaných v rôznom stupni, pričom sa používa Sahova rovnica [1]. Možno ju napísať v tvare

$$\frac{c_{n-1}}{c_n c} = p K_p^{(n)}(T), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

kde c_0, c_1, c_2, \dots sú rovnovážne koncentrácie neutrálnych atómov, jednonásobne, dvojnásobne a viacnásobne ionizovaných atómov, c je rovnovážna koncentrácia elektrónov (koncentrácia je určená ako pomer počtu častíc daného druhu k celkovému počtu častíc, vrátane elektrónov), p je tlak a $K_p^{(n)}(T)$ je konštanta rovnováhy, ktorá je daná vzťahom

$$K_p^{(n)}(T) = \frac{g_{n-1}}{2g_n} \left(\frac{2\pi}{m}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{h^3}{(kT)^{\frac{5}{2}}} e^{\frac{I_n}{kT}}, \quad (2)$$

kde g_{n-1}, g_n sú štatistické váhy, m hmotnosť elektrónu, h Planckova konštanta, k Boltzmannova konštanta, T teplota a $I_n = \varepsilon_{0n} - \varepsilon_{0, n-1}$ energia n -tej ionizácie atómu.

Sahova rovnica v tvare (1) neberie do úvahy vplyv vzájomného pôsobenia iónov. V dôsledku toho nepodáva správny obraz o rovnovážnych koncentráciách iónov ani pri pomerne nízkych tlakoch.

B. L. Timan vo svojich prácach [2, 3, 4] uvažoval o vplyve vzájomného pôsobenia iónov a na základe teórie Debye—Hückelovej, ktorá predpokladá, že vzájomné pôsobenie iónov je coulombovské, odvodil spresnenú Sahovu rovnicu v tvare

$$\frac{c_{n-1}}{c_n c} = p K_p^{(n)}(T) \exp \left\{ - (Z_n^2 - Z_{n-1}^2 + 1) \left[e^3 / \pi \left(\sum_i p_i Z_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} / (kT)^2 \right] \right\}. \quad (3)$$

Debye—Hückelova teória sa stáva pre vyššie tlaky a pre nie veľmi vysoké teploty nepoužiteľnou. Pri vyšších tlakoch je vzájomné pôsobenie iónov ešte výraznejšie, lebo pri veľmi malých vzdialenostiach nie je vzájomné pôsobenie iónov medzi sebou čisto coulombovské.

Takto sa pred nami vynoril problém presnejšie zachytiť vplyv vzájomného pôsobenia iónov. Debye—Hückelova teória však nedáva možnosť ďalšieho spresnenia. Možno ho dosiahnuť len na základe teórie N. N. Bogolubova.

2. Voľná energia úplne ionizovaného plynu

Bogolubovova teória [5] pre štatistické systémy nabitých častíc vzájomne na seba pôsobiacich dovoľuje postaviť štatistickú teóriu koncentrovaných roztokov silných elektrolytov [6, 7, 8], ktorá je bez nedostatkov Debye—Hückelovej teórie. Výsledky získané na základe Bogolubovovej teórie pre koncentrované roztoky silných elektrolytov možno s úspechom použiť aj pre úplne ionizovaný plyn. Prednosťou tejto teórie je, že má platnosť v širšom tlakovom intervale než teória Debye—Hückelova. Zatiaľ čo Debye—Hückelova teória platí len pre veľmi malé koncentrácie, výsledky vyplývajúce z novej teórie sú v dobrom súlade s experimentom aj pre vyššie koncentrácie. V dôsledku toho dáva Bogolubovova teória možnosť presnejšie určiť rovnovážne koncentrácie úplne ionizovaného plynu práve pri vyšších tlakoch.

N. N. Bogolubov ukázal, že pri vzájomnom pôsobení iónov, ktoré uvádza Coulombov zákon, možno určiť len nulté priblíženie binárnej funkcie rozloženia, ktoré pre veľmi malé r je divergentné. V prípade získania ďalšieho priblíženia na základe coulombovského vzájomného pôsobenia sa táto divergentnosť zväčšuje. Z tohto dôvodu, ak by sme použili v Bogolubovovej teórii pre vyjadrenie síl vzájomného pôsobenia medzi iónami len čisto Coulombov potenciál, získané výsledky by nepresahovali rámec jednoduchej Debye—Hückelovej teórie.

Pri vyšších tlakoch a dostatočne vysokých teplotách v úplne ionizovanom plyne prevláda vzájomné pôsobenie iónov len na veľmi malé vzdialenosti, pri ktorých sa vylučuje existencia čisto coulombovských síl. Preto treba Coulombov potenciál nahradiť potenciálom, ktorý by uvažoval sily pôsobiace medzi iónmi pri veľmi malých vzdialenostiach, blížiacich sa k nule.

Zo všeobecných kvantovomechanických predstáv, ako aj z empirických údajov možno tento potenciál vyjadriť pomocou potenciálnej funkcie vzájomného pôsobenia iónov v tvare

$$\varphi_{ab} = \frac{e_a e_b}{r} [1 - A(r) e^{-\alpha r}], \quad (4)$$

kde $\alpha \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$, $A(r)$ je funkcia blížiac sa k 1 pre $r \rightarrow 0$. Tento potenciál vzájomného pôsobenia pri dostatočne veľkých r prechádza v Coulombov po-

tenciál, pri veľkých r vzhľadom na polomer iónov (ináč malých) berie do úvahy výmenné i polarizačné vzájomné pôsobenie a pri vzdialenostiach radu polomeru ióna ($1/\nu$) vylučuje prítomnosť čisto coulombovského člena. V tomto prípade uvažuje odpuzovacie sily.

Vyšetríme na základe Bogolubovovej teórie úplne ionizovaný plyn a odvodíme výrazy pre voľnú energiu, resp. chemické potenciály ionizovaných plynov pri použití zjednodušeného výrazu pre potenciálnu funkciu vzájomného pôsobenia, a to v tvare

$$\varphi_{ab} = \frac{e_a e_b}{r} (1 - e^{-ar}). \quad (5)$$

Použijeme vlastne hraničný tvar potenciálnej funkcie (4), t. j. keď $\mathcal{A} = 1$.

Všeobecné vyšetrenie, ak by sme použili potenciálnu funkciu (4), znamenalo by veľké matematické ťažkosti. Ani chyba v dôsledku tohto zjednodušenia nie je veľmi veľká v porovnaní s chybami získaných výsledkov, ktoré dostaneme pri použití binárnej funkcie rozloženia v prvom priblížení.

Majme ionizovaný plyn a označme náboj jeho častíc ako $e_a = Z_a \cdot e$, kde index a určuje rôzne druhy iónov, e náboj elektrónu a Z_a kladné a záporné celé čísla. Plyn ako celok musí spĺňať podmienku neutrálnosti

$$\sum_a e_a N_a = e \sum_a Z_a N_a = 0, \quad (6)$$

kde N_a je počet iónov a -teho druhu a $a = 1, 2, \dots, s$ sú indexy druhov iónov.

Voľnú energiu systému možno určiť na základe rovnice

$$\mathbf{F} = \overline{U} + T \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial T}. \quad (7)$$

Integráciou tejto rovnice dostaneme

$$\mathbf{F} = -T \int \frac{\overline{U}}{T^2} dT + CT.$$

C nezávisí od teploty T , ale len od objemu a zahrňuje sily nevystupujúce v (5). Stredná hodnota energie \overline{U} obsahuje časť odpovedajúcu vzájomnému pôsobeniu iónov podľa (5). V dôsledku toho možno voľnú energiu rozdeliť na časť voľnej energie odpovedajúcej ideálnemu systému a časť odpovedajúcu vzájomnému pôsobeniu iónov podľa (5)

$$\mathbf{F}_{id} + \mathbf{F}_e = -T \int \frac{\overline{U}}{T^2} dT. \quad (8)$$

Strednú energiu \overline{U} určíme pomocou Gibbsovho rozloženia

$$P_N = \frac{1}{Z_N} \exp \left\{ -\frac{K}{kT} - \frac{U_N}{kT} \right\},$$

kde K je kinetická energia, N celkový počet častíc v systéme a U_N je dané vzťahom

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{\substack{1 \leq a \leq s \\ 1 \leq b \leq s \\ 1 \leq i \leq N_a \\ 1 \leq j \leq N_b}} q_{ab}(r_{ij}). \quad (9)$$

Výpočtom sa dá ukázať, že strednú energiu \bar{U} možno tiež rozdeliť na 2 čast [8]

$$\bar{U} = \bar{U}_{id} + \bar{U}_N, \quad (10)$$

kde \bar{U}_{id} je stredná energia odpovedajúca ideálnemu systému a \bar{U}_N stredná potenciálna energia vzájomného pôsobenia iónov. Dosadením (10) do (8) dostaneme pre časť voľnej energie v dôsledku vzájomného pôsobenia iónov tento vzťah

$$F_v = -T \int \frac{\bar{U}_N}{T^2} dT. \quad (11)$$

Podľa [8] možno \bar{U}_N písať ako

$$\bar{U}_N = \frac{4\pi}{V} \sum_{a,b} \frac{1}{2} N_a N_b \int q_{ab}(r) F_{ab}(r) r^2 dr, \quad (12)$$

de V je objem a $F_{ab}(r)$ je binárna funkcia rozloženia.

V prípade symetrického elektrolytu, teda aj v našom prípade binárna funkcia rozloženia v prvom priblížení [8] je

$$F_{ab} = 1 + v F_{ab}^0 + \frac{v^2}{2!} F_{ab}^{0^2},$$

alebo

$$F_{ab} = 1 - v \frac{e_a e_b}{4\pi \sum_c e_c^2 n_c} \frac{p^2 q^2}{\gamma^2 - q^2} \frac{e^{-qr} - e^{-pr}}{r}. \quad (13)$$

kde význam symbolov v tomto vzorci je uvedený v prácach [6, 7], $v = V/N$, V je objem systému a N celkový počet iónov; $n_c = N_c/N$ koncentrácia častíc s -tého druhu; $p^2 \cdot q^2 = \alpha^2/r_d^2$, $p^2 + q^2 = \alpha^2$ a

$$\frac{1}{r_d} = \alpha = \frac{2e \sqrt{\epsilon}}{\sqrt{kT}} \left(\sum_i N_i Z_i^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

je Debye--Hückelov polomer.

Na základe použitia binárnej funkcie rozloženia (13) možno výraz pre \bar{U}_N upraviť do tvaru

$$\bar{U}_N = -\frac{1}{2} e^2 \sum_a N_a Z_a^2 \frac{p^2 q^2}{p^2 - q^2} \left(\frac{p - q}{pq} - \frac{p - q}{pq + \alpha(p + q) + \alpha^2} \right). \quad (14)$$

Po dosadení (14) do (11) dostaneme

$$F_e = \frac{e^2 T}{2} \sum_a N_a Z_a^2 [I_1 - I_2],$$

pričom

$$I_1 = \int \frac{dT}{a \sqrt{T} T^2 \sqrt{1 + \frac{2c}{\sqrt{T}}}},$$

$$I_2 = \int \frac{dT}{a T^3 \sqrt{1 + \frac{2c}{\sqrt{T}} \left[\frac{1}{c} + \frac{1}{\sqrt{T}} + \frac{1}{c} \sqrt{1 + \frac{2c}{\sqrt{T}}} \right]}}.$$

kde $a = r_d / \sqrt{T}$ a $c = 1/\alpha$ a.

Po integrácii integrálov I_1 a I_2 dostaneme pre voľnú energiu F_e výraz

$$F_e = -\frac{e^2 T}{2} \sum_a N_a Z_a^2 \left\{ \frac{1}{2ac^3} \left[y^2 \left(\frac{1}{2} y^2 - \frac{8}{3} y \right) + 4 \right] \right\}, \quad (15)$$

kde $y = \sqrt{1 + \frac{2}{\alpha r_d}} + 1$.

Chemický potenciál μ_a je daný vzťahom

$$\mu_a = \left(\frac{\partial F_e}{\partial N_a} \right)_{T, V} \quad (16)$$

a časť chemického potenciálu závislá od vzájomného pôsobenia iónov μ_{ae} je

$$\mu_{ae} = \left(\frac{\partial F_e}{\partial N_a} \right)_{T, V}.$$

Po derivácii a príslušných výpočtoch dostaneme pre chemický potenciál μ_{ae} výraz

$$\mu_{ae} = -\frac{1}{2} e^2 Z_a^2 \alpha \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{2}{\alpha r_d}}} \right). \quad (17)$$

Chemický potenciál μ_n n -násobne ionizovaného plynu dostaneme dosadením za r_d do (17) a pripočítaním μ_{nid}

$$\mu_n = \mu_{nid} - \frac{1}{2} e^2 Z_n^2 \alpha \left\{ 1 - \left[1 + \frac{4e \sqrt{\pi}}{\alpha kT} \left(\sum_i p_i Z_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{-\frac{1}{2}} \right\}. \quad (18)$$

Tento vzťah pre chemický potenciál prejde do výrazu vyplývajúceho z Debye—Hückelovej teórie, ak rozvineme výraz v hranatej zátvorke do radu a obmedzíme sa na prvé dva členy

$$\mu_n = \mu_{nid} - \frac{e^2 Z_n^2 \sqrt{\pi}}{kT} \left(\sum_i p_i Z_i^2 \right)^{\frac{1}{2}}.$$

čo je výraz pre chemický potenciál použitý B. L. Timanom v práci [4].

3. Vplyv vzájomného pôsobenia iónov na ich rovnovážne koncentrácie

Nech sa plyn nachodí za teploty, pri ktorej sa dosiahne rovnováha medzi atómami ionizovanými do n -tého a $(n - 1)$ -ho stupňa. Vtedy pre chemické potenciály musí platiť rovnica

$$\mu_n + \mu = \mu_{n-1}, \quad (19)$$

kde μ_{n-1} a μ_n sú chemické potenciály $(n - 1)$ - a n -násobne ionizovaných atómov a μ chemický potenciál elektrónov.

Z rovnice (18) po dosadení μ_{nid} z [4, 9] dostaneme tieto výrazy pre chemické potenciály:

$$\begin{aligned} \mu_n = kT \ln p_n - kT \ln \left\{ \left(\frac{m_n kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{i_i} \exp \left[-\frac{\varepsilon_{k_i}}{kT} \right] \right\} - kT \ln kT - \\ - \frac{1}{2} e^2 Z_n^2 \alpha \left\{ 1 - \left[1 + \frac{4e \sqrt{\pi}}{\alpha kT} \left(\sum_i p_i Z_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{-\frac{1}{2}} \right\}, \end{aligned} \quad (20a)$$

$$\begin{aligned} \mu_{n-1} = kT \ln p_{n-1} - kT \ln \left\{ \left(\frac{m_{n-1} kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{k_i} \exp \left[-\frac{\varepsilon_{k_i}}{kT} \right] \right\} - kT \ln kT - \\ - \frac{1}{2} e^2 Z_{n-1}^2 \alpha \left\{ 1 - \left[1 + \frac{4e \sqrt{\pi}}{\alpha kT} \left(\sum_i p_i Z_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{-\frac{1}{2}} \right\}. \end{aligned} \quad (20b)$$

$$\begin{aligned} \mu = kT \ln p_e - kT \ln \left\{ \left(\frac{m_e kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} 2 \right\} - kT \ln kT - \\ - \frac{1}{2} e^2 \alpha \left\{ 1 - \left[1 + \frac{4e \sqrt{\pi}}{\alpha kT} \left(\sum_i p_i Z_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{-\frac{1}{2}} \right\}. \end{aligned} \quad (20c)$$

Dosadením výrazov (20a, b, c) do (19) a po jednoduchšej úprave, ak prejdeme od parciálnych tlakov ku koncentráciám podľa vzťahu $p_i = c_i p$, dostaneme rovnicu pre rovnovážne koncentrácie $(n - 1)$ - a n -násobne ionizovaných atómov

$$\frac{c_{n-1}}{c_n c} = p K_p^{(n)}(T) \exp \left(-\frac{1}{2} (Z_n^2 - Z_{n-1}^2 + 1) \frac{e^2 \chi}{kT} \left[1 - \left[1 + \frac{4e \sqrt{\pi}}{\chi kT} \left(\sum_i p_i Z_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{-\frac{1}{2}} \right] \right), \quad (21)$$

kde $K_p^{(n)}(T)$ je dané rovnicou (2).

Ak teplota plynu je taká, že v plyne sa nachodia v podstate atómy $(n - 1)$ -násobne ionizované, tak súčet $\sum_i p_i Z_i^2$ cez všetky druhy iónov v plyne môže byť nahradený približným výrazom $p_{n-1} Z_{n-1}^2 + p_e$, kde p_e je parciálny tlak elektrónov, ktorý možno vyjadriť ako $p_e = (n - 1) p_{n-1}$. Na základe toho možno písať

$$\sum_i p_i Z_i^2 = p_{n-1} Z_{n-1}^2 + p_e = p_{n-1} (Z_{n-1}^2 + n - 1) = \frac{p}{n} (Z_{n-1}^2 + n - 1),$$

pretože platí

$$p \approx p_{n-1} + p_e = n p_{n-1},$$

kde p je celkový tlak. Po uvážení týchto zjednodušení a dosadení do (21) dostaneme

$$\frac{c_{n-1}}{c_n c} = p K_p^{(n)}(T) \exp \left\{ -\frac{1}{2} (Z_n^2 - Z_{n-1}^2 + 1) \frac{e^2 \chi}{kT} \left[1 - \left(1 + \frac{4e \sqrt{\pi}}{\chi kT} \sqrt{\frac{\pi p}{n} (Z_{n-1}^2 + n - 1)} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \right\}. \quad (22)$$

Z tejto rovnice možno rozvinutím výrazu v okrúhlej zátvorke do radu a uvážení len prvých dvoch členov dostať vzťah (7) v práci [4].

Obráťme sa teraz k bližšiemu vyšetreniu prípadu rovnováhy pre jedno- a dvojnásobne ionizovaný plyn. Rovnica (22) prejde pre $n = 2$ do tvaru

$$\frac{c_1}{c_2 c} = p K_p^{(2)}(T) \exp \left\{ -2 \frac{e^2 \chi}{kT} \left[1 - \left(1 + \frac{4e \sqrt{\pi}}{\chi kT} \sqrt{\pi p} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \right\}. \quad (23)$$

Ak výraz v okrúhlej zátvorke rozvinieme do radu

$$\left(1 + \frac{4e \sqrt{\pi}}{\chi kT} \sqrt{\pi p} \right)^{-\frac{1}{2}} = 1 - \frac{2e \sqrt{\pi}}{\chi kT} \sqrt{\pi p} + \frac{6e^2 \pi}{(\chi kT)^2} p - \frac{20e^3 \sqrt{\pi^3}}{(\chi kT)^3} \sqrt{\pi^3} p^{\frac{3}{2}} + \dots$$

a dosadíme do (23), dostaneme

$$\frac{c_1}{c_2 c} = p K_p^{(2)}(T) \exp \left\{ -\frac{4e^3 \sqrt{\pi p}}{(kT)^2} \left[1 - \frac{3e \sqrt{\pi p}}{\chi kT} + \frac{10e^2 \pi p}{\chi (kT)^2} \dots \right] \right\}, \quad (24)$$

alebo ak označíme

$$A_1 = - \frac{4e^3 \sqrt{\pi p}}{(kT)^2},$$

$$A_2 = - \frac{3e \sqrt{\pi p}}{\alpha kT} A_1,$$

$$A_3 = \frac{10e^2 \pi p}{(\sqrt{kT})^3} A_1,$$

môžeme rovnicu (24) písať

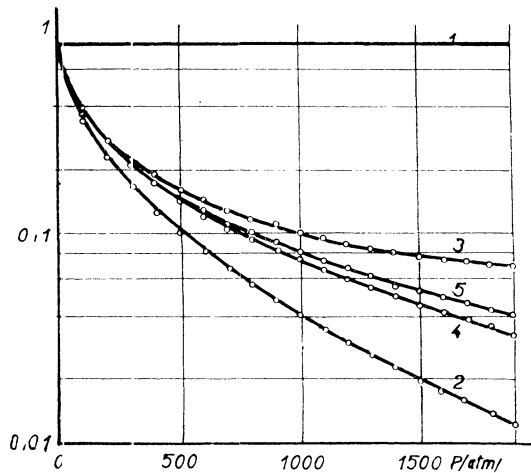
$$\frac{c_1}{c_2 c} = p K_p^{(2)}(T) \exp \{A_1 + A_2 + A_3 + \dots\}. \quad (25)$$

Ako príklad vyšetříme závislosť stupňa ionizácie dvojnásobne ionizovaných atómov kyslíka (potenciál dvojnásobnej ionizácie je 35,1 V) pri teplote 20 000° a tlaku až do 2000 atm. Výrazy A_1 , A_2 , a A_3 v exponente rovnice (25) pre rôzne tlaky udáva tab. 1, kde stĺpce 2, 4 a 6 udávajú exponenty prvého, druhého a tretieho priblíženia pre exponent v rovnici (23), ktorý je uvedený v stĺpci 7. Všetky hodnoty exponentov sú vypočítané pre tlaky až do 2000 atm.

Opravné koeficienty — exponenciálne výrazy — ktorými treba násobiť výraz $p K_p^{(2)}(T)$ v Sahovej rovnici pre rôzne tlaky, sú uvedené na obr. 1 v závislosti od tlaku. Koeficienty vyplývajúce z rovnice (23) v závislosti od tlaku vytvárajú krivku 5. Krivky 2, 3 a 4 sú prvé, druhé a tretie priblíženie, kde krivka 2 je totožná s výsledkami získanými v práci [4].

V prípade tak vysokej teploty bude plyn úplne jednonásobne ionizovaný a počet dvojnásobne ionizovaných atómov bude veľmi malý. Za tohto predpokladu možno určiť stupeň ionizácie α_2 dvojnásobne ionizovaných atómov. Stupeň ionizácie α_2 určíme ako pomer N_2/N , kde N_2 a N je počet dvojnásobne ionizovaných atómov a počet atómov pred ionizáciou.

$$\frac{c_1}{c_2 c} = \frac{2(1 - \alpha_2)}{\alpha_2} \quad (26)$$



Obr. 1. Závislosť opravného koeficientu pre kyslík O pri teplote 20 000° od tlaku: 1 bez vzájomného pôsobenia iónov; 5 so vzájomným pôsobením iónov; 2, 3 a 4 prvé, druhé a tretie priblíženie krivky 5.

Tabuľka 1

Hodnoty exponentov pre postupné priblíženia v tlakovom intervale do 2000 atm.

p	A_1	A_2	$A_1 + A_2$	A_3	$A_1 + A_2 + A_3$	Exponent podľa (23)
1	2	3	4	5	6	7
100	-1,020	0,093	-0,927	-0,010	-0,937	-0,936
200	-1,443	0,187	-1,256	-0,027	-1,283	-1,280
300	-1,767	0,280	-1,487	-0,049	-1,536	-1,529
400	-2,040	0,374	-1,666	-0,076	-1,742	-1,729
500	-2,281	0,467	-1,814	-0,106	-1,920	-1,900
600	-2,499	0,561	-1,938	-0,139	-2,077	-2,048
700	-2,699	0,654	-2,045	-0,177	-2,222	-2,182
800	-2,885	0,748	-2,137	-0,215	-2,352	-2,304
900	-3,061	0,841	-2,220	-0,258	-2,478	-2,414
1000	-3,226	0,934	-2,292	-0,301	-2,593	-2,516
1100	-3,384	1,028	-2,356	-0,347	-2,703	-2,613
1200	-3,534	1,121	-2,413	-0,395	-2,808	-2,702
1300	-3,678	1,215	-2,463	-0,446	-2,909	-2,785
1400	-3,817	1,308	-2,509	-0,498	-3,007	-2,865
1500	-3,951	1,402	-2,549	-0,552	-3,101	-2,941
1600	-4,081	1,495	-2,586	-0,609	-3,195	-3,013
1700	-4,206	1,588	-2,618	-0,667	-3,285	-3,081
1800	-4,328	1,682	-2,646	-0,726	-3,372	-3,146
1900	-4,447	1,775	-2,672	-0,787	-3,459	-3,210
2000	-4,562	1,869	-2,693	-0,850	-3,543	-3,272

Tabuľka 2

Hodnoty stupňa ionizácie v tlakovom intervale do 2000 atm.

Tlak p (atm.)	α_2 stupeň ionizácie				
	podľa rov. (1)	podľa rov. (27)	prvé priblíženie	druhé priblíženie	tretie priblíženie
100	9,27	23,63	25,71	23,43	23,64
200	4,64	16,67	19,62	16,27	16,73
300	3,09	14,25	18,09	13,67	14,34
400	2,32	13,06	17,83	12,27	13,24
500	1,85	12,39	18,15	11,37	12,65
600	1,55	11,98	18,80	10,73	12,34
700	1,32	11,74	19,69	10,24	12,21
800	1,16	11,60	20,75	9,83	12,19
900	1,03	11,52	21,98	9,48	12,25
1000	0,93	11,48	23,34	9,17	12,38
1100	0,84	11,50	24,84	8,89	12,57
1200	0,77	11,51	26,46	8,63	12,81
1300	0,71	11,56	28,22	8,38	13,08
1400	0,66	11,62	30,11	8,14	13,38
1500	0,62	11,70	32,13	7,91	13,74
1600	0,58	11,78	34,29	7,69	14,13
1700	0,55	11,87	36,59	7,47	14,56
1800	0,52	11,97	39,04	7,26	15,01
1900	0,49	12,09	41,64	7,06	15,51
2000	0,46	12,22	44,40	6,86	16,04

Z rovnice (23) a (26) a uvažujúc, že $\alpha_2 \ll 1$, dostaneme pre α_2

$$\alpha_2 = 2/pK_p^{(2)}(T) \exp \left\{ -2 \frac{e^2 \alpha}{kT} \left[1 - \left(1 + \frac{4e}{\alpha kT} \sqrt{\pi p} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad (27)$$

alebo

$$\alpha_2 = 2/pK_p^{(2)}(T) \exp \{A_1 + A_2 + A_3 + \dots\}, \quad (28)$$

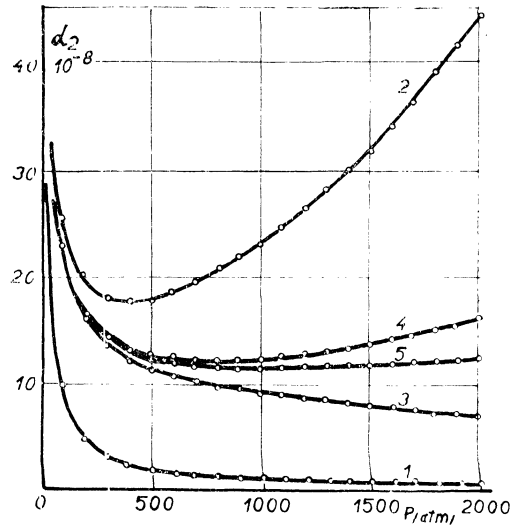
kde výrazy A_1 , A_2 a A_3 pre rôzne tlaky sú uvedené v tab. 1. Hodnoty α_2 pre tlaky do 2000 atm. sú uvedené v tab. 2.

Pre porovnanie sú hodnoty α_2 vynesené na obr. 2 v závislosti od tlaku do 2000 atm. Krivka 1 udáva závislosť α_2 od tlaku podľa Sahovej rovnice. Krivka 5 udáva α_2 vyplývajúce z rovnice (27). Krivky 2, 3 a 4 udávajú prvé, druhé a tretie priblíženie závislosti α_2 od tlaku. Ako vidieť, stupeň dvojnásobnej ionizácie v dôsledku vzájomného pôsobenia iónov je značne vyšší, ako to vyplýva zo Sahovej rovnice. Stupeň ionizácie α_2 vyplývajúci z Debye—Hückelovej teórie — naše prvé priblíženie (krivka 2) — je v súlade s hodnotami vyplývajúcimi z rovnice (27), ale len pre nižšie tlaky. Pre vyššie tlaky sa tieto rozdiely značne zväčšujú. Druhé priblíženie (krivka 3) sa približuje ešte viac ku krivke 5, najmä v oblasti nízkych tlakov, ale z druhej strany krivky. Je to spôsobené tým, že výraz v exponente je konvergentný pre

$$\frac{4e}{\alpha kT} \sqrt{\pi p} \leq 1,$$

ale len relatívne. Členy tohto rozvoja menia svoje znamienka. V dôsledku toho postupné priblíženia sa blížia k výslednej krivke 5 a okrem toho prechádzajú z jednej strany krivky na druhú. Napríklad tretie priblíženie (krivka 4) splyva s krivkou 5 v dostatočne širokom tlakovom intervale.

Na základe toho vyplýva, že hodnoty pre stupeň dvojnásobnej ionizácie uvedené v práci [4] sú najmä pre vyššie tlaky omnoho väčšie. Pre vyššie tlaky sa však začínajú prejavovať vo väčšej miere odpudivé sily pri vzájomnom pôsobení iónov, pretože sa v dôsledku vysokých teplôt a tlakov dostávajú do veľmi malých vzdialeností. Vplyv týchto odpudivých síl sa prejavuje opač-



Obr. 2. Závislosť stupňa dvojnásobnej ionizácie kyslíka O pri teplote 20 000° od tlaku: 1 bez vzájomného pôsobenia iónov; 5 so vzájomným pôsobením iónov; 2, 3 a 4 prvé, druhé a tretie priblíženie krivky 5.

ným účinkom než sily príťažlivé, a preto hodnoty α_2 sú pre vyššie tlaky menšie, ako sú uvedené v práci [4], ale podstatne väčšie, ako udáva Sahova rovnica.

Toto názornejšie vyplynie aj z toho, že prvý člen rozvoja v exponente A_1 — naše prvé priblíženie — je totožný s exponentom v práci [4]. Timanovo spresnenie Sahovej rovnice, ktoré bolo odvodené pre čisto coulombovské vzájomné pôsobenie, je vlastne prvé priblíženie všeobecnejšieho spresnenia, ktoré uvažuje vzájomné pôsobenie iónov dané rovnicou (5).

Záverom treba poznamenať, že odvodené spresnenie Sahovej rovnice v dôsledku vzájomného pôsobenia iónov treba chápať ako ďalšie priblíženie, lebo jednak vyjadrenie potenciálu vzájomného pôsobenia bolo použité len v hraničnom prípade, keď $A(r) = 1$, jednak bola pri odvodení strednej potenciálnej energie vzájomného pôsobenia iónov použitá binárna funkcia rozloženia len v prvom priblížení.

LITERATÚRA

- [1] Амбарцумян В. А., Мустель Е. Р., Северный А. Б. Соболев В. В.: Теоретическая астрофизика, ГИТТЛ, Москва 1952.
- [2] Тиман Б. Л., ЖЭТФ 25, 1953, 733.
- [3] Тиман Б. Л., ДАН СССР 97, 1954, 1033.
- [4] Тиман Б. Л., ЖЭТФ 27, 1954, 708.
- [5] Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике. ГИИЛ, 1946.
- [6] Глауберман А. Е., ДАН СССР 78, 1951, 883.
- [7] Глауберман А. Е., Юхновский П. Р., ЖЭТФ 22, 1952, 562.
- [8] Глауберман А. Е., Юхновский П. Р., ЖЭТФ 22, 1952, 572.
- [9] Ландау Л., Лифшиц Е., Статистическая физика, ГИТТЛ, Москва 1951.

Došlo 28. 3. 1957.

Katedra fyziky Prírodovedeckej fakulty UK v Bratislave

РОВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ В СЛУЧАЕ МНОГОКРАТНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ ГАЗА

ШТЕФАН ВЕЙС

Выводы

В докладе приводится усовершенствованное уравнение Саха для равновесных концентраций ионов в случае многократной термической ионизации газа. При больших давлениях и температурах уравнение Саха не выполнено и необходимо принять во внимание учет взаимодействия ионов. Это взаимодействие можно представить потенциалом в виде (5), который для больших r перейдет в потенциал Кулона и для более малых r учитывает обменное и поляризационное взаимодействия. Усовершенствованное уравнение Саха имеет вид

$$\frac{c_{n-1}}{c_n c} = p K_n^{(n)}(T) \exp \left\{ -\frac{1}{2} (Z_n^2 - Z_{n-1}^2 + 1) \frac{e^2 x}{kT} \left[1 - \left(1 + \frac{4e}{\sqrt{kT}} \sqrt{\frac{\pi p}{n}} (Z_{n-1}^2 + n - 1) \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \right\}$$

где c , c_{n-1} , c_n равновесные концентрации электронов, $(n-1)$ и n — кратно ионизованных атомов, p давление, $K_p^{(n)}(T)$ константа равновесия, e заряд электрона, k постоянная Больцмана, α константа $\sim 10^8$, T температура, Z_{n-1} , Z_n целые числа данные соотношением $e_i = Z_i \cdot e$, где e_i заряд i — кратно ионизованного атома.

EQUILIBRIUM CONCENTRATIONS AT MULTIPLE THERMAL IONIZATION OF A GAS

ŠTEFAN VEIS

Summary

In this paper, the exact Saha equation for the equilibrium concentrations of ions at multiple thermal ionization of a gas is given. For higher pressures and temperatures, the Saha equation is not valid, and the influence of the interaction of ions has to be considered. This interaction may be expressed by means of the potential based on the equation (5), which, for high values of r , assumes the form of a Coulomb potential, whereas, for very small values of r , it comprises both exchange and polarization interactions. The exact Saha equation may be written

$$\frac{c_{n-1}}{c_n c} = p K_p^{(n)}(T) \exp \left\{ -\frac{1}{2} (Z_n^2 - Z_{n-1}^2 + 1) \frac{e^2 \alpha}{kT} \left[1 - \left(1 + \frac{4e}{\alpha kT} \sqrt{\frac{\pi p}{n} (Z_{n-1}^2 + n - 1)} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \right\}$$

where c , c_{n-1} , c_n are the equilibrium concentrations of electrons and atoms with a degree of ionization of $(n-1)$ and n , p the pressure, $K_p^{(n)}(T)$ the equilibrium constant, e the charge of electron, k Boltzmann constant, α a constant $\sim 10^8$, T the temperature, Z_{n-1} , Z_n are integers given by the relation $e_i = Z_i \cdot e$, where e_i is the charge of an atom with a degree of ionization of i .