

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОСТАВА МНОГОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

А. Н. Крайко, Ю. В. Москвин

(Москва)

При исследовании химически реагирующих газовых смесей большой интерес представляют случаи, когда прямые и обратные реакции протекают значительно быстрее, чем изменяются термодинамические параметры системы. При этом концентрации компонентов с большой степенью точности можно находить не из решения уравнений химической кинетики, а из конечных соотношений, являющихся следствием предположения о химическом равновесии. Для одготемпературных смесей такие соотношения хорошо известны и формулируются либо как условия максимума энтропии S при постоянных: объеме V , внутренней энергии E и массе системы, либо как условия минимума ее свободной энергии F при постоянных массе, объеме и температуре системы, причем эти условия эквивалентны, т. е. приводят к одним и тем же уравнениям.

Из-за различия механизмов подвода энергии к разным частицам (например, электронам и ионам), а также к разным степеням свободы одних и тех же частиц возможно заметное отличие их температур, которое особенно значительно, если механизмы взаимодействия указанных подсистем не обеспечивают быстрого обмена энергией. Подобная ситуация встречается, например, в плазме, где из-за сильного различия масс электронов и ионов может наблюдаться значительная разность их поступательных температур.

Если выравнивание температур подсистем, как и изменение прочих термодинамических параметров, идет много медленнее прямых и обратных реакций, то и здесь для определения концентраций можно использовать предположение о термодинамическом равновесии, однако не полном, а частичном, понимая под этим равновесие по составу при отсутствии такового по температурам.

Ясно, что уравнения, справедливые при полном термодинамическом равновесии, не могут применяться при исследовании многотемпературных систем, или, по крайней мере, требуют соответствующей модификации. В случае двутемпературной плазмы модификация такого рода была проведена в [1-4]. При этом сначала из качественных соображений [1,2], а затем на основе термодинамического подхода, дополненного физически обоснованными предположениями [3,4], было показано, что уравнения, определяющие концентрации электронов и ионов, совпадают с уравнениями, справедливыми при полном термодинамическом равновесии (формулами Саха), если в них под температурой понимать температуру электронного газа. При соблюдении сформулированных в [4] условий о роли отдельных механизмов ионизации и рекомбинации этот же результат вытекает и из более общей формулы, полученной в [5] на основе предположения о детальном равновесии. Сделанный вывод согласуется с имеющимися экспериментальными данными [1,5-7].

Характерным для исследованного случая является то, что ионизация и рекомбинация энергетически связаны только с электронами (свободными или электронными оболочечными ионами) и поэтому практически не влияют на изменение температуры поступательных степеней свободы тяжелых частиц. Возможны и более сложные системы, в которых разные группы реакций связаны энергетически с разными подсистемами частиц или их степеней свободы. Ниже дано обобщение на случай таких систем термодинамического подхода, примененного ранее к двутемпературной плазме [4].

Следует подчеркнуть, что при рассмотрении многотемпературных смесей встречаются ошибочные выводы, связанные с использованием условия минимума свободной энергии. Дело в том, что для одготемпературных систем данное условие, будучи эквивалентным условию максимума энтропии, приводит к более простому пути получения необходимых соотношений. Отмеченное обстоятельство делает заманчивым применение того же условия и для многотемпературных систем, для которых оно не только не доказано, но и просто неверно. В этом легко убедиться хотя бы на том основании, что его использование дает при определении концентраций соотношения, отличные от получающихся из условия максимума S . В то же время справедливость последнего не вызывает сомнений, так как следует из общего положения термодинамики о направлении изменения энтропии произвольной адиабатически изолированной замкнутой системы.

Из сказанного следует, в частности, ошибочность работы [8], где ошибка допущена при попытке доказать условие минимума F и состоит в неверной записи первого и второго законов термодинамики для незамкнутых подсистем, составляющих реагирующую смесь. Правильная запись этих законов, при которой учитывается незамкнутость подсистем, вызванная химическими реакциями, не приводит к выводу, сделанному в [8], а дает лишь связь между приращением F и приращениями концентраций (при постоянных V , массе всей системы и температурах подсистем).

Для иллюстрации термодинамического подхода, который можно использовать для получения условий химического равновесия в многотемпературной смеси, достаточно ограничиться двутемпературным случаем.

Пусть систему, образованную реагирующей смесью, можно разбить на две подсистемы, внутри которых имеет место термодинамическое равновесие. Температуры подси-

стем обозначим через $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$. В силу принципа, по которому проводится разбиение, в разные подсистемы могут попасть не только частицы разных газов, но и разные степени свободы одного и того же компонента. Так, в случае, рассмотренном в [4], одну подсистему образовывали поступательные степени свободы тяжелых частиц, а другую — свободные и связанные электроны.

В рассматриваемой смеси протекают химические реакции, в процессе которых изменяется состав и происходит выделение или поглощение энергии. Ограничимся случаем, когда все реакции можно разбить на две группы, такие, что реакции первой (второй) группы связаны энергетически только с первой (второй) подсистемой. Состав смеси полностью определяется заданием концентраций всех компонентов. Концентрации части компонентов могут быть выражены через концентрации других из конечных соотношений, выражающих законы сохранения химических элементов и заряда. Если при помощи этих законов исключить все лишние концентрации, то условие постоянства массы замкнутой системы будет выполняться автоматически при любых изменениях концентраций оставшихся компонентов.

Число независимых концентраций n определяется однозначно, однако сами они могут быть выбраны по-разному. Возьмем их так, чтобы концентрации первых k компонентов изменялись только в результате реакций первой группы, а концентрации оставшихся l — в результате реакций второй группы. Соответствующие концентрации (число частиц в единице объема) обозначим через $n_1^{(1)}, \dots, n_k^{(1)}$ и $n_1^{(2)}, \dots, n_l^{(2)}$, причем $k + l = n$. Указанные концентрации вместе с объемом V , занимаемым смесью, и температурами $T^{(1)}$ и $T^{(2)}$ полностью определяют термодинамическое состояние рассматриваемой системы, в частности, ее внутреннюю энергию и энтропию. Поэтому можно написать

$$E = E(V, T^{(1)}, T^{(2)}, n_1^{(1)}, \dots, n_k^{(1)}, n_1^{(2)}, \dots, n_l^{(2)}) \quad (1)$$

$$S = S(V, T^{(1)}, T^{(2)}, n_1^{(1)}, \dots, n_k^{(1)}, n_1^{(2)}, \dots, n_l^{(2)})$$

где выражения, стоящие справа, — известные функции своих аргументов. Вид этих выражений находится в соответствии с общими правилами термодинамики и статистической физики.

Рассмотрим изменение энтропии, которое может иметь место при изменении состава смеси, заключенной в адиабатически изолированный сосуд постоянного объема, т. е. найдем вариацию выражения энтропии δS через вариации выражения концентраций и температур при $\delta V = \delta E = 0$.

В соответствии с (1)

$$\delta S = S_T^{(1)} \delta T^{(1)} + S_T^{(2)} \delta T^{(2)} + \sum_{j=1}^k S_j^{(1)} \delta n_j^{(1)} + \sum_{j=1}^l S_j^{(2)} \delta n_j^{(2)} \quad (2)$$

$$(S_T^{(i)} = \partial S / \partial T^{(i)}, \quad S_j^{(i)} = \partial S / \partial n_j^{(i)})$$

Вариации $\delta T^{(i)}$ и $\delta n_j^{(i)}$, входящие в (2), не независимы, а связаны условием $\delta E = 0$, которое, в силу (1), имеет вид

$$\delta E^{(1)} + \delta E^{(2)} = 0 \quad (3)$$

$$\delta E^{(1)} = E_T^{(1)} \delta T^{(1)} + \sum_{j=1}^k E_j^{(1)} \delta n_j^{(1)}$$

$$\delta E^{(2)} = E_T^{(2)} \delta T^{(2)} + \sum_{j=1}^l E_j^{(2)} \delta n_j^{(2)}$$

где $E_T^{(i)}$ и $E_j^{(i)}$ определены аналогично $S_T^{(i)}$ и $S_j^{(i)}$.

Согласно разбиению на подсистемы и выбору независимых компонентов вариации величин с индексами (1) и (2) не связаны. Следовательно, равенство (3) распадается на два: $\delta E^{(1)} = 0$ и $\delta E^{(2)} = 0$, и вариации $\delta T^{(1)}$ и $\delta T^{(2)}$ могут быть выражены через вариации $\delta n_1^{(1)}, \dots, \delta n_k^{(1)}$ и $\delta n_1^{(2)}, \dots, \delta n_l^{(2)}$ соответственно. Подставив выражения для $\delta T^{(i)}$ в (2), получим δS как линейную форму вариаций n независимых концентраций.

Так как энтропия системы, заключенной в адиабатически изолированный сосуд постоянного объема, может только увеличиваться, то в состоянии химического равно-

веса ее значение будет максимальным. Отсюда, учитывая независимость $\delta n_j^{(i)}$, найдем, что условия, определяющие состав смеси, имеют вид

$$\begin{aligned} S_j^{(1)} - S_T^{(1)}(E_j^{(1)}/E_T^{(1)}) &= 0 & (j = 1, \dots, k) \\ S_j^{(2)} - S_T^{(2)}(E_j^{(2)}/E_T^{(2)}) &= 0 & (j = 1, \dots, l) \end{aligned}$$

Подставляя в функции, стоящие слева, их выражения, вычисленные в соответствии с (1), получим n уравнений, из которых можно найти выражения для всех концентраций как функции $T^{(1)}$, $T^{(2)}$ и V .

Рассмотренный подход справедлив и при полном термодинамическом равновесии. Здесь, однако, уравнение (3) не разделяется на два, и поэтому в выражении для δS можно исключить только одну температуру. В соответствии с этим, к (4) добавляется еще одно уравнение

$$S_T^{(2)}E_T^{(1)} - S_T^{(1)}E_T^{(2)} = 0$$

из которого для всех конкретных случаев вытекает равенство температур, как и должно быть при полном термодинамическом равновесии. Таким образом, в принятом приближении, как и в случае двухтемпературной плазмы, уравнения, определяющие концентрации через объем и температуры, отличаются от равновесных соотношений лишь заменой общей температуры на температуры различных подсистем (при этом указанные уравнения могут содержать несколько температур). Данный результат сохраняется и в случае многотемпературной смеси.

Полученные формулы являются приближенными, причем их точность растет с ростом отношения скоростей прямых и обратных реакций к скоростям выравнивания температур и изменения термодинамических параметров смеси. Будем характеризовать указанное отношение параметром r . Тогда для применения формул (4) необходимо выполнение неравенства

$$r \gg 1 \quad (5)$$

причем при $r \rightarrow \infty$ эти формулы становятся точными. Условие (5) необходимо и для справедливости более точных соотношений, которые можно получить из условия квазистационарности с использованием либо условия детального равновесия [5], либо принципа минимума скорости производства энтропии [9]. Диапазон применимости уточненных формул также несколько шире. Однако для их написания, кроме констант, входящих в (4), требуется знание дополнительных кинетических коэффициентов. С уменьшением r погрешность всех указанных формул возрастает, и они должны быть заменены дифференциальными уравнениями химической кинетики.

Поступила 15 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Westendorp W. F., Bishop C. M., Hurwitz H., Coldman L. M., Ben Daniel D. J. Nonthermal ionization in transient helium — cesium discharges. Phys. Fluids, 1961, vol. 4, No. 6, p. 786—787.
- Ben Daniel D. J., Tamor S. Theory of nonthermal ionization in cesium discharges. Phys. Fluids, 1962, vol. 5, No. 4, p. 500—501.
- Monti R., Napolitano L. G. Influence of excited atoms on the Saha equation for two temperature plasmas. Paper presented at the XV International Astronautical Congress, Warsaw, september, 1964.
- Крайко А. Н., Москвин Ю. В. Об определении состава двухтемпературной плазмы, ПМТФ, 1965, № 4, стр. 154—156.
- Hiramoto T. Nonequilibrium characteristics of the working plasmas for magnetoplasma dynamic (MPD) generators. J. Phys. Soc. Japan, 1965, vol. 20, No. 6, p. 1061—1072.
- Ben Daniel D. J., Bishop C. M. Nonequilibrium ionization in a high-pressure cesium — helium transient discharge. Phys. Fluids, 1963, vol. 6, No. 2, p. 300—306.
- Hiramoto T., Yano S., Matsunaga S., Shirakata H. Enhancements in the electron temperature in nonequilibrium Ar plasmas seeded with Na. J. Phys. Soc. Japan, 1965, vol. 20, No. 10, p. 1910—1920.
- Потапов А. В. Химическое равновесие многотемпературных систем. ТВТ, 1966, т. 4, № 1, стр. 55—58.
- Ecker G., Kröll W. Lowering of the ionization energy in a plasma with different temperatures. Phys. Fluids, 1965, vol. 8, No. 2, p. 354—357.