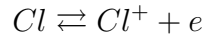


Равновесная ионизация хлора Cl

Маркелов Александр

8 ноября 2018 г.

Рассмотрим ионизацию хлора:



$$\begin{cases} m_{Cl} = m_{Cl^+} + m_e \approx m_{Cl^+} \\ \mu_{Cl} - \mu_{Cl^+} - \mu_e = 0 \\ \varepsilon_{Cl}^0 = \varepsilon_{Cl^+}^0 + \varepsilon_e - I \end{cases} \quad (1)$$

В системе (1): I – потенциал ионизации атома Cl . В соответствии со справочником Смирнова

$$I_{Cl} = 12,96764 \text{ эВ}$$

Парциальный потенциал – свободная энергия в расчете на одну частицу (в смеси газов):

$$\begin{cases} \mu_a = \frac{\partial F}{\partial N_a} \\ F = - \sum_a T N_a \ln \left(\frac{e z_a}{N_a} \right) \\ z_a = z_{\text{пост}} \cdot z_{\text{врац}} \\ z_{\text{пост}} = \frac{V}{\lambda_B^3} \\ z_{\text{врац}} = \sum_i g_i \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{T}} \end{cases}$$

На основании данной системы можно вывести:

$$\begin{cases} \mu_a = T \ln \left(\frac{n_a \lambda_{aB}^3}{z_{a\text{врац}}} \right) \\ n_a = \frac{N_a}{V} \end{cases}$$

Статсумму вращательного уровня отсчитываем относительно состояния с энергией ε_0 :

$$\begin{cases} z_{\text{вращ}} = \sum_i g_i \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{T}} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{T}} \cdot \sum_i g_i \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{T}} \\ \varepsilon_i - \varepsilon_0 = \varepsilon'_i \\ \sum_i g_i \cdot e^{-\frac{\varepsilon'_i}{T}} = z'_{\text{вращ}} \end{cases}$$

Заметим, что

$$z_{\text{вращ}} = z'_{\text{вращ}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_0}{T}}$$

Воспользуемся формулами:

$$\begin{aligned} \lambda_B &= \frac{2\pi\hbar}{(2\pi m_a T)^{1/2}} \\ \mu_a &= T \ln \left(\frac{n_a \lambda_{aB}^3}{z'_{\text{вращ}} \cdot e^{-\varepsilon_0/T}} \right) \\ \Gamma &= \frac{e^2}{r_D T} = \frac{e^3 (4\pi n)^{1/2}}{T^{3/2}} \end{aligned}$$

В итоге получим систему:

$$\begin{cases} \mu_{Cl^+} = T \ln \left(\frac{n_{Cl^+} \lambda_{Cl^+}^3}{z'_{Cl^+} \cdot e^{-\varepsilon_{Cl^+}^0/T}} \right) - \frac{\Gamma T}{2} \\ \mu_e = T \ln \left(\frac{n_e \lambda_e^3}{z'_e \cdot e^{-\varepsilon_e^0/T}} \right) - \frac{\Gamma T}{2} \\ \mu_{Cl} = T \ln \left(\frac{n_{Cl} \lambda_{Cl}^3}{z'_{Cl} \cdot e^{-\varepsilon_{Cl}^0/T}} \right) \end{cases}$$

В первых двух уравнениях данной системы слагаемое $\frac{\Gamma T}{2}$ является поправкой вследствие неидеальности.

Воспользуемся системой (1) и получим уравнение

$$\ln \left(\frac{n_{Cl} \lambda_{Cl}^3}{z'_{Cl} \cdot e^{-\varepsilon_{Cl}^0/T}} \right) - \left[\ln \left(\frac{n_e \lambda_e^3}{z'_e \cdot e^{-\varepsilon_e^0/T}} \right) - \frac{\Gamma}{2} \right] - \left[\ln \left(\frac{n_{Cl^+} \lambda_{Cl^+}^3}{z'_{Cl^+} \cdot e^{-\varepsilon_{Cl^+}^0/T}} \right) - \frac{\Gamma}{2} \right] = 0$$

Преобразуем данное соотношение:

$$\frac{n_{Cl}\lambda_{Cl}^3}{z'_{Cl} \cdot e^{-\varepsilon_{Cl}^0/T}} \cdot \frac{e^\Gamma \cdot z'_{Cl+} \cdot e^{-\varepsilon_{Cl+}^0/T} \cdot z'_e \cdot e^{-\varepsilon_e^0/T}}{n_{Cl+}\lambda_{Cl+}^3 \cdot n_e\lambda_e^3} = 1$$

$$\frac{n_e n_{Cl+}}{n_{Cl}} = \left(\frac{z'_e z'_{Cl+}}{z'_{Cl}} \right) \left(\frac{\lambda_{Cl}}{\lambda_e \lambda_{Cl+}} \right)^3 \cdot \exp\left(\frac{\varepsilon_{Cl}^0 - \varepsilon_{Cl+}^0 - \varepsilon_e^0}{T}\right) \cdot \exp(\Gamma)$$

$$\frac{n_e n_{Cl+}}{n_{Cl}} = \left(\frac{z'_e z'_{Cl+}}{z'_{Cl}} \right) \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{I}{T} + \Gamma\right)$$

Примем статсуммы:

- Электрона: $z'_e = g_e = 2$
- Иона хлора: $z'_{Cl+} = g_{Cl+}$ (пренебрежем возмущенными уровнями ионов)
- Атома хлора $z'_{Cl} = g_{0Cl} + g_{1Cl}e^{-\varepsilon'_1/T} + \dots \approx g_{0Cl}$

Таким образом получим:

$$\frac{n_e n_{Cl+}}{n_{Cl}} = \left(\frac{2g_{Cl+}}{z'_{Cl}} \right) \left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{I_{Cl}}{T} + \Gamma\right)$$

Введем степень ионизации:

$$\alpha = \frac{\text{число ионизированных}}{\text{число ионизированных} + \text{число неионизированных}} = \frac{n_e}{n_e + n_{Cl}}$$

Воспользуемся данным обозначением:

$$\begin{cases} \alpha \in [0; 1] \\ n_e = n_{Cl+} \\ n_0 = n_e + n_{Cl+} + n_{Cl} \end{cases}$$

$$\begin{cases} n_e = n_{Cl+} = n_0 \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha} \\ n_{Cl} = n_0 \cdot \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \end{cases}$$

Где для вывода второго уравнения было использовано соотношение:

$$\frac{n_e n_{Cl+}}{n_{Cl}} = n_0 \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

В итоге получим уравнение:

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \left(\frac{2g_{Cl^+}}{z'_{Cl}} \right) \left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{n_0} \cdot \exp \left(-\frac{I_{Cl}}{T} + \Gamma \right)$$

Учтем поправку к давлению из-за неидельности:

$$\begin{cases} P = P_{ид} \left(1 - \frac{\Gamma}{6} \langle z^2 \rangle \right) \\ P_{ид} = n_0 k_B T \end{cases}$$

Откуда получим, что $n_0 = \frac{P_{ид}}{T} = \frac{P}{T \left(1 - \frac{\Gamma}{6} \langle z^2 \rangle \right)}$, где использова-

но $\langle z^2 \rangle = \frac{n_e + n_{Cl^+}}{n_e + n_{Cl^+} + n_{Cl}}$

Окончательно:

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \left(\frac{2g_{Cl^+}}{z'_{Cl}} \right) \left(\frac{m_e T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{T}{P} \left(1 - \frac{\Gamma}{6} \langle z^2 \rangle \right) \cdot e^{\left(-\frac{I_{Cl}}{T} + \Gamma \right)} \quad (2)$$

Соотношение (2) называется *формулой ионизационного равновесия Саха*.

