ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1970

Seria: ENERGETYKA z. 34 Nr kol. 279

ANDRZEJ PIOTROWICZ
BPPSCh Prosynchem - Gliwice

EGZERGIA PLAZMY UZYSKANEJ Z GAZÓW SZLACHETNYCH

Streszczenie. Na podstawie ogólnych zasad wyznaczania egzergii substancji [13] wyprowadzono wzór na egzergię plazmy termicznej uzyskanej z gazów 1-atomowych. Wykazano, że oblicza się ją przez dodanie egzergii jonizacji i wzbudzenia elektronowego do określonej znanym wzorem egzergii gazu doskonałego. Jako pomocnicze - wyprowadzono wzory na właściwą entalpię i entropię odniesioną do 1 kg plazmy. Do wzorów określających k i l o g r a m o w e wartości właściwe funkcji kalorycznych plazmy wprowadzono m o l o w e udziały jej składników. Wzorom na egzergię, jak też znanym z literatury [11, 16] wzorom na entalpię i entropię plazmy nadano w ten sposób oryginalną, łatwo interpretowalną postać. Wywód teoretyczny zilustrowano przykładem wyznaczenia egzergii plazmy argonowej.

1. Wstęp

W najogólniejszym znaczeniu plazma jest gazem stanowiącym roztwór różnorodnych i różnokrotnych, dodatnich i ujemnych jonów drobinowych i atomowych, drobin i atomów obojętnych oraz swobodnych elektronów [15]. Szczególny przypadek plazmy o umiarkowanej gęstości, poddanej znikomemu działaniu pola elektrycznego lub magnetycznego - nazywa się plazmą t e r m i c z n ą [11]. Gęstość plazmy termicznej jest tak duża, że na sku-

tek częstych zderzeń cząstek nie może w niej nastąpić rozwarstwienie "gazów" - elektronowego, jonowego i drobinowo-atomowego[x)].

Jeżeli jednocześnie gęstość ta jest na tyle mała, że wpływ działania sił międzycząstkowych (Van der Waalsa i Coulomba) staje się pomijalny, wówczas plazmę termiczną - przez analogię do gazu doskonałego - można nazwać d o s k o n a ł ą.

Z podanej definicji plazmy termicznej wynika, że wolno ją traktować jak czynnik podgrzany termicznie i pozostający w wewnętrznej równowadze termodynamicznej przy określonych parametrach stanu [11]. "Podgrzanie termiczne" ma tu charakter umowny, bowiem temperatury, w których jonizacja termiczna wywołuje mierzalne zmiany cech fizycznych gazu (zwanego dalej p l a z m o g e n e m) są nieosiągalne za pomocą zwykłych procesów grzejnych. Osiągnięcie ich wymaga zabiegów specjalnych (np. wprowadzenia posiewu jonizującego do plazmogenu), względnie użycia wysokotemperaturowych reaktorów jądrowych. Tym niemniej pojęcie doskonałej plazmy termicznej jest dostatecznie ścisłym przybliżeniem plazmy w jej zastosowaniach przemysłowych [15].

Obliczenie egzergii doskonałej plazmy termicznej gazów 1-atomowych umożliwia ścisłą ocenę praktycznej przydatności plazmy otrzymanej z często stosowanych plazmogenów szlachetnych [8].

2. Charakterystyczne właściwości fizyczne plazmy

Zjawiskom jonizacji przebiegającym w plazmie towarzyszy jednoczesna rekombinacja jonów w atomy, lub jonów wielokrotnych w jony "niższe"

---

x) Niektórzy autorzy [1, 2] odróżniają plazmę od "zwykłych" gazów zjonizowanych. Wg nich plazma jest gazem zjonizowanym poddanym działaniu pola, a więc z natury rzeczy - rozwarstwionym.

$$j_i \rightleftharpoons j_{i+1} + e \tag{1}$$

W zapisie (1) odwracalnej reakcji jonizacji symbolami j oznaczono jony i-tej i (i+1)-ej krotności, zaś symbolem e - uwolniony w jej wyniku swobodny elektron. "Jon obojętny", czyli atom a, wyraża krotność $i = 0$ ($j_o \equiv a$).

Istnieje zatem pełna, jakościowa i ilościowa analogia pomiędzy jonizacją i rekombinacją, a odwracalnymi reakcjami chemicznymi. W obu przypadkach stosunki ilościowe reagentów określa wielkość zależna wyłącznie od temperatury, zwana stałą równowagi. Stała K_p równowagi jonizacyjnej ustala współzależność ciśnień poszczególnych składników plazmy [11, 16]

$$K_{p\ i+1} = \frac{p_e\ p_{j\ i+1}}{p_{j\ i}} \tag{2}$$

gdzie:

p_e, $p_{j\ i}$, $p_{j\ i+1}$ - ciśnienie składnikowe "gazu elektronowego" oraz "gazu jonowego" złożonego z jonów i-tej i (i+1)-ej krotności.

Należy podkreślić, że p_e oznacza ciśnienie składnikowe gazu złożonego z elektronów uwolnionych nie tylko w rozpatrywanej reakcji jonizacyjnej, lecz i we wszystkich reakcjach jonizacji niższej i wyższej. Jest to więc pełne ciśnienie składnikowe gazu elektronowego w plaźmie o danych parametrach termicznych.

Zależność wielkości K_p od temperatury wyraża równanie Sahy

$$K_{p\ i+1} = \frac{Z_e\ Z_{j\ i+1}}{Z_{j\ i}} \frac{kT}{V} \exp\left(-\frac{\chi_{j\ i+1}}{kT}\right) \tag{3}$$

gdzie:

Z_e, $Z_{j\,i}$, $Z_{j\,i+1}$ – pełna suma statystyczna elektronu oraz jonu i-tej i (i+1)-ej krotności,

$\chi_{j\,i+1}$ – energia jonizacji, tj. energia potrzebna do zamiany jonu krotności i-tej w jon krotności (i+1)-ej,

T, V – temperatura i objętość plazmy,

k – stała Boltzmanna.

Zgodnie z zasadami fizyki statystycznej [5] pełna suma statystyczna jest iloczynem sum poszczególnych stopni swobody [11]

$$Z_e = 2\,Z_{e\,tr} = 2\left(\frac{2\pi\mu_e\,kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \tag{4}$$

$$Z_{j\,i} = Z_{j\,i\,tr}\,Z_{j\,i\,wz} = \left(\frac{2\pi\mu_{j\,i}\,kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \sum_m g_{j\,i}^{(m)} \exp\left[-\frac{\varepsilon_{j\,i}^{(m)}}{kT}\right] \tag{5}$$

gdzie:

$Z_{e\,tr}$, $Z_{j\,i\,tr}$ – suma statystyczna translacji elektronu i jonu i-tej krotności,

$Z_{j\,wz}$ – suma statystyczna wzbudzenia elektronowego jonu,

$g_{j\,i}^{(m)}$, $\varepsilon_{j\,i}^{(m)}$ – krotność zwyrodnienia (waga statystyczna i energia wzbudzenia m-tego poziomu elektronowego jonu i-tej krotności,

μ_e, μ_j – masa elektronu i jonu,

h – stała Plancka.

Podstawienie równań (4) i (5) do (3) oraz uwzględnienie przybliżonej równości $\mu_{j\,i} \approx \mu_{j\,i+1}$ (ściśle: $\mu_{j\,i} = \mu_{j\,i+1} + \mu_e$) umożliwia przedstawienie równania Sahy w postaci najczęściej stosowanej [11]

$$K_{p\,i+1} = 2\left(\frac{2\pi\mu_e}{h^2}\right)^{3/2} (kT)^{5/2} \frac{Z_{j\,i+1\,wz}}{Z_{j\,i\,wz}} \exp\left(-\frac{\chi_{j\,i+1}}{kT}\right) \quad (3a)$$

Ważną cechą fizyczną plazmy, wynikającą z prawa zachowania liczby ładunków jest q u a s i n e u t r a l n o ś ć, czyli obojętność elektryczna plazmy rozpatrywanej makroskopowo. Warunek quasineutralności ujmuje zależność

$$N_e = \sum_{i=1}^{i=n} i\, N_{j\,i} = N_{j\,1} + 2\, N_{j\,2} + \ldots + n\, N_{j\,n} \quad (6)$$

gdzie N_e jest ogólną liczbą elektronów, a $N_{j\,i}$ - ogólną liczbą jonów i-tej krotności w całej masie plazmy.

Ponieważ do każdego ze składników plazmy stosuje się prawo Clapeyrona, więc warunek (6) można ująć za pomocą ciśnień składnikowych [11]

$$p_e = \sum_{i=1}^{i=n} i\, p_{j\,i} = p_{j\,1} + 2\, p_{j\,2} + \ldots + n\, p_{j\,n} \quad (6a)$$

Ciśnienie całkowite p plazmy w myśl prawa Daltona równa się sumie ciśnień jej składników

$$p = p_e + \sum_{i=0}^{i=n} p_{j\,i} \quad (7)$$

przy czym $p_{j\,o} \equiv p_a$ oznacza ciśnienie składnikowe gazu atomowego.

Dzieląc równanie (7) przez p uzyskuje się warunek sumy udziałów molowych

$$X_e + \sum_{i=0}^{i=n} X_{j\,i} = 1 \tag{7a}$$

gdzie X_e jest udziałem molowym gazu elektronowego, a $X_{j\,i}$ - udziałem molowym gazu jonowego złożonego z jonów i-tej krotności. Oczywiście $X_{j\,o} \equiv X_a$ oznacza udział gazu atomowego.

Udziały molowe składników plazmy w myśl zależności (2) i (3a) są zmienne i zależą od ciśnienia i temperatury.

3. Wyznaczanie składu plazmy

Określenie składu molowego plazmy powstałej z jednorodnego plazmogenu 1-atomowego - nie jest trudne. Jako punkt wyjścia służy zapis kolejnych reakcji jonizacji przebiegających jednocześnie w rozpatrywanej masie plazmy

$$\begin{aligned} a &\rightleftharpoons j_1 + e \\ j_1 &\rightleftharpoons j_2 + e \\ &\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots \\ j_{n-1} &\rightleftharpoons j_n + e \end{aligned} \tag{8}$$

gdzie n oznacza najwyższą krotność wchodzących w jej skład jonów.

Stałe równowagi jonizacyjnej reakcji (8) wyrażone przez ciśnienia składnikowe, są równe

$$p_{j\,1}\frac{p_e}{p_a} = K_{p\,1} \tag{8.1}$$

$$p_{j\,2}\frac{p_e}{p_{j\,1}} = K_{p\,2} \tag{8.2}$$

$$\cdots\cdots\cdots$$

$$p_{j\,n}\frac{p_e}{p_{j\,n-1}} = K_{p\,n} \tag{8.n}$$

Równania (8.2) ÷ (8.n) przekształca się - każde przy wykorzystaniu równań poprzednich

$$\begin{aligned} p_{j\,1}\frac{p_e}{p_a} &= K_{p\,1} \\ p_{j\,2}\frac{p_e^2}{p_a} &= K_{p\,1}K_{p\,2} \\ &\cdots\cdots\cdots \\ p_{j\,n}\frac{p_e^n}{p_a} &= K_{p\,1}K_{p\,2}\cdots K_{p\,n} \end{aligned} \tag{9}$$

Warunek quasineutralności wyraża równanie (6a). Występujące w nim kolejne ciśnienia składnikowe gazów jonowych wyznacza się z zestawu zależności (9), otrzymując

$$K_{p\,1}\frac{p_a}{p_e} + 2K_{p\,1}K_{p\,2}\frac{p_a}{p_e^2} + \ldots + nK_{p\,1}K_{p\,2}\cdots K_{p\,n}\frac{p_a}{p_e^n} = p_e \tag{10}$$

Dzieląc obustronnie wyrażenie (10) przez p_e uzyskuje się ostateczną postać warunku quasineutralności

$$p_a \sum_{i=1}^{i=n} i\, p_e^{-(i+1)} \prod_{s=1}^{s=i} K_{p\,s} = 1 \qquad (11)$$

Postępując podobnie, za pomocą równań (9) przekształca się zależność (7), nadając formę rekurencyjną prawu Daltona

$$p_e + p_a \left(1 + \sum_{i=1}^{i=n} p_e^{-i} \prod_{s=1}^{s=i} K_{p\,s}\right) = p \qquad (12)$$

Równania (11) i (12) tworzą układ równań niezależnych o dwóch niewiadomych: p_e i p_a. Wartości $K_{p\,s}$ dla danej temperatury wyznacza się z zależności (3a). Występujące w niej sumy statystyczne wzbudzenia jonów oblicza się na podstawie danych zawartych w [6].

Układ równań (11) i (12) najłatwiej rozwiązać przyjmując kolejne wartości p_e i obliczając p_a i p. Wyniki obliczeń umożliwiają sporządzenie wykresu funkcji $p = f(p_e)$ obejmującego swym zakresem zadaną pierwotnie wartość p. Z kolei z wykresu - dla danej wartości p - odczytuje się ciśnienie składnikowe p_e i oblicza (lub również odczytuje z wykresu) wartość p_a.

Znając p_a i p_e, wyznacza się z (9) ciśnienia składnikowe gazów jonowych

$$p_{j\,i} = p_a\, p_e^{-i} \prod_{s=1}^{s=i} K_{p\,s} \qquad (13)$$

Udziały molowe X składników oblicza się dzieląc ciśnienia składnikowe przez ciśnienie p plazmy

$$X_e = \frac{p_e}{p}, \qquad X_a = \frac{p_a}{p}, \qquad X_{j\,i} = \frac{p_{j\,i}}{p} \qquad (14)$$

Jak uprzednio wspomniano, udziały X zależą od temperatury - na skutek zależności od niej stałej K_p. Opisane więc operacje, związane z wyznaczeniem ciśnień składnikowych trzeba wykonać oddzielnie dla każdej danej temperatury plazmy[x)].

4. Egzergia strumienia plazmy

Ogólny wzór na termiczną egzergię właściwą b_t strumienia substancji wyprowadzono w [13]

$$b_t = i - i_{ot} - T_{ot}\,(s - s_{ot}) \tag{15}$$

Dla wyznaczenia egzergii właściwej plazmy konieczne jest zatem obliczenie jej entalpii i, entropii s oraz wartości tych funkcji i_{ot}, s_{ot} w stanie pełnej równowagi termodynamicznej plazmy z otoczeniem o temperaturze bezwzględnej T_{ot}.

4.1. Entalpia

Entalpia I ma własności addytywne, jest zatem sumą entalpii składników plazmy

$$I = I_e + I_a + I_{j\,1} + I_{j\,2} + \dots + I_{j\,n} \tag{16}$$

gdzie:

I_e, I_a, $I_{j\,1}$,...,$I_{j\,n}$ - entalpia gazu elektronowego, atomowego oraz gazów jonowych złożonych z jonów o krotności 1 ÷ n.

---

x) Wartości udziałów molowych składników plazmy argonowej w funkcji ciśnienia i temperatury zestawiono w tablicach [14].

Entalpię każdego składnika plazmy dogodnie jest określać wychodząc wprost z funkcji Gibbsa.

4.1.1. Entalpia gazu elektronowego

Dla gazu elektronowego funkcja Gibbsa ma postać

$$I_e = U_e + p_e V \tag{17}$$

Elektrony w gazie elektronowym traktuje się jak sztywne cząstki 1-atomowego gazu doskonałego. Energia wewnętrzna U_e jest sumą energii kinetycznej ruchu translacyjnego swobodnych elektronów

$$U_e = \frac{3}{2} N_e kT \tag{18}$$

Wielkość iloczynu $p_e V$ wynika z równania stanu gazu elektronowego

$$p_e V = N_e kT \tag{19}$$

Dodając stronami równania (18) i (19) uzyskuje się zależność

$$I_e = \frac{5}{2} N_e kT = n_e (Mi)_e \tag{20}$$

gdzie:

n_e - liczba kilomoli gazu elektronowego w całej masie plazmy.

Entalpia właściwa $(Mi)_e$ gazu elektronowego odniesiona do 1 kilomola elektronów jest równa

$$(Mi)_e = \frac{5}{2}(MR)\,T \tag{21}$$

gdzie (MR) - uniwersalna stała gazowa.

4.1.2. Entalpia gazu atomowego

Entalpię gazu atomowego wchodzącego w skład plazmy wyznacza się przy uwzględnieniu energii wzbudzenia elektronowego. W tym celu do funkcji Gibbsa

$$I_a = U_a + p_a' V \tag{22}$$

podstawia się wzór na energię wewnętrzną U_a złożoną z łącznej energii kinetycznej translacji N_a atomów i łącznej uśrednionej energii wzbudzenia W_a obliczonej [4, 16] wg zasad fizyki statystycznej

$$U_a = \frac{3}{2} N_a kT + N_a W_a \tag{23}$$

przy czym

$$W_a = \frac{\sum_m \varepsilon_a^{(m)} g_a^{(m)} \exp\left[-\frac{\varepsilon_a^{(m)}}{kT}\right]}{\sum_m g_a^{(m)} \exp\left[-\frac{\varepsilon_a^{(m)}}{kT}\right]} \tag{24}$$

gdzie:

$g_a^{(m)}$, $\varepsilon_a^{(m)}$ - krotność zwyrodnienia i energia wzbudzenia m-tego poziomu elektronowego atomu.

Wykorzystując ponadto równanie stanu

$$p_a V = N_a k T \tag{25}$$

- entalpię gazu atomowego zapisuje się w postaci

$$I_a = \frac{5}{2} N_a kT + N_a W_a = n_a (Mi)_a \tag{26}$$

gdzie n_a - liczba kilomoli gazu atomowego w plaźmie.

Entalpia właściwa $(Mi)_a$ gazu atomowego odniesiona do 1 kilomola atomów wynosi

$$(Mi)_a = (MR)(\frac{5}{2} T + \frac{1}{k} W_a) \tag{27}$$

4.1.3. Entalpia gazu jonowego

Entalpia gazu jonowego złożonego z jonów i-tej krotności - w myśl funkcji Gibbsa

$$I_{j\,i} = U_{j\,i} + p_{j\,i} V \tag{28}$$

- składa się, analogicznie jak w przypadku gazu elektronowego i atomowego, z energii wewnętrznej $U_{j\,i}$ i czynnika $p_{j\,i} V$ określonego równaniem stanu

$$p_{j\,i} V = N_{j\,i} kT \tag{29}$$

Energia wewnętrzna gazu jonowego jest sumą energii ruchów translacyjnych jonów, energii ich wzbudzenia elektronowego, a ponadto energii jonizacji zużytej do zamiany atomów w jony

$$U_{j\,i} = \frac{3}{2} N_{j\,i} kT + N_{j\,i} W_{j\,i} + N_{j\,i} \sum_{s=1}^{s=i} \chi_{j\,s} \tag{30}$$

Energię wzbudzenia jonu i-tej krotności oblicza się analogicznie jak energię wzbudzenia atomu

$$W_{j\,i} = \frac{\sum_m \varepsilon_{j\,i}^{(m)}\, g_{j\,i}^{(m)} \exp\left[-\frac{\varepsilon_{j\,i}^{(m)}}{kT}\right]}{\sum_m g_{j\,i}^{(m)} \exp\left[-\frac{\varepsilon_{j\,i}^{(m)}}{kT}\right]} \tag{31}$$

Wielkość $\sum_{s=1}^{s=i} \chi_{j\,s}$ w równaniu (30) oznacza sumę energii jonizacji kolejnych krotności do i-tej włącznie, przypadającą na pojedynczy jon. Wartości $\chi_{j\,s}$ odczytuje się z tablic [6]x) zestawionych w oparciu o pomiary spektroskopowe.

Po podstawieniu równań (29) i (30) do (28) otrzymuje się wzór na entalpię gazu jonowego złożonego z $n_{j\,i}$ kilomoli jonów i-tej krotności

$$I_{j\,i} = \frac{5}{2} N_{j\,i}\, kT + N_{j\,i}\, W_{j\,i} + N_{j\,i} \sum_{s=1}^{s=i} \chi_{j\,s} = n_{j\,i} (Mi)_{j\,i} \tag{32}$$

Entalpię właściwą $(Mi)_{j\,i}$ tego gazu odniesioną do 1 kilomola jonów oblicza się z równania

$$(Mi)_{j\,i} = (MR)\left(\frac{5}{2} T + \frac{1}{k} W_{j\,i} + \frac{1}{k} \sum_{s=1}^{s=i} \chi_{j\,s}\right) \tag{33}$$

x) Wartości energii jonizacji i wzbudzenia elektronowego atomów i jonów argonu podaje łatwo dostępna praca [4].

4.1.4. Entalpia właściwa plazmy

Zgodnie z zasadami obliczania entalpii roztworów gazów doskonałych, entalpię plazmy określa wzór

$$(Mi)_{pl} = X_e(Mi)_e + X_a(Mi)_a + X_{j\,1}(Mi)_{j\,1} + \dots + X_{j\,n}(Mi)_{j\,n} \tag{34}$$

Kilomol plazmy uzyskanej ze znanego plazmogenu nie jest jednoznacznie określoną jednostką jej ilości. W zależności od parametrów termicznych zmieniają się bowiem udziały X składników, a tym samym zmienia się wartość zastępczej masy drobinowej. Wartości właściwe funkcji kalorycznych plazmy winno się więc odnosić jedynie do kilograma i jego pochodnych.

Entalpię właściwą odniesioną do 1 kg plazmy oblicza się dzieląc $(Mi)_{pl}$ przez zastępczą masę drobinową

$$i_{pl} = \frac{(Mi)_{pl}}{X_e M_e + X_a M_a + X_{j\,1} M_{j\,1} + \dots X_{j\,n} M_{j\,n}} \tag{35}$$

gdzie:

M_e, M_a $M_{j\,1}, \dots, M_{j\,n}$ - masa 1 kilomola elektronów, atomów i jonów.

Wartości M w równaniu (35) można zastąpić wyrażeniami

$$\begin{aligned} M_e &= \mu_e N_A \\ M_a &= \mu_a N_A \\ &\dots\dots \\ &\dots\dots \\ M_{j\,n} &= \mu_{j\,n} N_A \end{aligned} \tag{36}$$

gdzie: N_A - liczba Avogadry.

Podstawiając równania (21), (27) i (33) do (34) oraz wykorzystując warunek quasineutralności wyrażony przez udziały molowe

$$X_e = X_{j\,1} + 2\,X_{j\,2} + \ldots + n\,X_{j\,n}$$

- doprowadza się zależność (35) do ostatecznej postaci wzoru na entalpię właściwą plazmy

$$i_{pl} = \frac{R}{1 - X_e}\left[\frac{5}{2}T + X_a\frac{1}{k}W_a + \frac{1}{k}\sum_{i=1}^{i=n} X_{j\,i}\left(W_{j\,i} + \sum_{s=1}^{s=i}\chi_{j\,s}\right)\right] \tag{37}$$

gdzie: R - stała gazowa plazmogenu.

Proste przekształcenie wzoru (37) umożliwia wyodrębnienie składników entalpii plazmy: entalpii translacji, jonizacji oraz wzbudzenia elektronowego atomów i jonów.

4.2. Entropia

Zmienność liczby cząstek plazmy powodowana zmianą parametrów termicznych uniemożliwia wyprowadzenie wzoru na entropię metodami termodynamiki fenomenologicznej. Jako zależność wyjściową przy obliczaniu entropii plazmy może posłużyć ogólny wzór na entropię gazu, wywiedziony z zasad fizyki statystycznej [12]

$$S = k\left[\ln Z + T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V\right] \tag{38}$$

gdzie:

S - entropia gazu (plazmy),

Z - pełna suma statystyczna dużej skończonej liczby jednakowych (nierozróżnialnych) cząstek.

Pomiędzy sumą statystyczną $\mathcal{Z}$ i Z istnieje prosty związek [12]

$$\mathcal{Z} = \frac{Z^N}{N!} \tag{39}$$

gdzie: N - łączna liczba jednakowych cząstek w gazie.

Wielkość N! dla dużej liczby cząstek można zastąpić znanym przybliżeniem Stirlinga

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \tag{40}$$

4.2.1. Entropia gazu elektronowego

Sumę statystyczną $\mathcal{Z}_e$ dla elektronów, w myśl zależności (39) (40) i (4), oblicza się z równania

$$\mathcal{Z}_e = \left(\frac{Z_e\, e}{N_e}\right)^{N_e} = \left[2\left(\frac{2\pi\mu_e\, kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Ve}{N_e}\right]^{N_e} \tag{41}$$

Po zlogarytmowaniu funkcji $\mathcal{Z}_e$ i obliczeniu jej pochodnej względem temperatury oraz po podstawieniu wyników tych działań do wzoru (38) uzyskuje się wzór na entropię gazu elektronowego

$$S_e = n_e\,(Ms)_e \tag{42}$$

Entropia właściwa $(Ms)_e$ gazu elektronowego odniesiona do 1 kilomola, wynosi

$$(Ms)_e = (MR)\left(\frac{5}{2}\ln T - \ln p_e + \frac{3}{2}\ln\mu_e + \ln 2 + C\right) \tag{43}$$

gdzie:

$$C = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k}{h^2} + \ln k + \frac{5}{2} = \text{const} \tag{44}$$

4.2.2. Entropia gazu atomowego

Sumę statystyczną Z_a atomów wyznacza się z równań (39), (40) i z zależności analogicznej do (5)

$$Z_a = \left(\frac{Z_a e}{N_a}\right)^{N_a} = \left\{\left(\frac{2\pi\mu_a kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Ve}{N_a} \sum_m g_a^{(m)} \exp\left[-\frac{\varepsilon_a^{(m)}}{kT}\right]\right\}^{N_a} \tag{45}$$

Z kolei logarytmuje się funkcję Z_a i oblicza jej pochodną względem temperatury. Wyniki działań podstawia się do wzoru (38) i po przekształceniach - uzyskuje wzór na entropię gazu atomowego

$$S_a = n_a (Ms)_a \tag{46}$$

oraz na "kilomolową" entropię właściwą

$$(Ms)_a = (MR)\left(\frac{5}{2} \ln T - \ln p_a + \frac{3}{2} \ln \mu_a + \ln Z_{a\,wz} + \frac{1}{kT} W_a + C\right) \tag{47}$$

4.2.3. Entropia gazu jonowego

Wzory na entropię całkowitą i właściwą gazu jonowego wyprowadza się analogicznie jak dla gazu atomowego, korzystając z równań (39), (40), (5) i (38)

$$S_{j\,i} = n_{j\,i} (Ms)_{j\,i} \tag{48}$$

gdzie:

$$(Ms)_{ji} = (MR)(\frac{5}{2}\ln T - \ln p_{j\,i} + \frac{3}{2}\ln \mu_{j\,i} + \ln Z_{j\,i\,wz} + \frac{1}{kT}W_{j\,i} + C) \tag{49}$$

4.2.4. Entropia właściwa plazmy

Entropię właściwą plazmy można obliczyć jak entropię właściwą roztworu gazów doskonałych

$$(Ms)_{pl} = X_e(Ms)_e + X_a(Ms)_a + X_{j\,1}(Ms)_{j\,1} + \ldots + X_{j\,n}(Ms)_{j\,n} \tag{50}$$

Entropię właściwą odniesioną do 1 kg[x)] plazmy wyznacza się z równania

$$s_{pl} = \frac{(Ms)_{pl}}{X_e M_e + X_a M_a + X_{j\,1} M_{j\,1} + \ldots + X_{j\,n} M_{j\,n}} \tag{51}$$

Podstawiając wzory (43), (47) i (49) do (50) oraz wykorzystując równania (36) i warunek quasineutralności wyrażony przez udziały molowe, uzyskuje się wzór na entropię plazmy w postaci

$$s_{pl} = \frac{R}{1 - X_e}\Big[\frac{5}{2}\ln T - \ln p - \ln X_e^{X_e} X_a^{X_a} X_{j\,1}^{X_{j\,1}} \ldots X_{j\,n}^{X_{j\,n}} + \frac{3}{2}\ln \mu_e^{X_e} \mu_a^{X_a} \mu_{j\,1}^{X_{j\,1}} \ldots \mu_{j\,n}^{X_{j\,n}} + X_e \ln 2 + X_a\left(\frac{1}{kT}W_a + \ln Z_{a\,wz}\right) + \sum_{i=1}^{i=n} X_{j\,i}\left(\frac{1}{kT}W_{j\,i} + \ln Z_{j\,i\,wz}\right) + C\Big] \tag{52}$$

x) patrz punkt 4.1.4

Entropię właściwą plazmy - dzięki przekształceniu wzoru 52) - można przedstawić jako entropię gazu doskonałego powiększoną o entropię jonizacji i wzbudzenia elektronowego cząstek.

We wzorze (52) występuje wyraźnie człon zwiększający entropię na skutek mieszania się cząstek plazmy. Istnienie tego członu nie wynika bynajmniej z błędu popełnionego na skutek nie uwzględnienia paradoksu Gibbsa. Podczas jonizacji powstaje w plaźmie jakościowo nowy gaz, który in statu nascendi miesza się z istniejącymi.

Ponieważ udziały molowe gazów jonowych są zmienne, stałej C nie wolno pomijać przy obliczaniu entropii plazmy w kolejnych stanach termicznych.

4.3. Entalpia i entropia plazmy w warunkach równowagi termodynamicznej z otoczeniem

4.3.1. Stany odniesienia

Osiągnięcie przez plazmę stanu równowagi termodynamicznej z otoczeniem oznacza osiągnięcie przez nią temperatury T_{ot} otoczenia i ciśnienia równego składnikowemu ciśnieniu plazmy w otoczeniu.

Przy obliczaniu egzergii gazów doskonałych, posiadających swe odpowiedniki w otoczeniu, powietrze otoczenia traktuje się jak doskonały roztwór gazowy o składzie ustalonym i niezmiennym w czasie [13].

Odpowiednikami składników plazmy w otoczeniu są swobodne elektrony, atomy i jony powstałe na skutek jonizacji termicznej i utworzone z tego co i plazma - plazmogenu. Ustalenie ich udziałów w powietrzu otoczenia jest skomplikowane, lecz bynajmniej nie niemożliwe: wymaga zastosowania metod opracowanych

dla wyznaczenia np. składu zdysocjowanych i zjonizowanych spalin [15]. Powietrze należałoby więc uważać za roztwór gazów reagujących w stanie równowagi chemicznej (ściśle - dysocjacyjnej i jonizacyjnej) i postępując w sposób opisany w literaturze [7, 10] - określić jego skład jonowy. Substancjami odniesienia dla plazmy np. helowej byłyby więc atomy i jony helu w otoczeniu oraz te spośród swobodnych elektronów, które uwolniły się podczas termicznej jonizacji helu. Znając koncentrację i krotność jonów helowych, dałoby się te elektrony wyodrębnić na podstawie warunku quasineutralności.

Na szczęście stosowanie tych pracochłonnych metod nie jest konieczne. W temperaturze otoczenia (a i w znacznie wyższych) jonizacja termiczna powoduje tak nikłe powstawanie jonów, że ich udziały molowe w otoczeniu wyrażają ułamki o kilkudziesięciu i kilkuset (!) zerach po przecinku. Wykazały to - przeprowadzone przez autora niniejszej pracy - możliwie najprostsze próbne obliczenia.

Na jonizację powietrza wpływają nie tylko parametry termiczne, ale - znacznie intensywniej - wyładowania atmosferyczne, działanie promieni ultrafioletowych, kosmicznych itp. Są to jednak zjawiska chwilowe lub miejscowe, których skutki bądź szybko zanikają, bądź są mimo wszystko zbyt nikłe by powodować istotne zmiany w jonowym składzie troposfery. Przede wszystkim zaś j o n y i e l e k t r o n y p o w s t a ł e i u w o l n i o n e w p r o c e s i e j a k i e j k o l w i e k j o n i z a c j i n i e t e r m i c z n e j n i e p o z o s t a j ą w s t a n i e r ó w n o w a g i t e r m o d y n a m i c z n e j z r e s z t ą s k ł a d n i k ó w o t o c z e n i a. Bez względu więc na trwałość istnienia i powszechność występowania n i e m o g ą b y ć

substancjami odniesienia i powinno się je uważać raczej za bogactwa naturalne.

Zjawiska promieniotwórczego rozpadu składników litosfery powodują zmianę składu powietrza otoczenia. Rozpad radioaktywnego potasu wzbogaca atmosferę w argon, rozpad uranu, toru czy aktynu, a nawet bizmutu - w hel [3]. Hel ulatnia się jednak szybko w górne warstwy atmosfery, zaś zwiększanie udziału argonu w troposferze następuje tak wolno[x)], że nie odgrywa praktycznie żadnej roli i nie tylko może, lecz musi być pominięte.

Z rozważań tych wynika bardzo ważny wniosek: Substancją odniesienia dla plazmy powstałej z gazowego składnika powietrza jest zawarty w otoczeniu plazmogen. Z bardzo dużą ścisłością można przyjąć, że ciśnienie plazmy będącej w równowadze termodynamicznej z otoczeniem jest równe składnikowemu ciśnieniu plazmogenu w tymże otoczeniu.

Wniosek ten dotyczy jedynie troposfery. Jeżeli otoczeniem są wyższe warstwy atmosfery, np. chemo-, jono-, czy egzosfera- koncentracja jonów i swobodnych elektronów musi być uwzględniona. W warstwach tych, na skutek rozrzedzenia gazów, występują intensywne procesy jonizacji tak termicznej (wysoka temperatura) jak i wywołanej rentgenowskim promieniowaniem słonecznym. Zagadnienia te omawiają specjalistyczne prace poświęcone fizyce atmosfery [9].

---

x) Najkrótszy okres półrozpadu spośród wymienionych pierwiastków ma aktyn (^{235}U) : 7,07 . 10^8 lat [3].

4.3.2. Entalpia plazmy w równowadze z otoczeniem

Zgodnie z wnioskami wysnutymi z rozważań na temat stanów odniesienia, entalpię właściwą $i_{pl\ ot}$ plazmy w równowadze z otoczeniem można obliczyć ze wzoru (37) po podstawieniu doń wartości

$$T = T_{ot}, \quad X_a = 1, \quad X_e = 0, \quad X_{j\ i} = 0, \quad W_a = W_{a\ ot}$$

Wówczas

$$i_{pl\ ot} = R\left(\frac{5}{2} T_{ot} + \frac{1}{k} W_{a\ ot}\right) \tag{53}$$

Ponieważ energia wzbudzenia elektronowego atomów jest w temperaturze otoczenia pomijalna

$$W_{a\ ot} \approx 0$$

wartość $i_{pl\ ot}$ jest równa bezwzględnej entalpii 1-atomowego gazu doskonałego w temperaturze otoczenia.

4.3.3. Entropia plazmy w równowadze z otoczeniem

Entropię plazmy pozostającej w termodynamicznej równowadze z otoczeniem oblicza się ze wzoru (52) przez podstawienie doń wartości

$$T = T_{ot}, \quad p = z\, p_{ot}, \quad X_e, X_{j\ i} = 0, \quad X_a = 1$$

gdzie:

z - udział molowy plazmogenu w otoczeniu,

p_{ot} - ciśnienie otoczenia.

Stąd

$$s_{pl\ ot} = R\left(\frac{5}{2}\ln T_{ot} - \ln z\, p_{ot} + \frac{3}{2}\ln\mu_a + \frac{1}{kT_{ot}} W_{a\ ot} + \right.$$

$$\left. + \ln Z_{a\ wz\ ot} + C\right) \qquad (54)$$

Uwzględniając, że suma statystyczna wzbudzenia elektronowego atomów jest w temperaturze otoczenia bliska jedności

$$Z_{a\ wz\ ot} \approx 1$$

- wzór (54) jest identyczny ze wzorem na entropię 1-atomowego gazu doskonałego (przy czym suma $\frac{3}{2}\ln\mu_a + C$ pełni rolę stałej całkowania).

4.4. Egzergia

E g z e r g i ę w ł a ś c i w ą b_{pl} p l a z m y oblicza się przez podstawienie wzorów (37) i (53) oraz (52) i (54) do wzoru (15). Wykorzystuje się także przybliżoną równość

$$\mu_{j\ 1} \approx \mu_{j\ 2} \approx \ldots \approx \mu_{j\ n} \approx \mu_a$$

Po wielu przekształceniach otrzymuje się wzór na egzergię, dający się przedstawić w postaci sumy

$$\boxed{b_{pl} = b_{gd} + b_{jon} + b_{wz}} \qquad (55)$$

Pierwszy składnik egzergii plazmy jest obliczaną ze znanego wzoru (tu odpowiednio przekształconego) egzergię b_{gd} 1-atomowego gazu doskonałego (plazmogenu)

$$b_{gd} = R\,T_{ot}\left[\frac{5}{2}\left(\frac{T}{T_{ot}} - \ln\frac{T}{T_{ot}} - 1\right) + \ln\frac{p}{z\,p_{ot}}\right] \qquad (56)$$

Składnik drugi, który proponuje się nazwać egzergią jonizacji, wyznacza się z zależności

$$b_{jon} = \frac{R\,T_{ot}}{1 - X_e}\left\{\frac{1}{kT_{ot}}\sum_{i=1}^{i=n} X_{j\,i}\sum_{s=1}^{s=i} \chi_{j\,s} + X_e\left[\frac{5}{2}\left(\frac{T}{T_{ot}} - \ln\frac{T}{T_{ot}} - 1\right) + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \ln p - C'\right] + \ln X_e^{X_e}\, X_a^{X_a}\, X_{j\,1}^{X_{j\,1}} \cdots X_{j\,n}^{X_{j\,n}}\right\} \qquad (57)$$

gdzie:

$$C' = \frac{3}{2}\ln\frac{2\pi\mu_e\,k}{h^2} + \ln k + \ln 2 = \text{const.}$$

We wzorze (57) łatwo - między innymi - wyodrębnić człon wywołujący zmniejszenie egzergii plazmy na skutek spowodowanego jonizacją chaotycznego mieszania się cząstek.

Trzeci składnik sumy w równaniu (55) można nazwać egzergią wzbudzenia elektronowego atomów i jonów

$$b_{wz} = \frac{R\,T_{ot}}{1 - X_e}\left[X_a\left(\frac{1}{kT_{ot}}W_a\frac{T - T_{ot}}{T} - \ln Z_{a\,wz}\right) + \right.$$

$$\left. + \sum_{i=1}^{i=n} X_{j\,i}\left(\frac{1}{kT_{ot}}W_{j\,i}\frac{T - T_{ot}}{T} - \ln Z_{j\,i\,wz}\right)\right] \qquad (58)$$

Egzergia wzbudzenia elektronowego dla tzw. plazmy "zimnej" (do 15÷20 tys. ^{o}K) jest na ogół mała $[(0{,}001 \div 0{,}015)\ b_{pl}]$ i w obliczeniach praktycznych - pomijalna.

Udziały molowe X składników plazmy, występujące we wzorach na kaloryczne funkcje stanu, oblicza się wg zasad omówionych w punkcie 3.

Uogólnienie wyprowadzonych wzorów na przypadek plazmy powstałej z roztworu kilku gazów 1-atomowych wymaga żmudnych wywodów algebraicznych, lecz nie jest trudne. Konieczna jest przy tym znajomość udziałów gramowych poszczególnych składników plazmogenu.

5. Przykład liczbowy

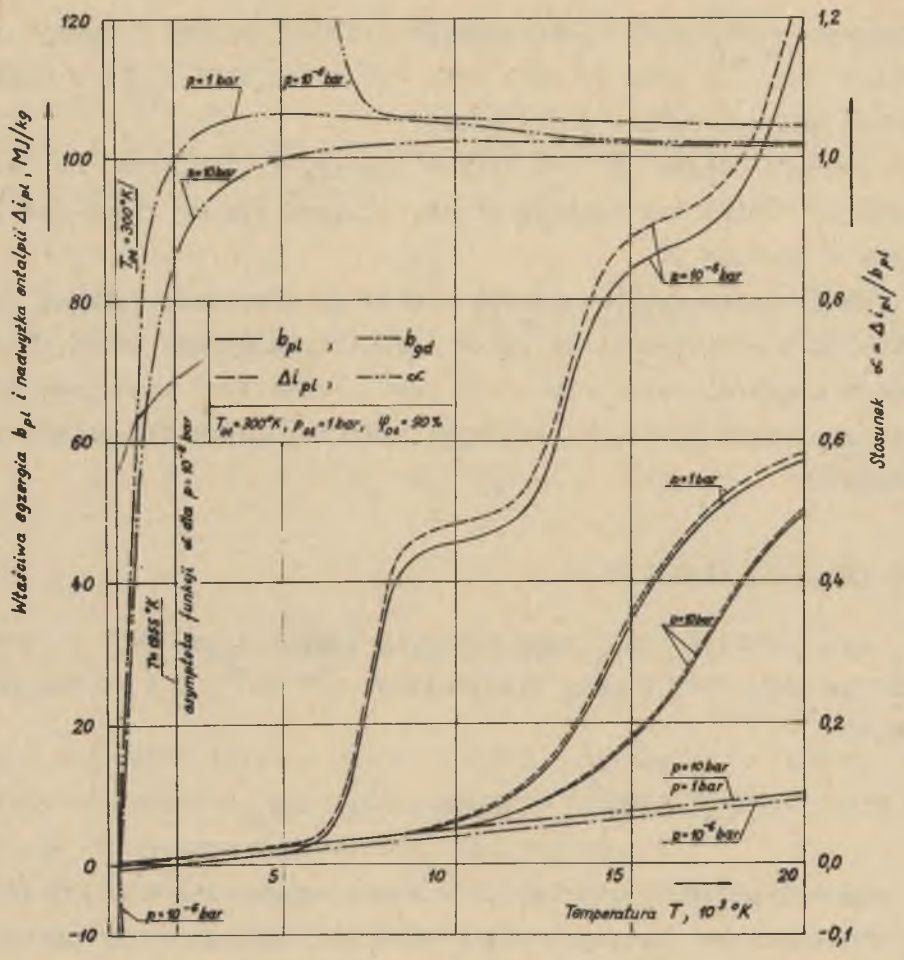
Dla przykładu obliczono egzergię plazmy argonowej w przedziale 300÷20000°K przy ciśnieniach $p = 10^{-6}$, 1 i 10 bar, przyjmując

$$T_{ot} = 300^{o}K, \quad p_{ot} = 1 \text{ bar}, \quad \varphi_{ot} = 90\%$$

Udział molowy argonu w powietrzu suchym: $z' = 0{,}00933$ [13]. W obliczeniach posłużono się wartościami udziałów X składników plazmy zaczerpniętymi z tablic [14] oraz wartościami energii jonizacji podanymi w pracy [4].

Kolejne składniki egzergii plazmy obliczono ze wzorów (56) i (57). Egzergię wzbudzenia elektronowego pominięto. Przyjęte wartości stałych wynoszą: $\mu_e = 9{,}1083 \cdot 10^{-31}$ kg, $k = 1{,}38047 \cdot 10^{-23}$ J/deg, $h = 6{,}624 \cdot 10^{-34}$ J s, (stąd: $C' = -2{,}7075$ oraz $R_{Ar} = 208{,}20$ J/kg deg.

Wyniki obliczeń przedstawiono graficznie, w postaci funkcji $b_{pl} = f(T,p)$ - jak na rys. 1.



Rys. 1. Właściwa egzergia i nadwyżka entalpii plazmy argonowej oraz stosunek α w funkcji temperatury i ciśnienia (do przykładu liczbowego)

Na rysunku 1 zamieszczono również wykres funkcji $\Delta i_{pl} = i_{pl} - i_{pl\ ot} = f(T,p)$. Porównanie wartości egzergii i nadwyżki entalpii plazmy dokonano przez obliczenie stosunku $\alpha = \Delta i_{pl}/b_{pl}$. W obliczeniach entalpii pominięto energię wzbudzenia elektronowego atomów i jonów.

6. Wnioski

Z przebiegu krzywych egzergii i entalpii na rys. 1 wynika kilka wniosków:

1. Wartość egzergii plazmy jest mniejsza od wartości entalpii, przy czym stosunek α dla danej temperatury zmniejsza się dość wyraźnie wraz ze zwiększeniem ciśnienia.

2. Ocenę termodynamiczną plazmy jako czynnika energetycznego winno się dokonywać przez obliczanie egzergii, gdyż - choć nieznacznie - różni się ona wyraźnie od entalpii. Różnice podobnego rzędu istnieją np. pomiędzy wartością opałową a egzergią paliw.

   Niejako "wnioskiem z wniosku" o egzergetycznej ocenie plazmy jest celowość przeprowadzania analizy egzergetycznej procesów plazmowych (magnetoplazmodynamicznych i in.).

3. Jonizacja gazu wpływa na charakterystyczną falistość przebiegu krzywych egzergii i entalpii, obrazującą sugestywnie "przechodzenie ilości w nową jakość". Nagromadzenie energii wyzwala elektrony, dzięki czemu powstaje jakościowo nowy gaz, złożony z jonów wyższej krotności niż wyjściowa.

Wzory na obliczenie entalpii i entropii plazmy zostały w literaturze wielokrotnie wyprowadzone, a przebieg tych funkcji na wykresach - zbadany. Teoretycznie nie stoi więc nic na prze-

szkodzie, by po przyjęciu stanów odniesienia, obliczyć egzergię ze wzoru ogólnego (15). Obliczanie jednak egzergii plazmy za pomocą wzorów wyprowadzonych w niniejszej pracy, oprócz prostoty, posiada - zdaniem autora - zasadniczą zaletę: umożliwia kontrolę wpływu zjawisk związanych z tworzeniem plazmy na jej egzergię i kapitalnie ułatwia interpretację wyników obliczeń.

LITERATURA

[1] CZERNIETSKIJ A.W.: Wwiedienije w fiziku płazmy. ATOMIZDAT, Moskwa 1969.

[2] FARNASOW G.A., FRIDMAN A.G., KARINSKIJ W.N.: Płazmiennaja pławka. MIETAŁŁURGIA, Moskwa 1968.

[3] FINKELSZTEJN D.: Gazy szlachetne. PWN Warszawa 1964.

[4] KUZNIECOW N.M.: Tiermodinamiczeskije funkcji i udarnyje adiabaty wozducha pri wysokich tiemperaturach. MASZINOSTROJENIJE, Moskwa 1965.

[5] LANDAU L., LIFSZIC E.: Fizyka statystyczna. PWN Warszawa 1959.

[6] MOORE C.E.: Atomic Energy Levels, vol. I. Washington 1949.

[7] PŁESZANOW A.C.: Obszczij rasczioto sostawa i tiermodinamiczeskij analiz proizwolnych reagirujuszczich gazowych sistiem. "Fiziczeskaja gazodinamika, tiepłoobmien i tiermodinamika gazow wysokich tiemperatur". IZDATIELSTWO AKADEMII NAUK SSSR, Moskwa 1962.

[8] PIOTROWICZ A., BARON R.: O właściwościach i zastosowaniach gazów szlachetnych. "Chemik" nr 11/12, XXII 1969.

[9] RATCLIFFE J.A. (Editor): Physics of the upper atmosphere. AKADEMIC PRESS, New York - London, 1960.

[10] ROŻDIESTWIENSKIJ I.B., SZEWIELEW W.P., OLEWINSKIJ K.K.: Rasczioto sostawa i tiermodinamiczeskich funkcij proizwolnych reagirujuszczich gazowych sistem."Swojstwa gazów pri wysokich tiemperaturach". NAUKA, Moskwa 1967.

[11] RYBAKOW W.W., BURGASOW M.P.: Tiermodinamiczeskij rascziot wysokotiemperaturnowo gaza. MASZINOSTROJENIJE, Moskwa 1968.

[12] SAAD M.A.: Thermodynamics for engineers. PRENTICE-HALL, INC., Englewood Cliffs, New Jersey 1966.

[13] SZARGUT J., PETELA R.: Egzergia. WNT Warszawa 1965.

[14] WARGAFTIK N.B.: Sprawocznik po tiepłofiziczeskim swojstwam gazów i żidkostiej. GOS. IZD. FIZIKO-MATIEMATICZESKOJ LITIERATURY, Moskwa 1963.

[15] ZAPOROWSKI B.: Właściwości fizyczne i parametry energetyczne plazmy dla generatorów magnetohydrodynamicznych. Materiały robocze opracowane przez pracowników naukowych Politechniki Poznańskiej na sympozjum o podstawowych problemach energetyki. Warszawa, maj 1968.

[16] ZELDOWICZ Ja.B., RAJZER Ju.P.: Fizika udarnych wołn i wysokotiemperaturnych gidrodinamiczeskich jawlenij. NAUKA, Moskwa 1966.

ЭКСЕРГИЯ ПЛАЗМЫ ПОЛУЧЕНОЙ ИЗ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ

Р е з ю м е

В статье выводится уравнение для расчета удельной эксергии идеальной термической плазмы полученой из одноатомных газов.

Уравнения для расчета энтальпии и энтропии плазмы, известные из литературы, изображается в новой форме, полезной в конкретных технических расчетах.

Обнаружено что эксергия плазмы состоит из эксергии идеального газа, а также из частей которые предположено назвать эксергией ионизации и эксергией электронного возбуждения атомов и ионов.

Теоретический вывод проиллюстрированно примером расчета и графиком эксергии плазмы аргона.

EXERGY OF NOBLE-GASES-PLASMA

S u m m a r y

In this work the equation for calculating the specific exergy values of the monatomic gas-plasma is deduced. The known equations for calculating the enthalpy and entropy of an ideal thermical plasma are transformed into the original useful form.

It is demonstrated that the total plasma exergy is a sum of three components. The first of them is ideal gas exergy. Two others - in suggestion - are named: the ionization exergy and the exergy of an electronic inspiration of atoms and ions.

The theoretical deduction is illustrated by means of the diagram and example calculation of an argon plasma exergy.