33. Термическая ионизация газа. Термоионный эффект

В главе VI мы установили закон действующих масс (уравнение (139)) для химического равновесия в газовых системах. Постоянный коэффициент (множитель, который не включает температуру) в левой части уравнения (139) содержит константы энтропии газов, принимающих участие в реакции. Знание констант энтропии дает нам возможность вычислить этот коэффициент полностью.

Так как нам известно выражение константы энтропии только для одноатомных газов, то надо выбрать такую реакцию, в которой принимают участие лишь одноатомные газы. Очевидно, что таких реакций в химии нет. Поэтому рассмотрим следующий нехимический процесс.

Когда такие газы, как, например, пары щелочных металлов, нагреваются до очень высокой температуры, то некоторые из атомов ионизируются, т. е. теряют один из своих электронов и превращаются, таким образом, в ионы. Если, например, обозначить через Na, Na^+ и e соответственно атом натрия, ион натрия и электрон, то процесс можно изобразить реакцией

$$Na \rightleftharpoons Na^+ + e. \tag{208}$$

Установлено, что при каждой температуре эта ионизация достигает состояния теплового равновесия, которое вполне аналогично химическому равновесию для обычных химических реакций.

В парах натрия при очень высоких температурах действительно имеется смесь трех различных газов: нейтрального натрия Na, концентрация которого [Na], ионов натрия Na^+ с концентрацией $[Na^+]$ и электронного газа (газа, составленного из электронов) с концентрацией [e]. Каждое из этих трех веществ ведет себя подобно одноатомному газу. Поэтому к процессу ионизации (208) можно применить общие результаты теории химических равновесий в газообразных системах, в частности уравнение (139).

Так как все газы в смеси одноатомные, мы должны применить первое из выражений (34) для молярной теплоемкости газов. Константы энтропии можно найти при помощи уравнения (205). Статистический вес ω равен 2 для нейтрального натрия, 1 — для иона натрия и

2 — для электрона. Мы примем, что $M = 23$ (атомный вес натрия) и пренебрежем очень малой разницей в массах атома и иона натрия, поэтому атомный вес натриевого иона также принимается равным M.

Атомный вес электрона (т. е. масса электронов, разделенная на 1/16 массы кислорода) составляет $M_e = \frac{1}{1830}$. Обозначим, наконец, через $W = 4,91 \cdot 10^{-12}$ *эрг/моль* энергию, необходимую для ионизации всех атомов в одном моле натриевого пара. Тогда

$$\sum m_j W_j - \sum n_i W_i = W_{\text{ионов}} + W_{\text{электронов}} - W_{\text{атомов}} = W.$$

Сделав все необходимые подстановки в уравнение (139), получим условие теплового равновесия при термической ионизации натриевых паров в виде следующего уравнения:

$$\frac{[\mathrm{Na}]}{[\mathrm{Na}^+][e]} = \frac{h^3 A^4}{(2\pi M_e R)^{3/2}} T^{-3/2} e^{\frac{W}{RT}}.$$

Эту формулу можно записать в более удобной форме: пусть x — степень ионизации, т. е. отношение числа ионов к полному числу атомов

$$x = \frac{[\mathrm{Na}^+]}{[\mathrm{Na}] + [\mathrm{Na}^+]},$$

и пусть $n = [\mathrm{Na}] + [\mathrm{Na}^+]$ — общее число атомов натрия (атомы + ионы). Тогда

$$[\mathrm{Na}^+] = nx; \quad [\mathrm{Na}] = n(1 - x).$$

Так как очевидно, что имеется один электрон для каждого натриевого иона, то имеем

$$[e] = [\mathrm{Na}^+] = nx,$$

и, наконец,

$$n\frac{x^2}{1-x} = \frac{(2\pi M_e R)^{3/2}}{h^3 A^4} T^{3/2} e^{-\frac{W}{RT}} = 3,9 \cdot 10^{-9} T^{3/2} 10^{-\frac{26000}{T}}. \qquad (209)$$

Степень ионизации может быть найдена с помощью этой формулы.

Уравнение (209), впервые выведенное Саха, нашло различные важные применения в физике звездной атмосферы.

В качестве еще одного применения формулы Сакэ — Тетрода получим выражение для плотности электронного газа, который находится в равновесии с горячей металлической поверхностью. Когда металл нагрет до достаточно высокой температуры, он испускает непрерывный поток электронов. При нагревании бруска металла, содержащего полость, электроны, выходящие из металла, будут наполнять полость до тех пор, пока не наступит состояние равновесия, при котором количество электронов, поглощенных металлом за единицу времени, равно количеству испущенных электронов. Мы намереваемся вычислить равновесную концентрацию электронов внутри полости как функцию температуры.

Пусть N — число молей электронов внутри полости объема V. Энтропию этих электронов получаем из (204), умножая это выражение на N и заменяя V на $\frac{V}{N}$, так как $\frac{V}{N}$ представляет объем, занимаемый одним молем электронного газа. Используя (34) и (29), получаем для энергии электронов

$$U = N\left(\frac{3}{2}RT + W\right),$$

где W — энергия, необходимая для того, чтобы из металла извлечь один моль электронов.

Теперь для свободной энергии электронного газа находим

$$F_{\text{эл}} = N\left(\frac{3}{2}RT + W\right) - NRT\left(\frac{3}{2}\ln T + \ln\frac{V}{N} + \ln\frac{(2\pi M_e R)^{3/2}e^{5/2}}{h^3 A^4}\right),$$

где атомный вес электрона $M_e = \dfrac{1}{1830}$, а значение w для электронов равно 2.

Свободная энергия F всей системы — сумма свободной энергии электронов и свободной энергии F_M металла:

$$F = F_M + N\left[\frac{3}{2}RT + W - RT\left(\frac{3}{2}\ln T + \ln V - \ln N + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \ln\frac{2(2\pi M_e R)^{3/2}e^{5/2}}{h^3 A^4}\right)\right]. \tag{210}$$

Условием равновесия является минимум F при данной температуре и данном объеме. Полагая, что F_M не зависит[4] от N, получаем

$$0 = \frac{dF}{dN} = \frac{3}{2}RT + W - RT\left(\frac{3}{2}\ln T + \ln V - \ln N + \right.$$
$$\left. + \ \ln\frac{2(2\pi M_e R)^{3/2}e^{5/2}}{h^3 A^4}\right) + RT.$$

Потенцируя, получаем уравнение

$$\frac{N}{V} = \frac{2(2\pi M_e R)^{3/2}}{h^3 A^4}T^{3/2}e^{-\frac{W}{RT}} = 7,89\cdot 10^{-9}T^{3/2}e^{-\frac{W}{RT}}, \qquad (211)$$

которое дает то, что требовалось — концентрацию электронов внутри полости.

Задачи

1. Вычислите степень диссоциации натриевого пара при температуре 4000°K и давлении в 1 *см рт. ст.* (примите в расчет давление, вызванное не только атомами натрия, но и ионами, и электронами).

2. Найдите соотношение между температурой Дебая θ и температурой, для которой атомная теплоемкость твердого элемента равна $\frac{3R}{2}$ (примените графический или численный методы).

[4]Экспериментально это предположение обосновывается тем, что электроны внутри металла не вносят вклада в удельную теплоемкость металла. Удельная теплоемкость полностью учитывается движением атомов. Строгие оправдания этого предположения даны в специальных работах по теории металлов. (Это утверждение справедливо только при высоких температурах. — *Прим. ред.*).