
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MASSIMO DIANA

Considerazioni termodinamiche sulle correzioni alla equazione di Saha

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 39 (1965), n.6, p. 482–487.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_39_6_482_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica (Principi di Ingegneria Chimica). — *Considerazioni termodinamiche sulle correzioni alla equazione di Saha*. Nota di MASSIMO DIANA (*), presentata (**) dal Corrisp. G. MALQUORI.

Le composizioni di equilibrio di un plasma termico, quale è ottenuto a seguito di processi di ionizzazione del tipo:



sono determinate a mezzo della equazione di Saha:

$$(2) \quad K_e = \frac{\bar{n}_Z \bar{n}_e}{\bar{n}_{Z-1}} = \frac{Q_{eZ}^0}{Q_{e(Z-1)}^0} \left(\frac{2\pi m_e KT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\Delta E_0^0}{NKT} \right).$$

In questa equazione, la costante termodinamica di equilibrio K_e è espressa in funzione dell'energia di ionizzazione: $I_{Z-1}^0 = \frac{\Delta E_0^0}{N}$, della specie A_{Z-1} , nonché delle funzioni di ripartizione relative agli stati elettronici eccitati (Q_e^0) delle specie A_{Z-1} ed A_Z . Essa presuppone che le differenti specie costituenti il sistema occupino i rispettivi gradi di libertà secondo la distribuzione statistica di Maxwell-Boltzmann e che le interazioni tra le particelle siano trascurabili, di talché possa considerarsi valida l'equazione di stato dei gas ideali.

La prima ipotesi è realizzata nei plasmi termici di moderata densità; per quanto invece riguarda la seconda ipotesi, va ricordato che le funzioni di ripartizione Q_e^0 , così come considerate nella (2) per atomi ed ioni non interagenti, tendono a valori infinitamente grandi.

In effetti, in un plasma termico le interazioni suggeriscono limitazioni o «tagli» delle serie di termini da considerare nel calcolo di tali funzioni e, parallelamente, riduzioni delle energie di ionizzazione.

La valutazione di tali effetti ed il loro significato fisico sono stati approfonditamente discussi da molti Autori [1-9] secondo più punti di vista; sul piano applicativo tale valutazione ha dato luogo al problema delle correzioni alla equazione di Saha.

Nella presente Nota la riduzione della energia di ionizzazione è intesa come una conseguenza della deviazione del comportamento del plasma da quello del gas ideale ed è espressa, rielaborando la equazione di Saha in termini di fugacità dei componenti il gas ionizzato, sulla base dei principi della termodinamica delle soluzioni [10-11].

(*) Istituto di Impianti Chimici dell'Università di Napoli. Centro di Chimica delle Alte Temperature e delle Alte Pressioni del C.N.R.

(**) Nella seduta del 13 novembre 1965.

EQUAZIONE DI STATO DI UN PLASMA DI MODERATA DENSITÀ. — Nel campo di validità della teoria di Debye, nella sua più semplice formulazione, la aliquota di energia interna di un plasma relativa alle interazioni coulombiane è:

$$(3) \quad E_c = -\frac{e^2}{2\lambda} \sum_i N_i Z_i^2 = -e^3 \left(\frac{\pi}{KTV} \right)^{1/2} \cdot (\sum_i N_i Z_i^2)^{3/2}$$

in cui: $\lambda = (KTV/4\pi e^2 \sum_i N_i Z_i^2)^{1/2}$. Conseguentemente l'integrazione della equazione:

$$(4) \quad \left(\frac{\partial \frac{A_c}{T}}{\partial T} \right)_V = -\frac{E_c}{T^2}$$

fornisce l'aliquota di lavoro massimo A_c :

$$(5) \quad A_c = -\frac{2}{3} e^3 \left(\frac{\pi}{KTV} \right)^{1/2} \cdot (\sum_i N_i Z_i^2)^{3/2}$$

essendo la costante di integrazione nulla in quanto per $T \rightarrow \infty$, $A_c \rightarrow 0$.

Pertanto, quando si considerino le interazioni elettrostatiche tra le particelle, il lavoro massimo totale del plasma è uguale alla somma $A = A_t + A_e + A_c$ dei contributi traslazionale, interno e coulombiano, da cui, considerando $\left(\frac{\partial A_c}{\partial V} \right)_T = 0$ si ha la relazione:

$$(6) \quad P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = \frac{\sum_i N_i}{V} KT - \frac{e^3}{3} \left(\frac{\pi}{KT} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\sum_i N_i Z_i^2}{V} \right)^{3/2}$$

già suggerita da precedenti Autori [12] a rappresentare l'equazione di stato di un gas completamente ionizzato. In tale equazione, il secondo termine al terzo membro fornisce la correzione al comportamento ideale, conseguente alle interazioni coulombiane; al limite per $V \rightarrow \infty$, $P \rightarrow \frac{\sum_i N_i KT}{V}$. Lo stato di infinita diluizione, ad interazioni coulombiane trascurabili, sarà preso qui di seguito come stato standard.

Nelle seguenti derivazioni si assumerà altresì che la equazione (6) sia valida anche per un gas non completamente ionizzato, cioè costituito da ioni non elementari, elettroni ed atomi, nel quale però possano essere trascurate le interazioni tra le particelle neutre e tra le particelle neutre e quelle elettricamente cariche.

FUGACITÀ DEI COSTITUENTI DI UN PLASMA. — La fugacità del componente i^{mo} di una miscela gassosa è esprimibile attraverso le relazioni:

$$(7) \quad KT d(\ln f_i)_T = d\mu_i = d\left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{TVN_j}$$

dalle quali si ha:

$$(8) \quad KT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial V} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \right]_{TVN_j} = - \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{TVN_j}$$

essendo:

$$(9) \quad \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{TVN_j} \right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \right]_{TVN_j}.$$

Aggiungendo I/V al primo ed al terzo membro, la equazione (8) diventa:

$$(10) \quad \left(\frac{\partial \ln f_i V}{\partial V} \right)_T = \frac{I}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{TVN_j} \frac{I}{KT}$$

la cui integrazione tra i limiti: $V = \infty$ e $V = V$, a massa, composizione e temperatura costanti fornisce:

$$(11) \quad \int_{\infty}^V d \ln f_i V = \int_{\infty}^V \left[\frac{I}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{TVN_j} \frac{I}{KT} \right] dV$$

da cui:

$$(12) \quad \ln f_i V - \ln (f_i V)_{V \rightarrow \infty} = \int_{\infty}^V \left[\frac{I}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{TVN_j} \frac{I}{KT} \right] dV$$

considerando che, quando $V \rightarrow \infty$, $f_i \rightarrow p_i = \frac{N_i}{V} KT$, la (12) dà:

$$(13) \quad \ln \frac{f_i V}{N_i KT} = \int_{\infty}^V \left[\frac{I}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{TVN_j} \frac{I}{KT} \right] dV.$$

Infine, la integrazione al secondo membro della (13), assumendo per P l'espressione (6) fornisce:

$$(14) \quad \ln \frac{f_i}{\bar{n}_i KT} = - \frac{Z_i^2 e^2}{2 \lambda KT}$$

che risulta coincidente con la espressione del logaritmo del coefficiente di attività di uno ione puntiforme di carica Z_i in un solvente di costante dielettrica unitaria, quale risulta dalla classica teoria di Debye degli elettroliti forti.

RIELABORAZIONE DELLA EQUAZIONE DI SAHA IN TERMINI DI FUGACITÀ. — A temperatura e pressione costanti, l'equilibrio termodinamico del processo di ionizzazione (1) è fissato dalla relazione:

$$(15) \quad \frac{a_Z \cdot a_e}{a_{Z-1}} = \frac{f_Z / f_Z^0 \cdot f_e / f_e^0}{f_{Z-1} / f_{Z-1}^0} = \exp \left(- \frac{\Delta G_T^0}{NKT} \right)$$

nella quale, ΔG_T^0 è la variazione di energia libera che avrebbe luogo se N particelle A_{Z-1} fossero completamente trasformate in A_Z ed e secondo la (1), essendo entrambi, reagenti e prodotti, all'equilibrio termico e allo stato

standard, più innanzi definito. Essendo [11]:

$$(16) \quad -\frac{\Delta G_T^0}{NKT} = -\frac{\Delta E_0^0}{NKT} + \ln \frac{\left(\frac{Q_t^0 Q_e^0}{N}\right)_Z \cdot \left(\frac{Q_t^0 Q_e^0}{N}\right)_e}{\left(\frac{Q_t^0 Q_e^0}{N}\right)_{Z-1}}$$

dalla (15) si ha:

$$(17) \quad \frac{f_Z/f_Z^0 \cdot f_e/f_e^0}{f_{Z-1}/f_{Z-1}^0} = \frac{\left(\frac{Q_t^0 Q_e^0}{N}\right)_Z \cdot \left(\frac{Q_t^0 Q_e^0}{N}\right)_e}{\left(\frac{Q_t^0 Q_e^0}{N}\right)_{Z-1}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0^0}{NKT}\right).$$

Inoltre, considerando la funzione di ripartizione dell'energia traslazionale del componente i allo stato standard, si ha:

$$(18) \quad \left(\frac{Q_t^0}{N}\right)_i = \left(\frac{2\pi m_i KT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{V}{N}\right)_i^0 = \left(\frac{2\pi m_i KT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{KT}{p_i^0} = \left(\frac{2\pi m_i KT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{KT}{f_i^0}$$

di tal che l'equazione (17) diventa:

$$(19) \quad \frac{f_Z/f_Z^0 \cdot f_e/f_e^0}{f_{Z-1}/f_{Z-1}^0} = \frac{Q_{eZ}^0 Q_{ee}^0 \left(\frac{2\pi m_Z KT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{KT}{f_Z^0} \cdot \left(\frac{2\pi m_e KT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{KT}{f_e^0}}{Q_{e(Z-1)}^0 \left(\frac{2\pi m_{Z-1} KT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{KT}{f_{Z-1}^0}} \exp\left(-\frac{\Delta E_0^0}{NKT}\right)$$

e, pertanto:

$$(20) \quad \frac{f_Z f_e}{f_{Z-1}} = \frac{Q_{eZ}^0}{Q_{e(Z-1)}^0} \left(\frac{2\pi m_e KT}{h^2}\right)^{3/2} KT \exp\left(-\frac{\Delta E_0^0}{NKT}\right).$$

Infine, sostituendo nella (20) le fugacità derivate dalla (14) si ha la seguente espressione:

$$(21) \quad \begin{aligned} \frac{\bar{n}_Z \bar{n}_e}{\bar{n}_{Z-1}} &= \frac{Q_{eZ}^0}{Q_{e(Z-1)}^0} \left(\frac{2\pi m_e KT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta E_0^0}{NKT} + \frac{Z e^2}{\lambda KT}\right) = \\ &= \frac{Q_{eZ}^0}{Q_{e(Z-1)}^0} \left(\frac{2\pi m_e KT}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{I_{Z-1}}{KT}\right) \end{aligned}$$

essendo:

$$I_{Z-1} = I_{Z-1}^0 - Z \frac{e^2}{\lambda}.$$

La stessa equazione (21) è stata ricavata da altri Autori [6, 9], sempre nella ipotesi di validità della teoria di Debye, dalla condizione di minimo dell'energia libera del sistema all'equilibrio. Tuttavia, a differenza dalle precedenti trattazioni, il procedimento su riportato caratterizza in quale modo la correzione da apportare alla energia di ionizzazione dipenda dalle deviazioni del sistema dallo stato ideale.

Pertanto, anche la rielaborazione in termini di fugacità non risolve soddisfacentemente il problema del calcolo delle funzioni di ripartizione elettronica, in quanto non fornisce indicazioni dirette sul criterio di taglio delle funzioni Q_e^0 imperturbate che appaiono nella equazione di Saha.

La difficoltà di stabilire una diretta interrelazione tra le due correzioni: quella alla energia di ionizzazione e quella alle funzioni di ripartizione elettronica, si spiega considerando che, mentre la prima è legata alle interazioni tra ciascuna particella del sistema, considerata, per così dire, dall'esterno (particelle puntiformi) e l'insieme delle particelle circostanti, la seconda deve provenire dalla considerazione delle interazioni tra questo insieme e lo stato eccitazionale che si determina all'interno della particella. I coefficienti di fugacità sono stati calcolati distinguendo le particelle unicamente in base alla carica elettrica da esse posseduta, ed una differenziazione di tal genere non consente di esprimere un criterio di correzione delle funzioni in questione in quanto, considerato il significato statistico delle Q_e^0 , tali correzioni caratterizzano l'adattamento dell'equilibrio interno di ciascuna specie: atomi e ioni con differente carica elettrica, all'equilibrio totale del sistema.

Dalla (21) si trae tuttavia la indicazione che, ad evitare incongruenze, nei limiti dell'approssimazione di Debye per cariche puntiformi, non dovranno essere presi in considerazione nel calcolo della $Q_{e(Z-1)}^0$ livelli con energia superiore a quella di ionizzazione corretta:

$$I_{Z-1} = I_{Z-1}^0 - Z \frac{e^2}{\lambda}$$

NOMENCLATURA

a	Attività.
A	Lavoro massimo.
e	Carica dell'elettrone.
E	Energia interna.
f	Fugacità.
G	Energia libera.
h	Costante di Plank.
I_{Z-1}	Energia di ionizzazione di una particella di carica $Z - 1$.
K	Costante di Boltzmann.
K_e	Costante dell'equilibrio termodinamico.
m	Massa.
$\bar{n}$	Densità di particelle.
N	Numero di particelle.
p	Pressione parziale.
P	Pressione.
Q	Funzione di ripartizione.
T	Temperatura assoluta.
V	Volume.
Z	Numero di carica di una particella (riferito alla carica $+e$).
λ	Lunghezza di Debye.
$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{TPN_j}$	Energia libera parziale molecolare del componente i in soluzione.

(Per le grandezze elettriche si è usato il sistema di unità elettrostatico).

BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. UNSÖLD, « Z. Astrophys. », 24, 335 (1948) (*).
- [2] G. ECKER, W. WEIZEL, « Ann. der Physik », 17, 126 (1956) (*).
- [3] H. ROTHER, « Ann. der Physik », 2, 326 (1958).
- [4] H. N. OLSEN, « Phys. Review », 124, 1703 (1961).
- [5] D. P. DUCLOS, A. B. CAMBEL, « Z. Naturforschg. », 16^a, 711 (1961).
- [6] H. R. GRIEM, « Phys. Review », 128, 997 (1962).
- [7] G. ECKER, W. KRÖLL, « Physics of Fluids », 6, 62 (1963).
- [8] H. N. OLSEN, in *Physico-Chemical Diagnostics of Plasmas*, Northwestern Univ. Press., Evanston, U.S.A. (1963).
- [9] H. R. GRIEM, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill (1964).
- [10] G. N. LEWIS, M. RANDALL, *Thermodynamics*, 2^a Ediz., McGraw-Hill (1961).
- [11] N. DAVIDSON, *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill (1962).
- [12] L. D. LANDAU, E. M. LIFSHITZ, *Statistical Physics*, Pergamon Press (1958), pag. 229.

(*) In queste memorie è estesamente richiamata la precedente letteratura sull'argomento.

SUMMARY. — Interactions between particles in a thermal plasma cause reductions in the ionization energy.

Lowering of ionization energy has been evaluated by expressing Saha equation in terms of fugacities of ionized gases on the basis of the thermodynamic principles of solutions.