



HAL
open science

Détermination des caractéristiques thermodynamiques d'un plasma d'hydrogène

Pierre Fauchais

► **To cite this version:**

Pierre Fauchais. Détermination des caractéristiques thermodynamiques d'un plasma d'hydrogène. Journal de Physique, 1965, 26 (8-9), pp.441-444. 10.1051/jphys:01965002608-9044100 . jpa-00205991

HAL Id: jpa-00205991

<https://hal.science/jpa-00205991>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

COLLOQUE DE PHYSIQUE DES MILIEUX IONISÉS

Toulouse, 28 et 29 mai 1965

Sous les auspices de la Société Française de Physique, un groupe de Physique des Milieux Ionisés s'est constitué, dont le secrétaire est Monsieur E. Schatzman. Son premier Colloque National s'est tenu à Toulouse les 28 et 29 mai 1965 avec la participation de 120 personnes environ.

Le Colloque comportait quatre exposés introductifs faits par MM. Delcroix, Taillet, Nelson et Waelbroeck et 30 Communications originales.

L'exposé de M. Delcroix portait sur les phénomènes de recombinaison dans les plasmas, celui de M. Waelbroeck sur le confinement d'un plasma par des miroirs magnétiques.

Ce numéro publie les exposés introductifs de MM. Taillet et Nelson et 24 communications originales.

L'organisation du Colloque a été prise en charge par M. J. Briand à la Faculté des Sciences de Toulouse et par le groupe de Physique des Milieux Ionisés de la Société Française de Physique.

DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUES THERMODYNAMIQUES D'UN PLASMA D'HYDROGÈNE

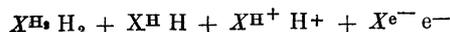
Par P. FAUCHAIS,

Laboratoire d'Énergétique et de Thermique, Faculté des Sciences et E. N. S. M. A., Poitiers.

Résumé. — Le calcul des propriétés thermodynamiques d'un plasma d'hydrogène partiellement ionisé à $0 \leq T < 25\,000$ °K et $10^{-2} \leq p < 100$ atm, supposé être en équilibre thermodynamique, nécessite la connaissance : 1) du nombre de termes significatifs n^* de la somme d'état électronique Z_{e1} des particules neutres et des ions ; 2) de l'énergie d'interaction entre ions. L'examen des résultats, obtenus en limitant Z_{e1} à l'aide de cinq théories différentes et en adoptant un potentiel du type « Debye » pour évaluer l'énergie d'interaction, permet de montrer qu'aux températures et pressions considérées, la composition, l'enthalpie et l'entropie peuvent être calculées d'une façon simple, avec des incertitudes relatives inférieures à 5 % en adoptant, pour calculer n^* , le modèle de sphères rigides proposé par Gurvich et Kvlividze.

Abstract. — The computation of the thermodynamic properties of a partially ionized hydrogen plasma at temperatures up to 25 000 °K and pressures from 10^{-2} to 100 atm, assumed to be in equilibrium, requires the knowledge : 1) of the number of significant terms n^* of the electron partition functions Z_{e1} of the neutral and ionized particles, 2) of the interaction energy between charged particles. The investigation of results, obtained by limiting Z_{e1} with the help of five different theories and using an interaction potential of the "Debye" type, leads to the conclusion that at the temperatures and pressures considered it is now possible to evaluate the composition, the enthalpy and the entropy of the plasma in a simple way with less than 5 percent of relative uncertainty, using the rigid spherical model of atoms proposed by Gurvich and Kvlividze to compute n^* .

I. Introduction. — L'étude des propriétés thermodynamiques d'un plasma d'hydrogène ayant la composition



où nous supposons en particulier négligeables les concentrations des autres ions ($H_2^+, H_2^{++}, H^- \dots$), s'effectue, pour les températures et les densités rencontrées de façon usuelle dans les plasmas pro-

duits par arc électrique, en utilisant la statistique de Boltzmann, valable [1] lorsque :

$$\frac{X^J}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m^J kT} \right) \ll 1. \quad (4)$$

La composition de ce plasma se détermine en exprimant, compte tenu de :

a) la conservation des espèces chimiques (1)

$$2 = 2x_{H_2} + x_H + x_{H^+} \quad (2)$$

b) la neutralité électrique

$$x_{H^+} = x_e \quad (3)$$

que l'énergie libre d'Helmoltz F est minimale, or F peut être liée [1] à la fonction de partition Q du mélange par :

$$F = -kT \text{Log}_e Q \quad (4)$$

nous devons donc en premier lieu déterminer cette dernière.

Nous savons que [2] :

$$Q = Q_\tau \pi_J [(2\pi m^J kTh^{-2}) Z_{\text{int}}^J \exp(-E_0^J/RT)]^{X^J} \frac{1}{X^J!} \quad (5)$$

où m^J est la masse des particules, E_0^J l'énergie molaire des particules d'espèce J dans l'état $T = 0$ °K ; $p = 1$ atm, Q_τ l'intégrale de configuration correspondant à l'énergie potentielle de l'Hamiltonien du système et Z_{int}^J les fonctions de partition correspondant aux formes d'énergie interne. Chacune de ces formes d'énergie est caractérisée par un nombre quantique, nucléaire, électronique et dans le cas des molécules de vibration et de rotation. Z_{int}^J est donc un produit de séries qui dans le cas d'une particule isolée peuvent être divergentes.

Dans les calculs pratiques Q_τ peut être définie en négligeant l'énergie d'interaction (cas de gaz parfaits) ou en explicitant cette dernière (cas de gaz réels).

I. Cas des gaz parfaits. — I.1. DÉTERMINATION DES FONCTIONS DE PARTITION. — En supposant qu'il n'y a aucune interaction entre les particules, nous avons [2] :

$$Q_\tau^0 = V^{\sum X^J} \quad (6)$$

et la seule inconnue de l'équation (5) est donc Z_{int}^J . Pour les molécules, à un facteur de symétrie près, Z_{int}^J est le produit des fonctions de partition nucléaires : Z_{nu}^J , de rotation vibration : Z_{vr}^J et électronique : Z_{el}^J , alors que pour les atomes Z_{int}^J se réduit au produit $Z_{\text{nu}}^J Z_{\text{el}}^J$. Aux températures et pressions considérées :

(1) — $N_{\text{av}} x^J = X^J$ avec $N_{\text{av}} = 6,023 \times 10^{23}$ molécules/mole.

— les Z_{nu}^J se réduisent chacune au premier terme de la série ;

— les Z_{vr}^J , produit de deux séries, peuvent donc se calculer soit d'une manière approchée en étant développées en série d'Euler-McLaurin convergent assez rapidement [3] soit en déterminant le dernier nombre quantique rotationnel attaché à chaque nombre quantique vibrationnel au delà duquel la molécule ne peut plus exister dans un état stable [4] ;

— les Z_{el}^J sont des séries divergentes qui doivent être limitées pour représenter l'état physique d'une particule non isolée.

En effet [5], d'après le principe d'incertitude d'Heisenberg, le temps de vie d'une particule dans un état excité étant fini, l'écart d'énergie entre deux niveaux énergétiques voisins, ne pourra être inférieur à $\hbar/\Delta t$ (\hbar constante de Plank) et il est nécessaire pour les calculs pratiques de déterminer le nombre quantique limite n^* qui intervient de façon prépondérante dans le calcul de Z_{el}^J (composition du plasma [6]) et encore plus dans le calcul de $RT \frac{\partial \text{Log}_e Z_{\text{el}}^J}{\partial \text{Log}_e T}$ (enthalpie et énergie du plasma [6]). De nombreux auteurs ont étudié ce problème et parmi les théories de limitation proposées, nous en avons choisi 5, à notre avis, particulièrement significatives, pouvant être classées en trois groupes :

— Dans le premier, figure la théorie de Gurvich et Kvlividze [7] qui admettent que le rayon de la plus grande orbite possible est égal au rayon des particules considérées comme des sphères rigides, soit compte tenu de la loi des gaz parfaits

$$(n^*)^2 = 6,015 T^{1/3} p^{-1/3}. \quad (7)$$

— Dans la deuxième nous avons classé la théorie d'Inglis et Teller [8] qui supposent qu'il y a lieu de limiter Z_{el}^J lorsque l'on voit fusionner les raies spectrales des hauts niveaux d'énergie par effet linéaire de Stark, soit pour l'hydrogène :

$$\log_{10} n^* = 3,11 - 0,133 \log_{10} ce. \quad (8)$$

— Dans la troisième figurent respectivement les théories d'Ecker et Weizel (E. W.) [9], Margenau et Lewis (M. L.) [10] et de Kaeppler et Baumann (K. B.) [5] lesquels résolvent, d'une manière approchée, l'équation de Schrödinger pour des électrons se déplaçant dans un champ du type Debye-Hückel :

$$V = -\frac{\alpha e^2}{\epsilon r} \exp(-\chi r) + \text{Cte} \quad (9)$$

χ étant l'inverse de la longueur de Debye [11].

Soit pour l'hydrogène :

$$n^* = AT^{1/4} (ce)^{-1/4} \quad (10)$$

A ayant respectivement les valeurs : $30,3 \times 10^3$ (E. W.), $27,7 \times 10^3$ (M. L.) et 26×10^3 (K. B.).

I.2. PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES DU PLASMA. — Compte tenu de (5) et (6) la condition $dF = 0$ nous donne pour la dissociation $H_2 \rightleftharpoons 2H$:

$$(X^H)^2 \cdot (X^{H_2})^{-1} = (b^H)^2 (b^{H_2})^{-1} (Z_{int}^H)^2 (Z_{int}^{H_2})^{-1} V \times \exp \left[-\frac{\Delta E_0^D}{RT} \right] = K^D \cdot V \quad (11)$$

pour l'ionisation $H \rightleftharpoons H^+ + e^-$:

$$(X^{H^+}) (X^e) (X^H)^{-1} = 2V (b^e) (Z_{int}^H)^{-1} \exp \left[-\frac{\Delta E_0^I}{RT} \right] = K^I \cdot V \quad (12)$$

avec

$$(b^J) = (2\pi m^J kT h^{-2})^{3/2}$$

et, l'indice $_0$ correspondant à $T = 0$ °K, $p = 1$ atm

$$\Delta E_0^D = 2E_0^H - E_0^{H_2}$$

et

$$\Delta E^I = E_0^{H^+} + E_0^e - E_0^H.$$

Ces équations permettent d'écrire à l'aide de (2) et (3) et de l'expression du nombre total N de particules

$$\frac{N}{V} = \frac{p}{kT} = (K^D)^{-1} (c^H)^2 + c^H [1 + 2K^I (c^e)^{-1}] \quad (13)$$

$$(c^e)^2 = c^H K^I \quad (14)$$

$$\frac{2}{V} = 2(K^D)^{-1} (c^H)^2 + c^H [1 + K^I (c^e)^{-1}]. \quad (15)$$

La résolution de ce système compte tenu des équations (7), (8) et (10) nous a donnée les résultats suivants [12] : Pour la gamme des températures et pressions étudiées les cinq théories de limitation conduisent à des valeurs de n^* très divergentes sans qu'il en résulte une incertitude relative supérieur à 5 % sur les valeurs de la composition. En ce qui concerne l'enthalpie et l'entropie du mélange, calculées à partir des équations développées [13], il en va de même et l'écart relatif maximal est inférieur à 5 % ; par contre cet écart peut atteindre 70 % pour les valeurs de l'énergie d'ionisation ΔE^I .

II. Cas des gaz réels. — II.1. INTERACTIONS ÉLECTROSTATIQUES. — Nous désignerons par gaz réels, les gaz où il est tenu compte des interactions entre particules uniquement d'origine électrostatiques. Dans ces conditions, nous avons :

$$Q_\tau = Q_\tau^0 \cdot Q_\tau^e. \quad (16)$$

Le calcul de la part F^c correspondant à ces interactions s'effectue à partir de la relation [14]

$$dF^c = \sum_i \varphi_i e d\alpha_i \quad (17)$$

où φ_i est le potentiel créé, au point de l'espace occupé par l'ion i de charge $\alpha_i e$ par tous les autres ions sauf l'ion considéré. D'après Ecker et Kroll [15] nous avons :

$$\varphi_i = -\alpha e \chi \epsilon^{-1} \quad (18)$$

(ϵ étant la constante diélectrique du plasma généralement supposée égale à 1), potentiel valable dans la mesure où l'on a la répartition de Boltzmann (éq. (1)) et où la condition [16]

$$p \leq 6,974 \times 10^{-15} T^4 \text{ (atm)} \quad (19)$$

est satisfaite.

Dans ces conditions, en intégrant (17) compte tenu de (18) on a, pour le plasma d'hydrogène considéré

$$F^c = 7,526 \times 10^{-31} (c^e)^{3/2} V \cdot T^{-1/2} \text{ (kc)} \quad (20)$$

et en remarquant que F^c n'intervient que dans les réactions d'ionisation, la condition d'équilibre $dF = 0$ nous donne une équation identique à l'équation (12) dans laquelle apparaît un abaissement δE^I du potentiel d'ionisation ΔE^I ,

$$\delta E^I = 6,797 \times 10^{-7} (c^e)^{1/2} T^{-1/2} \text{ (kc)}. \quad (21)$$

Remarquons que δE^I nous permet de calculer n^* en exprimant [17] que la fonction de partition électronique doit inclure tous les niveaux énergétiques dont les énergies E_n satisfont à :

$$E_n \leq \Delta E^I - \delta E^I \quad (22)$$

ce qui détermine le nombre quantique limite pour Z_{ei}^H par

$$n^* = 21,43 \times 10^3 T^{1/4} (c^e)^{-1/4}. \quad (23)$$

II.2. Propriétés thermodynamiques du plasma. — Les équations (13), (14) et (15) restent valables à conditions d'y remplacer K^I par :

$$\tilde{K}^I = K^I \exp \left[+\frac{\delta E^I}{RT} \right] \quad (24)$$

et d'utiliser la relation (23). En ce qui concerne l'enthalpie et l'entropie du plasma, les relations utilisées dans le calcul en gaz parfaits restent valables à condition d'y ajouter H^c et S^c déduites de F^c à partir des relations classiques de la thermodynamique [18]. Nous avons comparé [16] les résultats obtenus ainsi avec ceux que l'on a en assimilant le plasma à un gaz parfait et en utilisant la limitation de Gurvich et Kvlividze [7].

En ce qui concerne x^{H^+} et ΔH_m (enthalpie du mélange) les écarts restent inférieurs respectivement à 10 % pour x^{H^+} à $T = 12\,000$ °K et $p = 100$ atm et à 4,5 % pour ΔH_m à $T = 15\,000$ °K et $p = 3,5$ atm (pour l'entropie du mélange les écarts sont inférieurs à 4,5 %).

Quant à la correction sur les fonctions thermodynamiques (correction que l'on appelle souvent

correction de « Debye Hückel ») caractérisée par le rapport p^c/p^{id} , elle atteint 4 % à $T = 25\,000$ °K et $p = 100$ atm.

Dans le cas où la condition (19) n'est plus satisfaite, ce qui peut se produire, comme le montrent nos calculs pour les pressions considérées, pour $T \leq 10\,750$ °K nous obtenons, compte tenu de l'expression correspondante du potentiel φ_1 donnée par Ecker et Kroll [16],

$$\delta E^I \text{ (kc)} = 6,7946 \times 10^{-7} (c_{cr}^e)^{1/2} (c_{cr}^t)^{-1/3} T^{-1/2} (c^t)^{1/3} \quad (26)$$

où l'indice cr correspond à la pression critique donnée par (19) et où $c^t = N/V$.

Les calculs [17] montrent alors que les corrections sur x^{H+} peuvent atteindre 10 % mais, le pourcentage relatif d'ions étant très faible, cette correction n'influence pas ΔH_m et ΔS_m .

III. Conclusion. — La comparaison des résultats de nos calculs montre que dans la pratique l'évaluation des propriétés thermodynamiques du plasma d'hydrogène partiellement ionisé, à $T \leq 25\,000$ °K et $p \leq 10$ atm peut être faite avec une incertitude inférieure à 4 ou 5 %, en assimilant le plasma à un gaz parfait (c'est-à-dire en négligeant les interactions électrostatiques) et en limitant les fonctions de partition électronique par la méthode de Gurvich et Kvlividze [7].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] LANDAU (L. D.) et LIFSHITZ (E. M.), *Statistical Physics* Pergamon Press, London, Paris, 1958.
- [2] MCGEE (H., Jr.) et HELLER (Gh.), *A. R. S. Journal*, 1962, **32**, 203.
- [3] FICKETT (W.) et COWAN (R. D.), Values of thermodynamics functions to 12 000 °K for several substances, Los Alamos Scientific Laboratory, Univ. of California, Sept. 1954.
- [4] GURVICH (L. V.) et YUNGMAN (V.S.), *Russian Journal of Physical Chemistry*, 1961, **35**, 947.
- [5] KAEPPELER (H. J.) et BAUMANN (G.), *Irreversible stochastic thermodynamics and the transport phenomena in a reacting plasma*, Verlag Flugtechnik Ernst von Olnhausen, Stuttgart, 1956.
- [6] BROSSARD (J.), FAUCHAIS (P.) et MANSON (N.), 3^e Colloque National du C. N. R. S. sur la Chimie des Hautes Températures, éd. C. N. R. S., Paris, 1963, p. 39.
- [7] GURVICH (L. V.) et KVLIVIDZE (V. A.), *Zh. Fiz. Khim.*, 1961, **35**, 1672.
- [8] INGLIS (D. R.) et TELLER (E.), *Astrophys.*, 1939, **90**, 434.
- [9] ECKER (G.) et WEIZEL (W.), *Ann. Physik*, 1956, **17**, 126.
- [10] MARGENAU (H.) et LEWIS (M.), *Review Mod. Physics*, 1959, **31**, 594.
- [11] DEBYE (P.) et HÜCKEL (E.), *Physikal. Z.*, 1923, **24**, 185.
- [12] FAUCHAIS (P.) et MANSON (N.), *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1964, **259**, 1023.
- [13] FAUCHAIS (P.), *Propriétés thermodynamiques du plasma d'hydrogène*, Thèse 3^e cycle, Faculté des Sciences, Poitiers, octobre 1963.
- [14] FOWLER (F. H.) et GUGGENHEIM (E. A.), *Statistical Thermodynamics*, Cambridge at the University Press, 1956.
- [15] ECKER (G.) et KRÜLL (W.), *The Physics of Fluids*, 1963, **6**, 62.
- [16] FAUCHAIS (P.) et MANSON (N.), *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1965, **260**, 2729.
- [17] GRIEM (H. R.), *Phys. Rev.*, 1962, **128**, 997.
- [18] RIBAUD (G.) et MANSON (N.), *Équilibres physico-chimiques et données thermodynamiques des mélanges gazeux aux températures élevées*. P. S. T. Air n° 294, éd. S. D. I. T. Paris, 1954.