

平衡态电弧等离子体统计热力学属性的计算

王伟宗^{1,2}, 荣命哲¹, Anthony B. MURPHY³, 吴翊¹, 苏海博¹, 杨飞¹

(1. 西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 710049, 西安; 2. 英国利物浦大学电机工程与电子系, L69 3BX, 英国利物浦; 3. 澳大利亚联邦科学与工业研究组织材料科学与工程研究中心, 2070, 澳大利亚新南威尔士)

摘要: 以热力学平衡和化学平衡假设为前提, 在求解电弧等离子体统计热力学参数的基本原理的基础上, 考虑了粒子激发态的影响, 得到精确的粒子配分函数, 进而运用德拜模型将等离子体粒子相作用的影响包含在内, 从化学平衡方程得到氮气和氩气平衡态电弧等离子体内部粒子成分与温度、气压的函数, 并以此计算获得相应的统计热力学参数. 利用此方法计算出了不同气压条件下(0.01、0.10、0.30、0.50、1.00 MPa)、不同温度范围内(300~40 000 K)氮气和氩气电弧等离子体热力学参数, 并与以往文献中的部分结果进行了对比与分析. 结果表明, 在15 000 K以内统计热力学参数的计算结果良好, 随着温度的继续升高, 计算结果产生了误差, 误差主要来源于配分函数计算方法和德拜修正带来的计算精度的差异.

关键词: 氮气; 氩气; 电弧等离子体; 热力学平衡态; 配分函数

中图分类号: TM591 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2011)04-0086-07

Calculation Analysis on Statistic Thermodynamic Properties of Thermal Arc Plasmas

WANG Weizong^{1,2}, RONG Mingzhe¹, Anthony B. MURPHY³, WU Yi¹, SU Haibo¹, YANG Fei¹

(1. State Key Laboratory of Electrical Insulation for Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Department of Electrical Engineering and Electronics, University of Liverpool, Liverpool L69 3BX, UK;

3. CSIRO Materials Science and Engineering, PO Box 218, Lindfield NSW 2070, Australia)

Abstract: Taking thermodynamics and chemical equilibrium as a premise, the species excited state's contributions to the precise species partition functions is considered and the Debye model in view of the influence of plasmas species' interactions is utilized. Based on principles of calculating thermodynamic properties of arc plasmas, the species compositions of nitrogen and argon arc plasmas in equilibrium state as a function of temperature and pressure are obtained and the relevant statistic thermodynamic properties are further presented, where the thermodynamic properties of nitrogen and argon arc plasmas under different pressure conditions (0.01, 0.10, 0.30, 0.50 and 1.00 MPa) and in different temperature range (300~40 000 K) are demonstrated and compared with previous literatures. It is shown that the statistic thermodynamic properties results in the temperature range of lower than 15 000 K are in good agreement with the recent literatures. However, the differences, which are brought from the adoption of different calculation methods of partition functions and the different calculation accuracy by Debye correction, come out as the temperature further increases. The obtained statistical thermodynamic properties may provide reliable reference data for the further arc plasma research and application.

Keywords: nitrogen; argon; arc plasma; thermodynamic equilibrium; partition functions

电弧放电是一种能独立存在的气体自持放电现象,由电弧放电而获得的等离子体,称为电弧等离子体.在工程领域,电弧放电有着极其广泛的应用,引起了人们的极大关注.例如,在电力系统中,开关分断短路电流时会出现电弧放电,提供一个电磁能量泄放的通道,这就要求高压开关能够迅速地在很小的灭弧室内使电弧熄灭.此外,电弧放电还可用于焊接、冶炼、照明、喷涂以及废弃物处理等领域.这些场合主要是利用电弧的高温、高能量密度、易控制等特点.其中,氮气是开关电器领域密封继电器中较常见的一种保护性多原子分子气体,以其化学稳定性好、性价比高而得到广泛应用^[1].氩气作为一种单原子分子的稀有惰性气体,因其能量损耗低、热量损耗小、电弧燃烧稳定,被广泛地应用于焊接领域^[2].这两种气体,是比较典型的电弧放电气体介质.

电弧核心区域的温度常常在 30 000 K 以上,迄今为止还没有可靠的实验方法直接测量气体在较高温度下的各种热力学特性(包括粒子组分构成、密度、焓、内能、熵、比定压热容等).因此,通过理论推导计算,给出较高温度下电弧等离子体的统计热力学参数成为最有效的途径之一,这对于了解电弧等离子体的特性、设计相关的技术工艺具有重要意义.同时,随着电弧磁流体动力学和计算机仿真技术的发展,越来越多的人开始关注电弧等离子体行为的数值模拟计算,而这些参数正是实现数值模拟不可或缺的.

电弧作为一种热等离子体的特征为:粒子温度较高,约为 $10^3 \sim 10^4$ K 的量级.电弧中的各种粒子成分内部经过充分的碰撞,所有温度已经达到一个热力学平衡温度,即电子温度和重粒子温度相等,都等于气体的温度(统一的热力学温度).因此,平衡态或者局部热力学平衡态是目前电弧仿真研究中普遍采用的近似方法^[3-6].

一方面,电弧等离子体内部发生的大量复杂的化学反应(激发、分子解离、电离等)产生了大量不稳定的组分,如单原子、自由基、离子与分子的激发态以及电子、光子等多种粒子的气态混合物.另一方面,高的能量密度和复杂的温度分布,导致通常针对单一组分的热力学计算方法已经不太适合^[7].

考虑到上述因素,相关研究者大多从量子力学的粒子能级出发,利用统计热力学方法计算平衡态电弧等离子体的热力学参数.以往相关的文献大多忽略了等离子体内部带电粒子相互作用对热力学参数表达式及状态方程、粒子激发态对配分函数修正

的影响,必然会对计算结果的精度造成影响^[1,7-8].

本文将粒子激发态的影响考虑在内,利用新的方法得到精确的粒子配分函数,进而运用德拜模型将等离子体粒子相作用的影响包含在内,从化学平衡方程得到氮气和氩气平衡态电弧等离子体内部粒子成分与温度、气压的函数,并以此计算获得相应的统计热力学参数.

1 物理模型与基本方程

得到电弧等离子体不同粒子的组分构成是电弧等离子体物性参数计算的前提条件.根据以上的讨论,本文的推导和计算过程建立在以下物理模型基础上^[3]:

(1)在讨论的温度范围内,系统处于热力学平衡或者局部热力学平衡状态;

(2)电弧等离子体内部的解离和电离过程被看成平衡的化学反应过程,遵循质量作用定律原理;

(3)电弧等离子体可以看成多种粒子的气态混合物,遵循道尔顿分压定律、修正的气体状态方程;

(4)等离子体遵循电荷准中性条件,宏观上是电中性的,所有带电粒子(电子、正离子、负离子)所带电荷的代数和为 0.

根据以上物理模型,计算电弧等离子体粒子组分的基本方程有

$$\sum_i n_i Z_i = 0 \quad (1)$$

$$p = \sum_i n_i kT + \Delta p \quad (2)$$

$$\frac{n_e n_{a(z+1)}}{n_{a(z)}} = 2 \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{Q_{a(z+1)}^{\text{int}}(T)}{Q_{a(z)}^{\text{int}}(T)} \exp\left(-\frac{E_{a(z+1)}}{kT}\right) \quad (3)$$

$$\frac{n_a^2}{n_m} = \left(\frac{2\pi m_a^2 kT}{m_m h^2} \right)^{3/2} \frac{(Q_a^{\text{int}}(T))^2}{Q_m^{\text{int}}(T)} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (4)$$

式中: p_i 为等离子体中第 i 种粒子的分压, Δp 是由于静电相互作用而导致的气压修正值; Q_a^{int} 、 Q_m^{int} 是粒子的平动配分函数与内部配分函数; E_m 是分子 i 的生成能; v 、 n_i 、 Z_i 分别是粒子种类、粒子 i 的粒子数密度和粒子 i 的电荷电量; 角标 a 、 $a(z)$ 、 m 分别代表原子、 z 阶离子和分子.假定电子和中性粒子的生成能是 0,正离子的生成能等于相应的电离能.

等离子体内部因粒子间相互作用的电场或磁场导致粒子的电离能下降,文献[9]从热力学关系给出了等离子体粒子电离能的下降量为

$$\Delta E_{I,r+1} = \frac{(r+1)e_c^2}{4\pi\epsilon_0\lambda_D} \quad (5)$$

式中: e_e^2 为电子电量; ϵ_0 为静电常数; λ_D 为等离子体的德拜长度

本文考虑的粒子包含分子、中性原子、电子以及离子. 根据不同的气体发生化学反应的区别, 分别考虑以下粒子, 氮气电弧等离子体有 N_2 、 N_2^+ 、 N 、 N^+ 、 N^{++} 、 N^{+++} 、 e , 氩气电弧等离子体有 Ar 、 Ar^+ 、 Ar^{++} 、 Ar^{+++} 、 Ar^{++++} 、 e .

2 配分函数

配分函数是求解方程需要计算的系数, 也是计算等离子体统计热力学参数的先决条件, 其正确与否直接影响着求解各种组分的精度, 并且将进一步影响到物性参数的可靠程度^[9]. 原子及其离子、分子及其离子的配分函数在计算方法上有所不同.

2.1 原子及其离子的配分函数

配分函数是统计物理学中的一个重要概念, 是联系微观物理状态和宏观物理量的桥梁, 其定义为

$$Q = \left(\frac{2\pi kT}{h^2}\right)^{3/2} V \sum_i \omega_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \tag{6}$$

式中: V 是粒子的体积; ω_i 、 ϵ_i 分别是粒子各个能级的简并度和能级. 配分函数由平动配分函数与内部配分函数构成, 内部配分函数包含了对所有可能能级的求和. 考虑到通常的习惯, 若无特别说明, 下文的配分函数专指内部配分函数.

在 15 000 K 以内, 仅仅考虑基态能级的影响就可以满足精度要求, 而在较高的温度时, 忽略激发态的影响, 会造成较大的计算误差^[10]. 因此, 文献[1, 7, 9, 11]中的简化方法已不再适用.

本文在计算原子及其离子的配分函数时, 将各个激发态的贡献也考虑在内. 原子的能级采用美国国家标准技术研究院(NIST)的最新光谱数据^[12], 对于原子光谱表中未出现的能级数据, 采用类氢结

构的能级近似估计, 直至类氢能级到达原子或者离子的有效电离阈值(考虑带电粒子相互作用导致的电离能下降), 相应的统计权重 $g = 2g_{pr}n^2$, 其中 n 、 g_{pr} 分别是主量子数、光谱项核心母项的统计权重^[13].

表 1 列出了氮原子和氩原子所有考虑在内的电子排布结构、能态以及对应的电离能.

2.2 分子及其离子的配分函数

分子及其离子的配分函数远比原子的复杂, 由 3 部分组成

$$Q = \sum \sum \sum g_e e^{-\frac{\epsilon_e}{kT}} g_r e^{-\frac{\epsilon_r}{kT}} g_v e^{-\frac{\epsilon_v}{kT}} \tag{7}$$

式中: ϵ_e 、 ϵ_r 、 ϵ_v 、 g_e 、 g_r 、 g_v 分别是电子、转动和振动对内能的贡献以及各自对应的统计权重.

文献[14]提供了如下公式来计算, 其中 θ 为对称因子

$$Q_{int} = \frac{1}{\theta} \sum g_e e^{-\frac{\epsilon_e}{kT}} \left\{ \frac{1}{\sigma(1 - e^{-U})} \left| 1 + \frac{\sigma}{3} + \frac{\sigma^2}{15} + \frac{8\gamma^2}{\sigma} - \frac{\delta_e}{(1 - e^{-U})} + \frac{2x_e U}{(1 - e^{-U})^2} \right| \right\} \tag{8}$$

$$U = \frac{(1 - 2x_e)\omega_e hc}{kT}; \sigma = \left(1 - \frac{1}{2}\delta_e\right)\frac{Bhc}{kT};$$
$$\gamma = \frac{B_e}{\omega_e}; \delta_e = \frac{\alpha_e}{B_e} \tag{9}$$

相应的参数从分子光谱表中得到^[15], 仅考虑波数在 100 000 cm^{-1} 以内的分子电子态能级就可达到足够的精度, 这是由于在本文考虑的温度范围内, 较高的能级对配分函数结果的贡献可以忽略^[16]. 氮气分子 N_2 、氮气分子离子 N_2^+ 的配分函数随温度变化的关系如图 1 所示.

本文和 Drellishak^[16] 计算的结果在低温的时候存在较大差距. 其主要原因有两个, 首先是分子光谱

表 1 N、Ar 原子配分函数计算考虑的电子排布、能态以及电离能

原子	电子排布	基态	激发态	g_{pr}	电离能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	$^4S_{3/2} (^2DP^o)$	$1s^2 2s^2 2p^2 (^3P)nx(3)$	9	1 403, 260
			$1s^2 2s^2 2p^2 (^1D)nx(3)$	5	1 586, 411
			$1s^2 2s^2 2p^2 (^1S)nx(3)$	1	1 794, 146
	$1s^2 2s2p^4$	$^4P_{5/2} (^2DPS)^*$	$1s^2 2s2p^3 (^5S^o)nx(3)$	5	1 967, 310
			$1s^2 2s2p^3 (^3D^o)nx(3)$	15	2 506, 278
			$1s^2 2s2p^3 (^2P^o)nx(3)$	9	2 709, 336
Ar	$3s^2 3p^5$	$1S_0$	$2s^2 3s^2 3p^5 (^2P^o)nx(3)$	6	1 520, 031
			$2s^2 3s3p^6 (^2S)nx(3)$	2	2 820, 168

数据的来源不同,在计算中包含的分子电子态能级不同. Drellishak 的文章发表的时间较早,几十年来,光谱数据已经不断地得到更新完善,相比之下,本文采用的分子光谱数据则更为准确. 其次,当分子的转动量子数和振动量子数为 0,分子处在电子基态能级时,分子的参考势能应为 0,而 Drellishak 的论文并未考虑到该因素以做相应的修正. 鉴于此,本文用一个有效温度 T^* 代替式(8)、式(9)中的温度 T ,由于对式(8)、式(9)中温度 T 的理解和处理方式不同,导致较低温度时,配分函数有较大的偏移^[17].

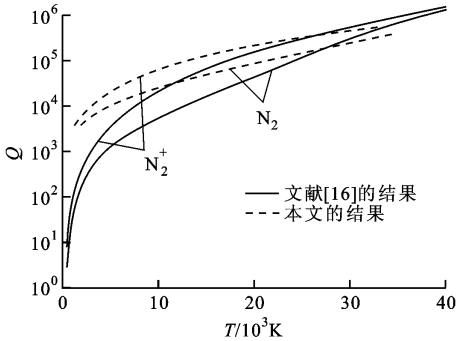


图 1 氮气分子及其离子的配分函数

3 配分函数与等离子体组分求解

粒子的配分函数、电离能、德拜长度、气压修正值都受到电弧等离子体组分构成的影响,因此如图 2 所示,需要一个迭代程序来计算电弧等离子体的组分,并进一步求解热力学参数.

首先,利用光谱表中已知的能级数据来计算配分函数,求解基本方程得到电弧等离子体组分的初始值,然后更新配分函数、有效电离能、德拜长度和气压修正值,运用牛顿-拉夫逊迭代算法求解非线性基本方程组,得到更新的电弧等离子体粒子组分构成,当到达足够的精度时停止迭代输出计算结果.

考虑到在实际应用中,电弧等离子体的局部温度可能达到 30 000 K 以上,与以往不同^[7,9,11],本文将计算的温度范围延伸至 40 000 K,并在 0.01、0.10、0.30、0.50、1.00 MPa 5 种气压条件下计算了电弧等离子体热力学参数.

图 3 列出了 0.01、0.10 MPa 下 N、N⁺、N⁺⁺ 以及 Ar、Ar⁺、Ar⁺⁺ 的配分函数曲线. 由图可知,原子及其离子的配分函数不仅与温度有关,还跟气压密切相关. 2 价以上的离子配分函数值在本文考虑的温度范围内随气压变化不大.

图 4 给出了氮气、氩气电弧等离子体在 0.01、

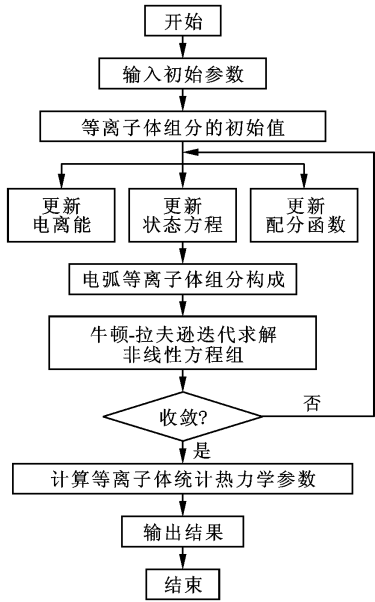
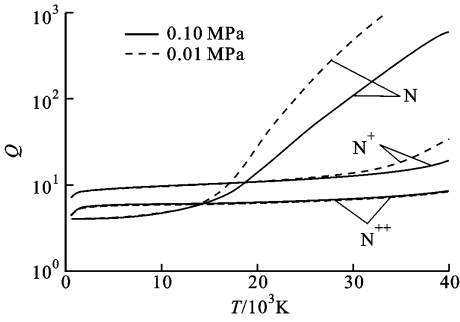
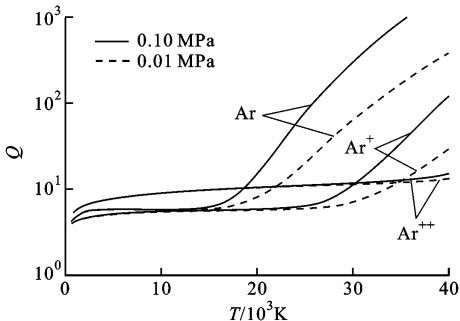


图 2 平衡态电弧等离子体统计热力学参数计算流程



(a)氮原子及其离子



(b)氩原子及其离子

图 3 原子及其离子的配分函数

0.10 MPa 下的粒子数密度随温度变化的曲线. 由图可知,在同一气压条件、不同的温度范围内,发生的主要化学反应不同,出现的主要粒子组分不同,各种粒子数密度随温度的变化趋势也有所不同. 两者比较可以看出,氮气和氩气电弧等离子体的粒子组

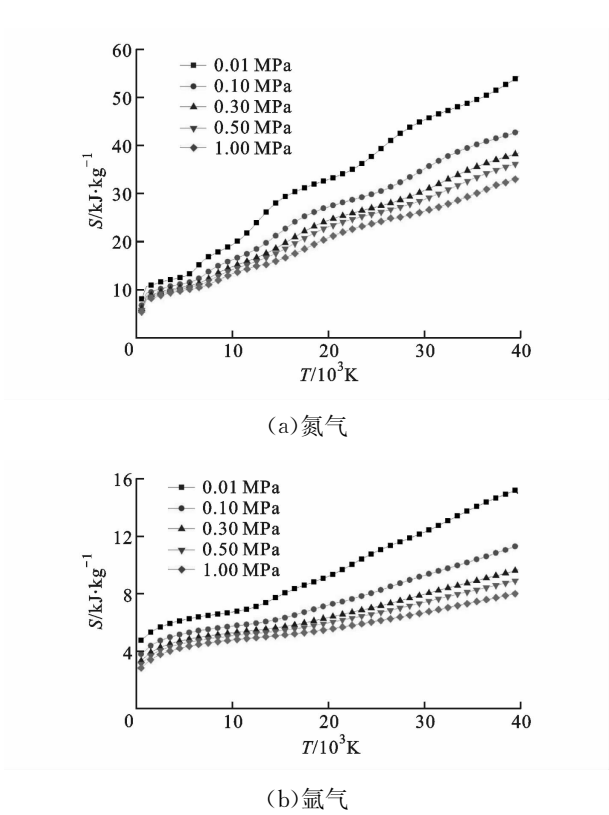


图 6 电弧等离子体熵随温度的变化

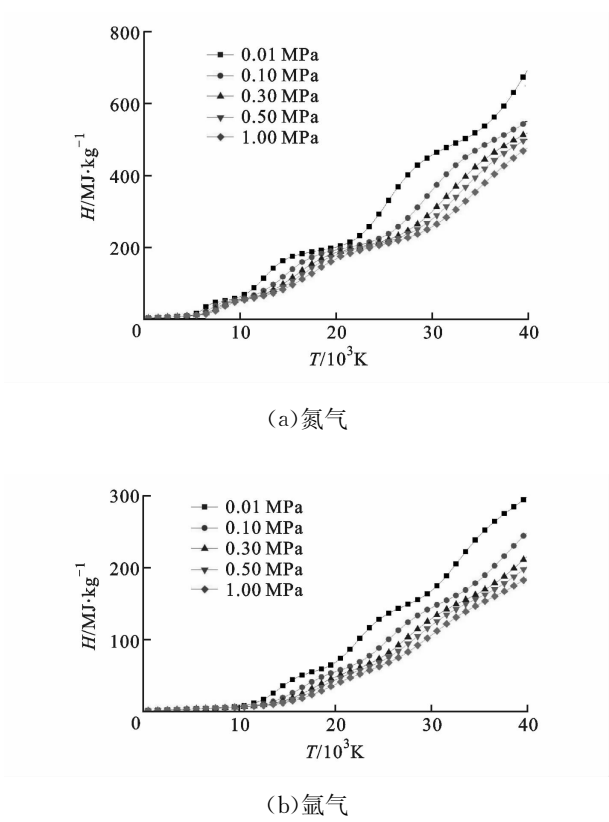


图 7 电弧等离子体焓随温度的变化

4.4 比定压热容

比定压热容为

$$C_p = \partial H / \partial T \tag{13}$$

热等离子体的一个非常重要的特征是热力学参数随温度变化的非线性,该特征可以从比定压热容的变化中清楚看出来,见图 8. 在每个气压条件下,比定压热容峰值的位置对应于每个电离或者分解反应,对氮气而言,即第 1 个峰值对应于氮气分子的分解反应,第 2 峰值对应于第 1 个电离反应,并以此类推. 氩气等离子体比定压热容的每个峰值对应着各个电离反应.

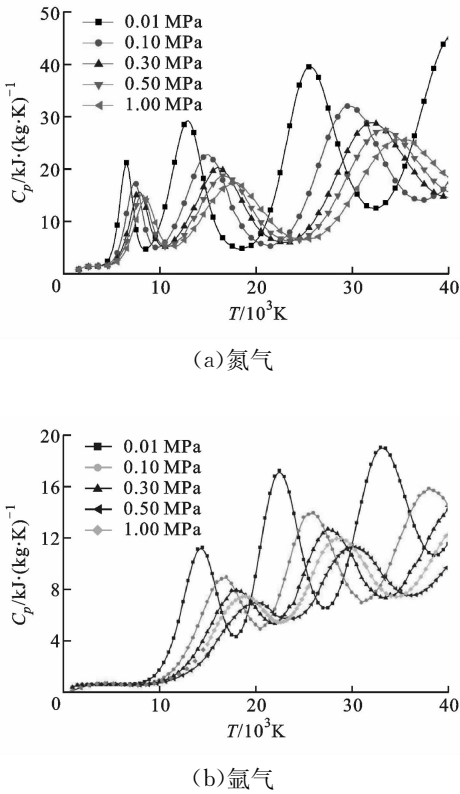


图 8 电弧等离子体比定压热容随温度的变化

5 结果与讨论

本文给出了 0.01、0.10、0.30、0.50、1.00 MPa 下局部热力学平衡态氮气和氩气电弧等离子体统计热力学参数在 300~40 000 K 范围内的变化趋势.

将本文结果与以往文献给出的结果作比较,在 15 000 K 以内多数符合良好,如氩气等离子体的组分及粒子的配分函数同文献[9,18]的数据相吻合,氮气的数据与文献[18]的数据相吻合. 由式(6)可知,在该温度区间内,粒子激发态能级对配分函数的贡献远小于基态能级,而带电粒子相互作用的德拜修正对统计热力学参数的计算结果影响很小. 随着温度的升高,配分函数计算方法和德拜修正带来的计算精度的差异,开始使统计热力学参数的计算结果与以往文献的结果产生差别.

除了氮气与氩气,本文方法对各种平衡态电弧等离子体的统计热力学属性都能计算,精度都能满足要求,为进一步的研究提供了可靠的参考依据。

参考文献:

- [1] 臧春艳. 航天继电器稳态电弧等离子体电离过程与电弧特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学电气工程学院, 2006.
- [2] FAUCHAIS P, BOULOS M I, PFENDER E. Thermal plasmas: fundamentals and applications [M]. New York, NY, USA: Plenum, 1994:10-23.
- [3] 吴翊, 荣命哲, 杨茜, 等. 低压空气电弧动态特性仿真及分析[J]. 中国电机工程学报, 2005, 25(21): 143-148.
WU Yi, RONG Mingzhe, YANG Qian, et al. Simulation on dynamic characteristics of arc in low voltage circuit breaker modeling [J]. Proceedings of the CSEE, 2005, 25(21): 143-148.
- [4] 王伟宗, 吴翊, 荣命哲, 等. 空气开关电器低压稳态电弧特性的仿真研究[J]. 低压电器, 2009(23): 7-9.
WANG Weizong, WU Yi, RONG Mingzhe, et al. Simulation of electric arc in low-voltage air switch[J]. Low Voltage Apparatus, 2009(23): 7-9.
- [5] KARETTA F, LINDMAYER M. Simulation of the gas dynamic and electromagnetic processes in low voltage switching arcs[J]. IEEE Trans Comp Trans Packa Manufact Technol, 1998, 21(1): 96-103.
- [6] CHOO R T C, SZEKELY J, WESTHOFF R C. On the calculation of the free surface temperature of gas-tungsten-arc weld pools from first principles: part I Modeling the welding arc[J]. Metall Trans: B, 1992, 3B: 357-369.
- [7] 吕永康, 庞先勇, 叶峻岭, 等. 等离子体反应的统计热力学分析[J]. 太原理工大学学报, 2001, (32)3: 213-226.
LÜ Yongkang, PANG Xianyong, YE Junling, et al. Statistico thermodynamic analysis on plasma reaction [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2001, (32)3: 213-226.
- [8] 王贺东, 徐学基. 等离子体平衡成分计算[J]. 复旦学报: 自然科学版, 1991, 30(2): 201-213.
WANG Hedong, XU Xueji. Calculation of thermal plasma composition[J]. Journal of Fudan University: Natural Science, 1991, 30(2): 201-213.
- [9] GRIEM H R. Plasma spectroscopy[M]. New York, NY, USA: McGraw-Hill Book Company, 1964: 105-128.
- [10] ROLADER G E, BATTEH J H. Comparison of partition function calculations for metal plasmas[J]. J Appl Phys, 1988, 64 (3): 1101-1107.
- [11] 覃攀, 李祥, 陶旭梅, 等. 热平衡等离子体热力学函数理论计算[J]. 核聚变与等离子体物理, 2007, 27(4): 343-347.
QIN Pan, LI Xiang, TAO Xumei, et al. Theoretical calculation for thermodynamics function of thermal plasmas [J]. Nuclear Fusion and Plasma Physics, 2007, 27(4): 343-347.
- [12] RALCHENKO Y, KRAMIDA A E, READER J, et al. NIST atomic spectra database[DB/OL]. [2010-07-07]. <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.
- [13] MILONEI L A, MERLO D C. Partition functions of the light elements (H to Na): a revision[J]. Astrophysics and Space Science, 1998, 359: 173-189.
- [14] MAYER J E, MAYER M G. Statistical mechanics [M]. New York, NY, USA: Wiley, 1940: 127.
- [15] HUBER K, HERZBERG G. Molecular spectra and molecular structure: IV Constants of diatomic molecules[M]. New York, NY, USA: Van Nostrand Reinhold, 1979: 716-731.
- [16] DRELLISHAK K S, AESCHLIMAN D P. Partition functions and thermodynamic properties of nitrogen and oxygen plasmas [J]. Phys Fluids, 1965, 8(9): 1591-1600.
- [17] BACRI I J, RAFFANEL S. Calculation of some thermodynamic properties of air plasmas: internal partition functions, plasma composition, and thermodynamic functions[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1987, 7(1): 53-87.
- [18] COLOMBO V, GHEDINI E, SANIBONDI P. Thermodynamic and transport properties in non equilibrium argon, oxygen and nitrogen thermal plasmas[J]. Progress in Nuclear Energy, 2008 (50): 921-933.

(编辑 杜秀杰)