

Τεχνολογικό
Εκπαιδευτικό
Ιδρυμα Κρήτης
Παράρτημα Χανίων

XANIA 15/10/2012

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΤΑΦΡΑΣΗ ΑΠΟ ΑΓΓΛΙΚΗ ΣΕ ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΓΛΩΣΣΑ ΤΟΥ ΒΙΒΛΙΟΥ
ΜΕ ΤΙΤΛΟ :

PHYSICS OF SHOCK WAVES AND HIGH TEMPERATURE
HYDRODYNAMIC PHENOMENA

ΤΩΝ ΚΕΦΑΛΑΙΩΝ III ΚΑΙ IV

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ

Δρ Δ. Α. ΠΛΙΑΚΗΣ

ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ:

ΚΑΤΣΙΚΑΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ

Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena

BY

Ya. B. Zel'dovich

Astronomical Soviet

Yu. P. Raizer

Institute of Mechanical Problems

*Academy of Sciences, U.S.S.R.
Moscow*

EDITED BY

Wallace D. Hayes

*Department of Aerospace
and Mechanical Sciences
Princeton University
Princeton, New Jersey*

Ronald F. Probstein

*Department of Mechanical
Engineering
Massachusetts Institute of
Technology
Cambridge, Massachusetts*

Volume I

Translated by Scripta Technica, Inc.



ACADEMIC PRESS
New York and London
1966

COPYRIGHT © 1966, BY ACADEMIC PRESS INC.

ALL RIGHTS RESERVED.

NO PART OF THIS BOOK MAY BE REPRODUCED IN ANY FORM,
BY PHOTOSTAT, MICROFILM, OR ANY OTHER MEANS, WITHOUT
WRITTEN PERMISSION FROM THE PUBLISHERS. THIS PERMISSION
WILL BE AUTOMATICALLY GRANTED FOR ANY PURPOSE OF THE
UNITED STATES GOVERNMENT.

ACADEMIC PRESS INC.

111 Fifth Avenue, New York, New York 10003

United Kingdom Edition published by
ACADEMIC PRESS INC. (LONDON) LTD.
Berkeley Square House, London W.1

LIBRARY OF CONGRESS CATALOG CARD NUMBER: 66-29390

PRINTED IN THE UNITED STATES OF AMERICA

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

III. Thermodynamic properties of gases at high temperatures

1. *Gas of noninteracting particles* 176

- §1. Perfect gas with constant specific heats and invariant number of particles 176

CONTENTS xix

- §2. Calculation of thermodynamic functions using partition functions 179
§3. Dissociation of diatomic molecules 183
§4. Chemical reactions 188
§5. Ionization and electronic excitation 192
§6. The electronic partition function and the role of the excitation energy of atoms 198
§7. Approximate methods of calculation in the region of multiple ionization 201
§8. Interpolation formulas and the effective adiabatic exponent 207
§9. The Hugoniot curve with dissociation and ionization 209
§10. The Hugoniot relations with equilibrium radiation 213

2. *Gases with Coulomb interactions* 215

- §11. Rarefied ionized gases 215
§12. Dense gases. Elements of Fermi–Dirac statistics for an electron gas . . . 218
§13. The Thomas–Fermi model of an atom and highly compressed cold materials 222
§14. Calculation of thermodynamic functions of a hot dense gas by the Thomas–Fermi method 229

IV. Shock tubes

- §1. The use of shock tubes for studying kinetics in chemical physics 233
§2. Principle of operation 234
§3. Elementary shock tube theory 236
§4. Electromagnetic shock tubes 239
§5. Methods of measurement for various quantities 243



III. Θερμοδυναμικές ιδιότητες των αερίων σε υψηλές θερμοκρασίες

1. Αέριο των μη αλληλεπιδρώντων μορίων

§ Ιδανικό αέριο με σταθερές ειδικές θερμότητες και αμετάβλητο αριθμό μορίων

Σε πολλές πραγματικές διαδικασίες, οι μακροσκοπικοί παράμετροι που χαρακτηρίζουν την κατάσταση του αερίου, όπως η πυκνότητα « ρ », η ειδική εσωτερική ενέργεια, ή η θερμοκρασία T , αλλάζουν αργά σε σχέση με τις ταχύτητες των διαδικασιών χαλάρωσης που οδηγούν στην θερμοδυναμική ισορροπία. Υπό τέτοιες συνθήκες, ένα μόριο αερίου είναι, σε οποιαδήποτε στιγμή του χρόνου, σε μια κατάσταση η οποία είναι πολύ κοντινή στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, που αντιστοιχεί στις στιγμιαίες αξίες των μακροσκοπικών παραμέτρων. Εξαιρέσεις είναι οι πολύ γρήγορες διαδικασίες, όπως η ροή των αερίων διαμέσου ενός shock front. Σε αυτήν την ενότητα θα μιλήσουμε μόνο για αέρια σε θερμοδυναμική ισορροπία.

Για να περιγραφεί μία αδιαβατική μεταβολή ενός ρευστού, είναι αναγκαίο να ορίζουμε είτε την εντροπία $S(\rho, p)$ είτε την ειδική εσωτερική ενέργεια $e(\rho, p)$ ως συνάρτηση της πυκνότητας και πίεσης. Στην μη αδιαβατική κατάσταση, η εξίσωση συνήθως περιέχει ρητά την θερμοκρασία (π.χ. όταν μιλάμε για αγωγή ή ακτινοβολία θερμότητας), η οποία πρέπει να συσχετίζεται με την πυκνότητα και πίεση δια μέσου της εξίσωσης της κατάστασης $p = p(\rho, T)$.

Ως γνωστών, όλες οι θερμοδυναμικές ιδιότητες ενός ρευστού μπορούμε να τις αποκομίσουμε από τις γενικευμένες θερμοδυναμικές πιθανότητες που εκφράζονται ως συνάρτηση των κατάλληλων μεταβολών, π.χ. $e(S, \rho)$, $h(S, p)$, $F(T, \rho)$ ή $\Phi(T, p)$, όπου το F είναι η ελεύθερη ενέργεια, h η ενθαλπία, και Φ η δυνατότητα Gibbs. Υπολογίζοντας τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των αερίων, είναι συνήθης να προσδιορίζουμε άμεσα την εσωτερική ενέργεια ως μία συνάρτηση της θερμοκρασίας και πυκνότητας $e(T, \rho)$ ή της θερμοκρασίας και της πίεσης $e(T, p)$. Τότε είναι αναγκαίο να εισάγουμε ανεξάρτητα την εξίσωση κατάστασης, η οποία προέρχεται από την συνάρτηση $e(S, \rho)$, αλλά όχι των συναρτήσεων $e(T, \rho)$ ή $e(T, p)$.

Εμείς θα μιλήσουμε μόνο για τα ιδανικά αέρια (εκτός αν οριστεί διαφορετικά), όπου από τον ορισμό τους , η αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων μπορεί να αγνοηθεί. Σε πολλές περιπτώσεις πρακτικής σημασίας, η προσέγγιση του ιδανικού αερίου είναι αρκετά ακριβής (η μη ιδανική φύση εκδηλώνεται μόνο σε πολύ υψηλές πυκνότητες- αυτό θα συζητηθεί στα §§11-14) . Η εξίσωση της κατάστασης ενός ιδανικού αερίου μπορεί να γραφτεί με μια από τις ισότιμες μορφές

$$p = nkT = N\rho kT = \frac{NkT}{V} = \frac{\mathcal{R}}{\mu_0} \rho T = R\rho T, \quad (3.1)$$

όπου το n είναι ο αριθμός των μορίων ανά μονάδα όγκου, N ο αριθμός των μορίων ανά μονάδα μάζας, \mathcal{R} η παγκόσμια σταθερά των αερίων, R η σταθερά των αερίων ανά μονάδα μάζας, μ_0 η μέση τιμή μοριακού βάρους, και V ο ειδικός όγκος. Ο αριθμός των μορίων ανά μονάδα μάζας N , ή το μέσο μοριακό βάρος μ_0 ίσως να εξαρτώνται στην θερμοκρασία και πυκνότητα ως αποτέλεσμα της διάσπασης, χημικής αντίδρασης ή του ιονισμού.

Η εσωτερική ενέργεια ενός αερίου και επομένως επίσης η ειδική θερμότητα σε σταθερό όγκο, αποτελούνται γενικώς από συνεισφορές οι οποίες αναλογούν σε διαφορετικούς βαθμούς της ελευθερίας του αερίου, για παράδειγμα , μεταφορική κίνηση περιστροφής και δόνηση των μορίων, ή η ηλεκτρονική διέγερση των ατόμων και των μορίων και επίσης έναν αριθμό συνεισφορών οι οποίες αναλογούν στην μοριακή διάσπαση , χημικές αντιδράσεις και ιονισμό. Στην παρακάτω συζήτηση εμείς , για λόγου συντομίας, θα συμπεριλάβουμε τους τελευταίους αναφερόμενους παράγοντες, καθώς και την γενική ιδέα του 'βαθμού ελευθερίας'. Όπως και στην εσωτερική ενέργεια, όλες οι απομένουσες θερμοδυναμικές πιθανότητες και η εντροπία, είναι άθροισμα πάνω από τους ποικίλους βαθμούς ελευθερίας. Κάθε ένας από τους διαφορετικούς βαθμούς ελευθερίας, με την εξαίρεση της μεταφορικής κίνησης των μορίων, παρέχει μια συνεισφορά στις θερμοδυναμικές συναρτήσεις μόνο πάνω από κάποια λίγο πολύ ορισμένη θερμοκρασία. Για τους βαθμούς ελευθερίας που συσχετίζονται με μια αλλαγή στον αριθμό μορίων (διάσπαση, χημικές

αντιδράσεις, ιονισμός) , αυτές οι θερμοκρασίες εξαρτώνται στην πυκνότητα του αερίου.

Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, το άτομο και τα μόρια δεν είναι ούτε ιονισμένα ούτε διεγερμένα και η χημική σύσταση αναλογεί στην πιο ενεργητικά πιθανή κατάσταση (αυτής της κατώτατης ενέργειας)· η θερμική κίνηση περιορίζεται σε μεταφορικές μετατοπίσεις των μορίων. Η ειδική εσωτερική ενέργεια που μετριέται από μηδέν θερμοκρασία δίνεται από $\epsilon_{\text{trans}}=3/2 NkT$, και η ειδική θερμότητα σε σταθερό όγκο είναι $u_{\text{trans}}=3/2Nk$. Για ένα μονοατομικό αέριο, η περιοχή θερμοκρασίας όπου οι θερμοδυναμικές συναρτήσεις προσδιορίζονται από την καθαρή μεταφορική κίνηση των ατόμων, επεκτείνεται σε αρκετά υψηλές τιμές της θερμοκρασίας της τάξης των μερικών και ακόμη δεκάδων χιλιάδων βαθμών· σε ακόμη πιο υψηλές θερμοκρασίες, ο ιονισμός και η ηλεκτρική διέγερση συμβαίνουν.

Σε ένα μοριακό αέριο, οι βαθμοί ελευθερίας λόγου περιστροφικής κίνησης διεγείρονται σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτό συνήθως γίνεται σε θερμοκρασίες μέχρι της τάξεως των 10°K . Οι ενέργειες της περιστροφικής ποσότητας οι οποίες εκφράζονται σε βαθμούς (δηλαδή διεργούνται από τη σταθερά k **Boltzmann**) είναι πολύ μικρές π.χ. 2.1°K για οξυγόνο, 2.9°K για άζωτο και 2.4°K για νιτρικό οξύ. Η μόνη εξαίρεση, το μόριο του υδρογόνου, για το οποίο η ποσότητα είναι ισότιμη με 85.4°K . Ακόμα στους 300°K (θερμοκρασία δωματίου) και ακόμη περισσότερο σε υψηλότερες θερμοκρασίες quantum effecto δεν είναι πολύ σημαντικές. Το περιστροφικό μέρος της ειδικής θερμότητας είναι ισότιμο με την κλασική του αξία. Η ειδική θερμότητα $C_{\text{urot}}=Nk$ για διατομικά και γραμμικά πολυατομικά μόρια. Οι αναλογικές εσωτερικές ενεργειακές συνεισφορές είναι $\epsilon_{\text{rot}}=NkT$ και $3/2 NkT$, αντιστοίχως.

Μοριακές δονήσεις διεγείρονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες της τάξεως των εκατοντάδων και ακόμη χιλιάδων βαθμών· επομένως μια θερμομετρική περιοχή υπάρχει, στην οποία η θερμική κίνηση ενός μοριακού αερίου αποτελείται μόνο από μεταφορική και περιστροφική κίνηση. Η ειδική θερμότητα σε αυτήν την περιοχή είναι σταθερή και για ένα

διατομικό αέριο (π.χ. ο αέρας) είναι ισότιμο στο $C_u = C_{\text{utrans}} + C_{\text{urot}} = 5/2 Nk$. Η ανάλογη εσωτερική ενέργεια $\varepsilon = 5/2 NkT$.

Οι ενέργειες των δονητικών ποσοτήτων που εκφράζονται σε βαθμούς είναι συνήθως της τάξεως των μερικών χιλιάδων βαθμών σε διατομικά μόρια. Για παράδειγμα, $h\nu/k = 2230^\circ\text{K}$ για οξυγόνο, 3340°K για άζωτο, και 2690°K για οξείδιο του αζώτου. Η χαμηλότερη συχνότητα δόνησης για τριατομικά μόρια είναι συνήθως μικρότερη, για παράδειγμα, $h\nu/k = 916^\circ\text{K}$, 1960°K , 2310°K για διοξείδιο του αζώτου. Σε θερμοκρασίες λιγότερες ή της τάξεως των $h\nu/k$ η δονητική συνεισφορά στην ειδική θερμότητα εξαρτάται από την θερμοκρασία και πρέπει να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας κβαντο-μηχανικοί τύποι. Για θερμοκρασίες εκτιμήσιμα μεγαλύτερες από $h\nu/k$, ωστόσο, η δονητική συνεισφορά στην ειδική θερμότητα είναι σταθερή και ισότιμη στην κλασική του αξία και ανά δονητικού βαθμού της ελευθερίας, ένα μη-γραμμικό m -άτομο έχει $3m - 6$ και ένα γραμμικό μόριο έχει $3m - 5$ βαθμοί ελευθερίας. Επομένως, οι θερμοκρασίες εκτιμήσιμα μεγαλύτερες της μέγιστης αξίας του $h\nu/k$, η συνολική κλασική ειδική θερμότητα ανά μόριο $C_u = C_{\text{utrans}} + C_{\text{urot}} + C_{\text{uvib}}$ είναι $C_u = 3/2 Nk + Nk + (3m - 5) Nk = (3m - 5/2) Nk$ για γραμμικά m -ατομικά μόρια, και $C_u = 3/2 Nk + Nk + (3m - 6) Nk = (3m - 2) Nk$ για μη γραμμικά μόρια. Για διατομικά μόρια $C_u = 7/2 Nk$. Η ισεντροπική εξίσωση για ένα ιδανικό αέριο με σταθερές ειδικές θερμότητες και μη-μεταβλητό αριθμό μορίων προσδιορίζεται από την γενικά θερμοδυναμική σχέση

$$T dS = d\varepsilon + p dV = c_v dT + NkT \frac{dV}{V} = 0.$$

Ολοκληρώνοντας έχουμε

$$T \sim V^{-(\gamma-1)} \sim \rho^{\gamma-1}; \quad p \sim V^{-\gamma} \sim \rho^\gamma, \quad (3.2)$$

όπου οι αναλογικοί συντελεστές είναι εξισώσεις της εντροπίας και μόνο. Εδώ $\gamma = c_p + c_u$ είναι η αναλογία ειδικής θερμότητας και $c_p = c_u Nk$ είναι η ειδική θερμότητα σε σταθερή πίεση. Για παράδειγμα, για ένα μονοατομικό αέριο $\gamma = 5/3$, για ένα διατομικό αέριο με δονητικούς βαθμούς ελευθερίας μη-διεγειρμένο $\gamma = 7/5$, ενώ με πλήρους διεγειρμένες δονήσεις $\gamma = 9/7$.

Πρέπει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι δεν υπάρχει μεγάλο φάσμα θερμοκρασίας στο οποίο οι μοριακές δονήσεις είναι πλήρως διεγερμένες, ενώ οι ειδικές θερμότητες και η αναλογία ειδικής θερμότητας παραμένουν σταθερές. Αυτό είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι η μοριακή διάσπαση και οι χημικές αντιδράσεις συχνά αρχίζουν σε θερμοκρασίες για τις οποίες η δονητική συνεισφορά στις ειδικές θερμότητες έχει φτάσει στην κλασική περιορισμένη τιμή.

§2 Υπολογισμός των θερμοδυναμικών συναρτήσεων χρησιμοποιώντας συναρτήσεις διαμερισμού

Η πιο άκαμπτη και σταθερή μέθοδος για να βρεθούν όλες οι θερμοδυναμικές συναρτήσεις είναι η λεγόμενη μέθοδος των συναρτήσεων διαμερισμού. Εν συντομία θα παρουσιάσουμε τα βασικά αυτής της μεθόδου* και θα την χρησιμοποιήσουμε να εξαγάγουμε μια έκφραση για την εντροπία και τον κβαντομηχανικό τύπο για την ενέργεια δόνησης ενός μορίου. Παρακάτω θα εφαρμόσουμε αυτήν την μέθοδο για ένα αέριο στο οποίο ο αριθμός των σωματιδίων είναι μεταβλητός.

Σύμφωνα με την στατιστική μηχανική, η πιθανότητα στη νιοστή δύναμη ενός συστήματος που αποτελείται από N σωματίδια και έχοντας μια ενέργεια E_n είναι ανάλογη στο $\exp(-E_n/kT)$. Το άθροισμα αυτών των πιθανοτήτων για όλες τις πιθανές καταστάσεις του συστήματος προσδιορισμένο ως ενός σταθερού πολλαπλασιαστικού παράγοντα, δίνεται με

$$Q = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}. \quad (3.3)$$

Αυτή η έκφραση ονομάζεται συνάρτηση διαμερισμού του συστήματος.

Για ένα ιδανικό αέριο **Boltzmann** που αποτελείται από διαφορετικών ειδών μορίων, ο αριθμός των οποίων είναι N_A, N_B, \dots , η συνάρτηση διαμερισμού μπορεί γίνει ένα προϊόν από συν-παράγοντες, καθένας αντίστοιχος σε μόρια ενός είδους.

$$Q = \frac{Z_A^{N_A}}{N_A!} \cdot \frac{Z_B^{N_B}}{N_B!} \dots \quad (3.4)$$

Εδώ, Z_A, Z_B, \dots είναι συναρτήσεις διαμερισμού κάθε τύπου για ένα μόριο, και εκφράζονται με εξισώσεις μιας μορφής παρόμοιας με την (3.3).

$$Z = \sum_k e^{-\frac{\epsilon_k}{kT}} \quad (3.5)$$

Εδώ η ϵ_k είναι η ενέργεια του μορίου στην k κατάσταση και το άθροισμα εκτελείται σε όλες τις πιθανές καταστάσεις ενός μορίου. Ο γενικός τύπος για την ελεύθερη ενέργεια είναι :

$$F = -kT \ln Q. \quad (3.6)$$

Εάν αντικαταστήσουμε τους παράγοντες στο (3.4) μέσω του τύπου Stirling $N! \approx (N/e)^N$ και αντικαθιστούμε το αποτέλεσμα στην (3.6), έχουμε την

$$F = -N_A kT \ln \frac{Z_A e}{N_A} - N_B kT \ln \frac{Z_B e}{N_B} - \dots \quad (3.7)$$

Αφού η ελεύθερη ενέργεια είναι μια θερμοδυναμική πιθανότητα ως αναφορά τις μεταβλητές, θερμοκρασία και πυκνότητα (ή όγκο) μπορούμε να εξαγάγουμε όλες τις θερμοδυναμικές ιδιότητες από (3.7), εάν οι συναρτήσεις διαμερισμού των μορίων είναι γνωστές ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T και του όγκου V .

Η γενική θερμοδυναμική εξίσωση προσδιορίζει την εντροπία, εσωτερική ενέργεια και την πίεση,

αντιστοίχως, ως :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad (3.8)$$

$$\varepsilon = F + TS = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T}\right)_{V,N}^*, \quad (3.9)$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}. \quad (3.10)$$

Μη υπολογίζοντας όποιες αλληλοεπιδράσεις μεταξύ ηλεκτρονικών, δονητικών, και περιστροφικών καταστάσεων και θεωρώντας το μόριο ως σταθερό περιστροφέα και τις δονήσεις αρμονικές, η ενέργεια ενός μορίου μπορεί να εκφρασθεί ως άθροισμα των συνεισφορών ενέργειας των διαφόρων βαθμών ελευθερίας. Σε αυτήν την περίπτωση, όπως φαίνεται από την (3.5) η συνάρτηση διαμερισμού ενός μορίου μπορεί επίσης να πάρει την μορφή

$$Z = Z_{\text{trans}} \cdot Z_{\text{rot}} \cdot Z_{\text{vib}} \cdot Z_{\text{el}}. \quad (3.11)$$

Παρουσιάζουμε μερικούς τύπους των συναρτήσεων διαμερισμού χωρίς απόδειξη. Αυτή η μεταγραφική συνάρτηση διαμερισμού για κάθε σωματίδιο είναι

$$Z_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi M k T}{h^2}\right)^{3/2} V, \quad (3.12)$$

όπου M είναι η μάζα του σωματιδίου και V είναι ο όγκος που καταλαμβάνεται από το αέριο. (εάν το N θεωρηθεί ως ο αριθμός σωματιδίων, ανά μονάδα μάζας, τότε V είναι ο ειδικός όγκος).

Η περιστροφική συνάρτηση διαμερισμού (για θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες από την ενέργεια ενός περιστροφικού κβαντικού διαιρούμενο με k) είναι

$$Z_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2 \sigma} \quad (3.13)$$

για ένα διατομικό ή γραμμικό πολυατομικό μόριο και

$$Z_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{2\pi I k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.14)$$

για ένα μη γραμμικό πολυατομικό μόριο. Εδώ το I αντιπροσωπεύει την ροπή ενός γραμμικού μορίου στο (3.13) και στο (3.14) δείχνει την γεωμετρική μέση τιμή των τριών ροπών αδράνειας για ένα μη γραμμικό πολυατομικό μόριο $I = (I_1 I_2 I_3)^{1/3}$: σ είναι ο λεγόμενος συμμετρικός παράγοντας ίσος με 1 συν τον αριθμό των μετατοπίσεων των πανομοιότυπων ατόμων ενός μορίου, όπου οι μετατοπίσεις είναι ισοδύναμες στην περιστροφή ενός μορίου γενικώς.

Η κβαντομηχανική έκφραση για την μερική συνάρτηση για έναν αρμονικό ταλαντωτή που δονείται με συχνότητα ν είναι

$$Z_{\text{vib}} = (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}. \quad (3.15)$$

Η δονητική ενέργεια σε αυτήν την εξίσωση μετρείται σε σχέση με το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο *κβαντικό* (ή *αλλιώς ποσοστό ενέργειας*). Υποτίθεται ότι η ενέργεια στο σημείο μηδέν για δονήσεις $h\nu/2$ περιλαμβάνεται στην ενέργεια της θεμελιώδης κατάστασης του μορίου. Εάν το μόριο έχει μερικούς βαθμούς ελευθερίας δόνησης, τότε η συνολική συνάρτηση διαμερισμού δόνησης αντιπροσωπεύεται ως προϊόν των παραγόντων που αντιστοιχούν σε όλους κανονικούς τρόπους.

Τελικά, η ηλεκτρονική συνάρτηση διαμερισμού διατηρεί την αρχική της μορφή

$$Z_{\text{el}} = \sum_n e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}}, \quad (3.16)$$

όπου η ϵ_n είναι η ενέργεια της νιοστής κβαντικής κατάστασης του ατόμου ή του μορίου. Εάν τα επίπεδα ενέργειας είναι υποβιβασμένα, τότε κάθε συνεισφορά εισέρχεται στην συνάρτηση διαμερισμού ως ένα ανεξάρτητο συστατικό, έτσι ώστε ο αριθμός των πανομοιότυπων συστατικών για κάθε επίπεδο είναι ίσος με το στατικό βάρος του επιπέδου.

Οι διάφορες ατομικές και μοριακές σταθερές που απαιτούνται για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των αερίων αποκτούνται συνήθως από σπεκτροσκοπικά δεδομένα. Η περιστροφική και δονητική ενέργεια διαφόρων μορίων έχει συζητηθεί σε προηγούμενο τμήμα. Ενέργειες των πρώτων διεγερμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων των ατόμων και μορίων ϵ_1 είναι συνήθως της τάξεως των μερικών eV , με ϵ_1/k της τάξεως των δεκάδων χιλιάδων βαθμών. Για παράδειγμα,

για τον όρο 1D για άτομα O $\epsilon_1=1.96 eV$, $\epsilon_1/k= 22,800^\circ K$, ενώ για τον όρο $^2D^0$ για N , $\epsilon_1=2.37 eV$, $\epsilon_1/k=27,500^\circ K$. Στην περίπτωση των μορίων έχουμε για τον όρο $A^3\Sigma^+_u$ για N_2 , $\epsilon_1=6.1 eV$, $\epsilon_1/k=71,000^\circ K$, ενώ για τον όρο $A^2\Sigma^+$ για NO , $\epsilon_1=5.29 eV$, $\epsilon_1/k=61,400^\circ K$. Υπάρχουν, ωστόσο, κάποιες εξαιρέσεις. Για παράδειγμα, το πρώτο επίπεδο διέγερσης για ένα μόριο O_2 βρίσκεται αρκετά χαμηλά, έτσι ώστε για τον όρο $^1\Delta_g$ $\epsilon_1=0.98 eV$, $\epsilon_1/k=11,300^\circ K$, ενώ για τον όρο $^1\Sigma^+_g$, $\epsilon_2=1.62 eV$, $\epsilon_2/k=18,800^\circ K$.

Για θερμοκρασίες που δεν είναι πολύ υψηλές, όπου $T \ll \epsilon_1/k$, η ηλεκτρονική συνάρτηση διαμερισμού μειώνει ουσιαστικά τις συνεισφορές που αναλογούν στην θεμελιώδη κατάσταση του ηλεκτρονίου. Εάν το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των λεπτομερών δομικών επιπέδων της θεμελιώδης κατάστασης είναι εκτιμήσιμα μικρότερο από kT , τότε οι ανάλογες συνεισφορές του Z_{el} μπορούν να υπολογιστούν ως περίπου πανομοιότυπες. Μετρώντας την ενέργεια ϵ_n από τη θεμελιώδη κατάσταση ($\epsilon_0=0$), μπορούμε να βάλουμε το Z_{el} ίσο με το στατιστικό βάρος της θεμελιώδης κατάστασης g_0 (π.χ. για άτομα οξυγόνου, ο όρος 3P έχει $g_0=9$, ενώ για $N(^4S)$ $g_0=4$ · για μόρια $:O_2(^3\Sigma)$ $g_0=3$ · $N_2(^1\Sigma)$ $g_0=1$ · $NO(^2\Pi)$ $g_0=4$). Ο υπολογισμός του Z_{el} σε ψηλές θερμοκρασίες θα εξεταστεί στην §6.

Αφού η συνάρτηση διαμερισμού Z ενός μορίου είναι ίση στο προϊόν των ξεχωριστών παραγόντων που αναλογούν σε διαφορετικούς βαθμούς ελευθερίας, η ελεύθερη ενέργεια και οι άλλες θερμοδυναμικές συναρτήσεις ενός αερίου εκφράζονται με όρους των συναρτήσεων διαμερισμών των αντιστοίχων συνεισφορών. Αντικαθιστώντας τις εκφράσεις για τους παράγοντες του Z στην (3.7), παίρνουμε μια ακριβή έκφραση για την ελεύθερη ενέργεια σε όρους θερμοκρασίας και πυκνότητας. Η εξάρτηση πυκνότητας προκύπτει διότι η μεταγραφική συνάρτηση διαμερισμού Z_{trans} περιέχει τον όγκο V . Οι ποσότητες N_A/V , N_B/V , που εμφανίζονται σε λογαριθμική κλίμακα στην (3.7), αναλογούν στον αριθμό μορίων ανά μονάδα όγκου n_A, n_B, \dots , που έχουν εκφραστεί για την πυκνότητα του αερίου και τα κλάσματα των διάφορων ειδών μορίων που υπάρχουν (τα οποία στην προκειμένη περίπτωση είναι αμετάβλητα).

Η συνάρτηση διαμερισμού για ένα μονοατομικό αέριο αποτελείται από μεταγραφικές και ηλεκτρονικές συνεισφορές μόνο. Αντικαθιστώντας αυτές τις συνεισφορές στην (3.7) βρίσκουμε για την ελεύθερη ενέργεια του N πανομοιότυπα άτομα (υποθέτουμε ότι $Z_{\text{el}} = g_0$)

$$F = -NkT \ln \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{eV g_0}{N}. \quad (3.17)$$

Η ειδική εντροπία για ένα μονοατομικό αέριο που δεν είναι ιονισμένο και ηλεκτρικά διεγερμένο δίνεται από (3.8) ως

$$S = Nk \ln \frac{e^{5/2} g_0}{n} \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (3.18)$$

Η ενέργεια και η πίεση δίνονται από τις γνωστές εκφράσεις $\epsilon = 3/2 NkT$, $p = nkT$. Προχωρώντας με παρόμοιο τρόπο μπορούμε εύκολα να έχουμε τις περιστροφικές και δονητικές συνεισφορές των θερμοδυναμικών συναρτήσεων. Η εσωτερική περιστροφική ενέργεια είναι ουσιαστικά αυτή που δίνεται από τις εξισώσεις που παρουσιάζονται στην § 1, ενώ η

εσωτερική περιστροφική ενέργεια εκφράζεται από την συνάρτηση Planck. Η ενέργεια για N πανομοιότυπους ταλαντώτες (διατομικά μόρια) είναι

$$\varepsilon_{\text{vib}} = N \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (3.19)$$

Στο όριο $kT \gg h\nu$, η ενέργεια πλησιάζει την κλασική της τιμή $\varepsilon_{\text{vib}} = NkT$ και η ειδική θερμότητα $C_{\text{uvib}} = \partial \varepsilon_{\text{vib}} / \partial T \rightarrow Nk$. Στην πραγματικότητα, και η ενέργεια και η ειδική θερμότητα είναι ήδη κοντά στις οριακές τους τιμές όταν $kT \approx h\nu$. Για παράδειγμα, όταν $kT/h\nu = 0.5$ βρίσκουμε $C_{\text{u}}/Nk = 0.724$, όταν $kT/h\nu = 1$ βρίσκουμε $C_{\text{u}}/Nk = 0.928$, ενώ $kT/h\nu = 2$ βρίσκουμε $C_{\text{u}}/Nk = 0.979$. Οι βαθμοί ελευθερίας λόγω περιστροφής και δόνησης του μορίου δεν επηρεάζουν την πίεση. Επίσημα αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι οι ανάλογες συναρτήσεις διαμερισμού, εσωτερικές ενέργειες και οι ειδικές θερμότητες είναι ανεξάρτητες του όγκου. Η πίεση ενός τέλει αερίου αποδίδεται αποκλειστικά στην μεταγραφική κίνηση των μορίων.

Σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξεως των μερικών χιλιάδων βαθμών, όταν τα πλάτη των ταλαντώσεων των μερικών δονήσεων γίνονται εκτιμήσιμα σε σύγκριση με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων, οι δονήσεις γίνονται μη-αρμονικές και εμφανίζονται εξισώνοντας τους βαθμούς ελευθερίας περιστροφής και ταλάντωσης. Η μη αρμονία έχει σαν αποτέλεσμα μια μικρή μείωση στη δονητική συνεισφορά στην ειδική θερμότητα. Οι αντίστοιχες διορθώσεις για αυτό το γεγονός είναι σε πρώτη προσέγγιση, ανάλογες της θερμοκρασίας. Αυτές οι διορθώσεις δεν είναι συνήθως πολύ μεγάλες. Για τον υπολογισμό αυτών των διορθώσεων βλέπετε (2), για παράδειγμα.

§3. Διάσπαση/διάσταση των διατομικών μορίων

Σε θερμοκρασίες της τάξεως των μερικών χιλιάδων βαθμών τα διατομικά μόρια συνήθως διασπώνται σε άτομα. Τα πολυατομικά μόρια στα οποία οι δεσμοί είναι πιο αδύναμοι, αρχίζουν να διασπώνται σε ακόμη χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η διάσπαση ενός μορίου απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας και επομένως αυτή η διαδικασία έχει εκτιμήσιμη επίδραση στις θερμοδυναμικές ιδιότητες των αερίων.

Ας πάρουμε την απλούστερη αλλά συγχρόνως την πρακτικά σημαντική περίπτωση ενός διατομικού αερίου που αποτελείται από το ίδιο είδος μορίων A_2 , αποτελούμενο από όμοια άτομα A .

Ας υποθέσουμε ότι η θερμοκρασία T και η πυκνότητα του αερίου ρ ένα κλάσμα α του αρχικού αριθμού μορίων που διασπάται σε άτομα ακολουθώντας την αντίδραση $A_2 \rightarrow 2A$. Εάν N είναι ο αρχικός αριθμός των μορίων ανά μονάδα μάζας, τότε θα υπάρχουν $N \cdot 2\alpha$ άτομα και $N(1-\alpha)$ μόρια ανά μονάδα μάζας του αερίου. Ο συνολικός αριθμός σωματιδίων είναι $N(1+\alpha)$, έτσι η πίεση του αερίου είναι

$$p = N(1 + \alpha)\rho kT. \quad (3.20)$$

Για πλήρη διάσπαση ($\alpha=1$) η πίεση είναι διπλάσια της πίεσης στις ίδιες συνθήκες T και ρ που θα ήταν εάν το αέριο ήταν αδιάστατο.

Για μικρό βαθμό διάσπασης ($\alpha \ll 1$) η αλλαγή της πίεσης είναι μικρή, αν και η αλλαγή στην εσωτερική ενέργεια και στην ειδική θερμότητα του αερίου μπορεί να είναι εκτιμήσιμη.

Έστω ϵ_{A_2} είναι η ενέργεια ενός απλού μορίου σε θερμοκρασία T , και ϵ_A είναι η ενέργεια ενός απλού ατόμου. Ας συμβολίσουμε την ενέργεια διάσπασης ενός μη διεγερμένου μορίου με U (χωρίς περιστροφή και δονητική διέγερση σε $T=0$). Η ενέργεια U αντιπροσωπεύει την ενέργεια σύνδεσης ή διάσπασης ενός μορίου π.χ. για το O_2 η ενέργεια $U=5.11$ $ev=118kcal/mole^*$, και $U/k= 59,000^\circ K$ για N_2 η ενέργεια $U=9.74$ $ev=225kcal/mole$, και $U/k=113,000^\circ K$ για NO η ενέργεια $U=6.5$ $ev=150$ $kcal/mole$, και $U/k=75,000^\circ K$. Η ειδική εσωτερική ενέργεια του αερίου με αναφορά στην κατάσταση του μορίου στους μηδέν βαθμούς είναι

$$\epsilon = N\epsilon_{A_2}(1 - \alpha) + N\epsilon_A 2\alpha + NU\alpha. \quad (3.21)$$

Η διάσπαση συνήθως αρχίζει σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από U/k , όσο χαμηλώνει η θερμοκρασία τόσο σπανίζει η αέρεως κατάσταση. Σε σταθερή πυκνότητα του αέρα ($n=2.67 \cdot 10^{19}$ $\mu\text{όριο}/\text{cm}^3$) η διάσπαση του αέρα εμφανίζεται σε $kT/U \sim 1/20$. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στο υψηλό στατιστικό βάρος της κατάστασης στο οποίο το μόριο διασπάται σε άτομα.

Πράγματι,, για $kT \ll U$ τα μόρια διασπώνται με σύγκρουση με σωματίδια υψηλής ενέργειας που αναλογούν στην ουρά της ενεργειακής κατανομής Boltzmann. Με απουσία ιονισμού και ηλεκτρονικής διέγερσης $\epsilon_A = 3/2kT$. Εάν kT είναι μεγαλύτερο από την ενέργεια $h\nu$, η δονητική ενέργεια ενός μορίου σύμφωνα με την 3.19 είναι περίπου ίση με kT , και $\epsilon_{A2} \approx 7/2 kT$. Η ενέργεια του αερίου που διασπάστηκε (3.21) αρκετά υπερβαίνει την ενέργεια χωρίς διάσπαση $\epsilon = N\epsilon_{A2}$, ακόμη και για μικρούς βαθμούς διάσπασης ($\alpha \sim 0.1$ και μικρότερο) εξαιτίας της σημασίας του τελευταίου όρου που αναλογεί στην ενέργεια διάσπασης. Ανάλογα, η θερμότητα $c_u = (\partial \epsilon / \partial T)_V$ του αερίου που διασπάστηκε, επίσης αυξάνεται αρκετά. Πρέπει να σημειώσουμε ότι οι (3.20) και (3.21) ισχύουν υπό τις συνθήκες της μη ισορροπημένης διάσπασης, όπου ο βαθμός διάσπασης διαφέρει από την τιμή ισορροπίας που αναλογεί στην « θερμοκρασία» και πυκνότητα του αερίου.

Με την λέξη « θερμοκρασία» καταλαβαίνουμε ότι εδώ η θερμοκρασία αναλογεί στους βαθμούς ελευθερίας μεταφοράς και περιστροφής των σωματιδίων, τα οποία είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία.

Ο βαθμός ισορροπίας της διάσπασης προσδιορίζεται από την θερμοκρασία και την πυκνότητα (πίεση) του αερίου. Η σχέση μεταξύ βαθμού διάσπασης και θερμοκρασίας και πυκνότητας μπορούν να υπολογιστούν από την γενική έκφραση (3.7) για την ελεύθερη ενέργεια ενός αερίου που αποτελείται από διαφορετικά είδη σωματιδίων. Χρησιμοποιούμε το ότι η κατάσταση ισορροπίας ενός μείγματος το οποίο υφίσταται χημική μεταμόρφωση, που είναι και η διάσπαση μια ιδιαίτερη περίπτωση, αναλογεί στο ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας.

Ας υποθέσουμε την ελεύθερη ενέργεια F σαν συνάρτηση του αριθμού σωματιδίων N_{A_2} και N_A σε δεδομένη θερμοκρασία και όγκο, με αρχικό αριθμό μορίων $N_{A_2}^0$,

$$F = -N_{A_2}kT \ln \frac{Z_{A_2}e}{N_{A_2}} - N_AkT \ln \frac{Z_Ae}{N_A}.$$

Το διαφορικό δF δίνεται από

$$\delta F = -\delta N_{A_2} \left(kT \ln \frac{Z_{A_2}e}{N_{A_2}} - kT \right) - \delta N_A \left(kT \ln \frac{Z_Ae}{N_A} - kT \right)^\dagger.$$

Θέτοντας δF ίσο με το μηδέν (ανάλογα με το ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας) με την κατάσταση διατήρησης του αριθμού ατόμων, παίρνουμε την

$$\frac{N_A^2}{N_{A_2}} = \frac{Z_A^2}{Z_{A_2}}. \quad (3.22)$$

Αφού οι συναρτήσεις διαμερισμού Z_A και Z_{A_2} είναι ανάλογες με τον όγκο, επιπρόσθετα το ότι είναι οι συναρτήσεις θερμοκρασίας, μπορούμε να αντικαταστήσουμε (3.22) με

$$\frac{n_A^2}{n_{A_2}} = f(T), \quad (3.23)$$

ή για τις μερικές πιέσεις $p_i = n_i kT$

$$\frac{p_A^2}{p_{A_2}} = f(T) \cdot kT = K_p(T). \quad (3.24)$$

Η εξίσωση (3.22), (3.23) ή (3.24) αντιπροσωπεύει μια ιδιαίτερη περίπτωση του λεγόμενου νόμου δράσεως των μαζών και η ποσότητα $K_p(T)$ ονομάζεται σταθερά διάσπασης ισορροπίας. Αυτή η σταθερά εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία και την σταθερότητα των μορίων. Θα υποθέσουμε, για απλότητα, ότι οι μοριακές δονήσεις είναι πλήρως διεγερμένες, έτσι ώστε $Z_{\text{vib}} \approx kT/h\nu$ (βλέπετε (3.15)), και ότι οι ηλεκτρονικές συναρτήσεις διαμερισμού περιέχουν μόνο τους όρους που αναλογούν στην θεμελιώδη μοριακή και ατομική κατάσταση. Αντικαθιστώντας τις εκφράσεις για τις συναρτήσεις διαμερισμού των μορίων A_2 και τα άτομα A στην (3.22) παίρνουμε

$$\frac{p_A^2}{p_{A_2}} = K_p(T) = \frac{M_A^{3/2} \nu (kT)^{1/2}}{4\pi^{1/2} I_{A_2}} \frac{g_{0A}^2}{g_{0A_2}} e^{-U/kT}. \quad (3.25)$$

Οι τελευταίοι δύο παράγοντες στην (3.25) προέρχονται από το πηλίκο των ηλεκτρονικών συναρτήσεων διαμερισμού

$$\frac{Z_{\text{el } A}^2}{Z_{\text{el } A_2}} \approx \frac{g_{0A}^2}{g_{0A_2}} e^{-(2\varepsilon_{0A} - \varepsilon_{0A_2})/kT} = \frac{g_{0A}^2}{g_{0A_2}} e^{-U/kT}.$$

Εδώ η διαφορά μεταξύ ενεργειών μηδενικών σημείων $2\varepsilon_{0A} - \varepsilon_{0A_2}$ είναι, εξ ορισμού, ίση προς την ενέργεια διάσπασης U .

Εκφράζοντας τις μερικές πιέσεις στην (3.25) με όρους του βαθμού διάσπασης

$$\alpha = \frac{N_{A_2}^0 - N_{A_2}}{N_{A_2}^0} = \frac{N_A}{2N_{A_2}^0},$$

παίρνουμε

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{1}{4n_{A_2}^0} \frac{K_p(T)}{kT} = \frac{M_A^{3/2} \nu}{16\pi^{1/2} I_{A_2} (kT)^{1/2}} \frac{g_{0A}^2}{g_{0A_2}} \frac{1}{n_{A_2}^0} e^{-U/kT}, \quad (3.26)$$

όπου $n_{A_2}^0 = \rho/M_{A_2}$ είναι ο αρχικός αριθμός μορίων ανά μονάδα όγκου.

Για μικρό βαθμό διάσπασης $\alpha \ll 1$ (όταν $U/kT \gg 1$), η (3.26) δείχνει ότι $\alpha \sim \rho^{-1/2} e^{-U/2kT}$. Επομένως, το α αυξάνεται απότομα με την θερμοκρασία και αργά με την μείωση της πυκνότητας του αερίου. Η έντονη εξάρτηση του βαθμού διάσπασης από την θερμοκρασία επιφέρει μια γρήγορη αύξηση της ειδικής θερμότητας. Σε υψηλές θερμοκρασίες όπου τα περισσότερα από τα μόρια είναι διασπασμένα, $\alpha \approx 1$ και η συγκέντρωση των μορίων είναι ανάλογη της πυκνότητας, $1 - \alpha \sim \rho e^{U/kT}$. Αφού σε αυτή την κατάσταση U/kT δεν είναι μεγάλος ο αριθμός ή η αλλαγή της συγκέντρωσης με την θερμοκρασία είναι πολύ πιο αργή.

Θα φαινόταν 'ότι σε υψηλές θερμοκρασίες όπου η διάσπαση είναι πλήρης, η ειδική θερμότητα των αερίων θα έπρεπε να μειωθεί και να γίνει ίση με $3/2 kT$ ανά άτομο,

ή $3k$ ανά αρχικό μόριο. Η ειδική θερμότητα θα έπρεπε να γίνει ακόμα μικρότερη από ότι ήταν πριν τη διάσπαση ($7/2 kT$ ανά μόριο). Αυτή η κατάσταση δεν συμβαίνει συνήθως, αφού, μετά την ολοκλήρωση της διάσπασης (και μερικές φορές πριν) η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει τον ιονισμό των ατόμων (και μορίων). Η συνεισφορά του ιονισμού στην ειδική θερμότητα είναι υπολογίσιμη.

Η εξάρτηση του βαθμού διάσπασης από την θερμότητα και την πυκνότητα ενός αερίου και η επίδραση της διάσπασης στις θερμοδυναμικές ιδιότητες του φαίνονται στους πίνακες 3.1 και 3.2, που βασίζονται στα δεδομένα για αέρα (79% N_2 + 21% O_2) παρμένα από [3]*. Ο σχηματισμός του οξειδίου του αζώτου $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$ στον αέρα δεν επηρεάζει πολύ ούτε τη διάσπαση των μορίων του N_2 και O_2 ούτε τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του αέρα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1 Σύσταση ισορροπίας του διασπασμένου και ελαφρώς
ιονισμένου αέρα

Σταθερή πυκνότητα $\rho_0=1.29 \cdot 10^{-3} \text{g/cm}^3$

$T^\circ\text{K}$	N_2	N	O_2	O	NO	N^+	O^+	NO^+
2000	0.788	—	0.205	—†	0.007	—	—	—
4000	0.749	0.0004	0.100	0.134	0.084	—	—	—
6000	0.744	0.044	0.006	0.356	0.050	—	—	—
8000	0.571	0.416	0.007	0.393	0.024	—	—	—
10,000	0.222	1.124	—	0.407	0.009	0.0034	—	0.0015
12,000	0.050	1.458	—	0.411	0.003	0.020	0.0034	0.001
15,000	0.006	—	—	—	—	0.096	0.015	—

Density $\rho = 10^{-2} \rho_0$								
$T^\circ\text{K}$	N_2	N	O_2	O	NO	N^+	O^+	NO^+
2000	0.788	—	0.205†	0.002	0.007	—	—	—
4000	0.777	0.004	0.008	0.378	0.024	—	—	—
6000	0.592	0.394	—	0.413	0.005	—	—	—
8000	0.068	1.440	—	0.416	0.001	0.004	0.001	0.0001
10,000	0.004	1.528	—	0.410	—	0.046	0.008	0.0002
12,000	—	1.380	—	0.384	—	0.202	0.034	—
15,000	—	0.858	—	0.282	—	0.724	0.136	—

Συγκεντρώσεις όλων των σωματιδίων c_i ορίζονται ως την αναλογία των αριθμών των σωματιδίων των δεδομένων ειδών των αρχικών αριθμών μορίων. Σε θερμοκρασία δωματίου $c_{\text{N}_2}=0.791$, $c_{\text{O}_2}=0.209$. Τα δεδομένα για το αργό δεν φαίνονται, αφού η επίδραση είναι μικρή.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2

Θερμοδυναμικές ιδιότητες του αέρα

Standard density $\rho_0 = 1.29 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$					Density $\rho = 10^{-2} \rho_0$			
$T^\circ\text{K}$	$\varepsilon,$ ev/molecule	$p,$ atm	γ	$\frac{7}{2}kT,$ ev/molecule	$T^\circ\text{K}$	$\varepsilon,$ ev/molecule	$p,$ atm	γ
2000	0.515	7.42	1.335	0.604	2000	0.520	0.074	1.330
4000	1.52	15.8	1.240	1.21	4000	2.09	0.177	1.195
8000	5.38	41.7	1.180	2.42	8000	10.6	0.575	1.125
12,000	12.7	88	1.160	3.92	12,000	16.6	0.994	1.140
20,000	24	183	1.175	6.04	20,000	45.3	2.8	1.145
50,000	95	870	1.215	15.1	50,000	158	11.6	1.170
100,000	276	2690	1.225	30.2	100,000	499	37.3	1.175
250,000	922	10,870	1.275	75.4	250,000	1080	125	1.270
500,000	1450	23,150	1.370	151	500,000	3310	412	1.290

Οι εσωτερικές ενέργειες δίδονται σε εν ανά αρχικό μόριο για τον αέρα 1 εν/ μόριο = 0.8 kcal/g. Ο συντελεστής αδιαβατικής μεταβολής γ ορίζεται ως $\gamma=1+\rho p\varepsilon$. Η τελευταία στήλη δίνει για σύγκριση τις τιμές ενέργειας $\varepsilon=7/2kT$ σε εν/ μόριο για αέρα απουσιάζοντας είτε η διάσπαση είτε ο ιονισμός, αλλά με τη κλασική διέγερση των μοριακών δονήσεων.

Τα τελευταία βασικά προσδιορίζονται από την διάσπαση N_2 και O_2 , έτσι ώστε οι επιδράσεις της διάσπασης και όλων των άλλων συναρτησιακών εξαρτήσεων φαίνονται στον πίνακα 3.2. Για σύγκριση ο πίνακας παρουσιάζει τις τιμές ενέργειας που αναλογούν στις δεδομένες θερμοκρασίες, υποθέτοντας ότι δεν υπάρχει διάσπαση. Αφού ο ιονισμός αρχίζει πριν ολοκληρωθεί η διάσπαση του αζώτου, ο πίνακας παρουσιάζει επίσης τις συγκεντρώσεις των ιόντων.

Πρέπει να σημειωθεί για πιο ακριβή υπολογισμό για τη διάσπαση και τις θερμοδυναμικές συναρτήσεις, στη θέση των απλών εξισώσεων του τύπου

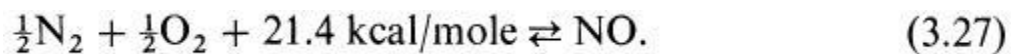
(3.26), πρέπει κανείς να χρησιμοποιήσει πιο ακριβής σχέσεις που λαμβάνουν υπόψη τις διεγέρσεις των πιο υψηλών ηλεκτρονικών καταστάσεων, μη αρμονικών ταλαντώσεων κ.τ.λ. Σε αυτήν την περίπτωση οι ακριβείς εκφράσεις (3.22) χρησιμοποιούνται ως αρχικό σημείο και οι μερικές συναρτήσεις υπολογίζονται με βάση σπεκτροσκοπικά δεδομένα για άτομα και μόρια. Μια περιγραφή των μεθόδων που χρησιμοποιούνται σε τέτοιους υπολογισμούς μπορούμε να βρούμε στην [5].

Χημικές αντιδράσεις

Η χημική σύνθεση ενός μείγματος αερίων υπό κανονικές συνθήκες δηλαδή σε θερμοκρασία δωματίου, συχνά διαφέρει από τη θερμοδυναμική ισορροπία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ακόμη και οι εξώθερμες αντιδράσεις, όπου γίνεται η μετάβαση του φυσικού αερίου σε μια ενεργειακά προτιμώμενη κατάσταση, απαιτούν γενικά μία ενέργεια ενεργοποίησης E . Το ποσοστό της χημικής αντίδρασης, ανάλογα με τον παράγοντα **Boltzmann** $e^{-E/kT}$ είναι πολύ αργό σε χαμηλές θερμοκρασίες και μεγάλες ενέργειες ενεργοποίησης, με $E/kT \gg 1$, έτσι ώστε για όλους τους πρακτικούς σκοπούς η αντίδραση δεν προχωρεί. Το σύστημα του μείγματος των αερίων είναι σε μια ισορροπία, αλλά όχι σε μια θερμοδυναμική ισορροπία. Αυτή η κατάσταση χαρακτηρίζεται με τον όρο μετασταθής ισορροπία*. Χαρακτηριστικό παράδειγμα παρέχεται από ένα μείγμα υδρογόνου- οξυγόνου με μία σύνθεση $H_2 + \frac{1}{2}O_2$, η οποία σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας σε χαμηλές θερμοκρασίες, θα μετατραπεί εντελώς σε νερό H_2O (η θερμότητα της αντίδρασης είναι 57.1 kcal/mole). Ωστόσο, σε κανονικές θερμοκρασίες και χωρίς την επιρροή εξωτερικών παραγόντων, αυτή η μη αναστρέψιμη αντίδραση δεν λαμβάνει χώρα και το μείγμα παραμένει σε κατάσταση μετασταθούς ισορροπίας.

Σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξεως των αρκετών χιλιάδων βαθμών (και χαμηλότερες θερμοκρασίες για κάποιες αντιδράσεις) οι τιμές της χημικής αντίδρασης είναι πολύ υψηλές και η χημική ισορροπία επικρατεί στο μείγμα αερίου. Η παρουσία των αναστρέψιμων αντιδράσεων (δηλαδή, οι

αντιδράσεις που μπορούν να προχωρήσουν σε οποιαδήποτε κατεύθυνση ανάλογα με τις συνθήκες για την χημική ισορροπία σε μια δεδομένη θερμοκρασία και πυκνότητα) επηρεάζουν τόσο τη χημική σύνθεση όσο και τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των αερίων. Ως ένα παράδειγμα μπορούμε να πάρουμε τον ατμοσφαιρικό αέρα όπου σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξεως των αρκετών χιλιάδων βαθμών, η οξειδωση ενός μέρους του αζώτου γίνεται για να σχηματιστεί το μονοξείδιο του αζώτου ακολουθώντας την αντίδραση



Η οξειδωση του αζώτου απαιτεί μιας υψηλής ενέργειας ενεργοποίηση ,έτσι ώστε για όλους τους πρακτικούς λόγους δεν θα προχωρήσει σε θερμοκρασίες κάτω από περίπου 1500°K (ένα πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα που απαιτείται για την επίτευξη ισορροπίας). Ωστόσο, σε θερμοκρασίες της τάξεως των 3000°K και πάνω η ισορροπία έχει αποκατασταθεί πολύ γρήγορα (σε κανονική ατμοσφαιρική πυκνότητα σε 10-4 δευτερόλεπτα ή λιγότερο) και μπορούμε να αναφερθούμε στη σύνθεση του αέρα στην οποία ο σχηματισμός μονοξειδίου του αζώτου λαμβάνεται υπόψη. †

Ας εξετάσουμε τη χημική ισορροπία και την επίδρασή της στις θερμοδυναμικές ιδιότητες ενός μείγματος αερίου. Ως παράδειγμα, παίρνουμε μία αντίδραση αντιπροσωπευτικού τύπου, αυτό της οξειδωσης του αζώτου,



Υποθέτουμε για πιο απλά ότι ο βαθμός του διαχωρισμού των μορίων είναι μικρός. Αυτή η υπόθεση είναι έγκυρη και σε μέτριες θερμοκρασίες, για παράδειγμα στον αέρα

**σημείωση συντάκτη . Ονομάζεται «υπό όρους» ισορροπία από τους συγγραφείς.*

†Οι τιμές αντίδρασης για την οξείδωση του αζώτου θα συζητηθούν στο κεφάλαιο VI, §8, και η κινητική αντίδραση σε ένα κρουστικό κύμα θα συζητηθεί στο κεφάλαιο VIII, §5.

σε $T \sim 2000^\circ - 3000^\circ K$ ο βαθμός του διαχωρισμού των N_2 και O_2 μορίων είναι πολύ μικρός, αλλά η συγκέντρωση ισορροπίας του μονοξειδίου του αζώτου είναι αξιόλογη. Ας πάρουμε μία μονάδα μάζας του αρχικού μείγματος που περιέχει $N_{O_{A_2}}$ και $N_{O_{B_2}}$ μόρια του A_2 και B_2 : οι συγκεντρώσεις είναι $m_{O_{A_2}} = N_{O_{A_2}}/N$ και $m_{O_{B_2}} = N_{O_{B_2}}/N$, όπου $N = N_{O_{A_2}} + N_{O_{B_2}}$ είναι ο συνολικός αριθμός των μορίων ανά μονάδα μάζας του αρχικού φυσικού αερίου. Ο αριθμός ισορροπίας των μορίων κάθε είδους ανά μονάδα μάζας σε θερμοκρασία T και πυκνότητα φυσικού αερίου ρ δηλώνονται ως N_{A_2}, N_{B_2}, N_{AB} , και οι συγκεντρώσεις τους $m_i = N_i/N$ δίνονται από m_{A_2}, m_{B_2}, m_{AB} . Ο αριθμός των μορίων και των συγκεντρώσεων συνδέεται με την προϋπόθεση της διατήρησης του αριθμού των ατόμων

$$N_{A_2} + \frac{1}{2}N_{AB} = N_{A_2}^0, \quad N_{B_2} + \frac{1}{2}N_{AB} = N_{B_2}^0, \quad (3.29)$$

$$m_{A_2} + \frac{1}{2}m_{AB} = m_{A_2}^0, \quad m_{B_2} + \frac{1}{2}m_{AB} = m_{B_2}^0. \quad (3.30)$$

Ορίζουμε την ενέργεια ενός μορίου $\varepsilon_{A_2}, \varepsilon_{B_2}, \varepsilon_{AB}$ και τη θερμότητα της αντίδρασης ως $2U'$, δηλαδή, η ενέργεια που παράγεται όταν δύο μόρια A_2 και B_2 μετατρέπονται σε δύο μόρια του AB (αν η αντίδραση είναι ενδοθερμική, τότε $U' < 0$). Αν υποθέσουμε ότι η ενέργεια του αρχικού μείγματος $A_2 + B_2$ στο $T=0$ να είναι 0, η ειδική εσωτερική ενέργεια δίνεται κατόπιν με

$$\varepsilon = Nm_{A_2}\varepsilon_{A_2} + Nm_{B_2}\varepsilon_{B_2} + Nm_{AB}\varepsilon_{AB} - Nm_{AB}U'. \quad (3.31)$$

Ο συνολικός αριθμός των μορίων του αερίου (στην παραπάνω αντίδραση δεν αλλάζει, έτσι ώστε αν $T=0$ και ρ παραμένει το ίδιο, η αντίδραση δεν επηρεάζει την πίεση*. Ο αριθμός των σωματιδίων που συμμετέχουν στην αντίδραση ρυθμίζεται σε ισορροπία από το νόμο της μαζικής δράσης, που μπορεί να προκύψει από τη γενική έκφραση για την ελεύθερη ενέργεια, από μία διαδικασία ανάλογη με εκείνη που χρησιμοποιείται στην παραγωγή

για το μοριακό διαχωρισμό. Για να το κάνουμε αυτό, καθορίζουμε το ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας για συνεχή T , p και τον αρχικό αριθμό των μορίων N_{0A_2} , N_{0B_2} με N_{A_2}, N_{B_2}, N_{AB} μεταβλητές. Το αποτέλεσμα είναι

$$\frac{N_{AB}^2}{N_{A_2}N_{B_2}} = \frac{Z_{AB}^2}{Z_{A_2}Z_{B_2}}, \quad (3.32)$$

που είναι απολύτως ανάλογο με την αντίστοιχη εξίσωση (3.22) για την περίπτωση του διαχωρισμού. Βγάζοντας τους παράγοντες από τους όγκους των μεταβατικών συναρτήσεων διαμερισμού, θα έχουμε για τον αριθμό των πυκνοτήτων και των μερικών πιέσεων

$$\frac{n_{AB}^2}{n_{A_2}n_{B_2}} = \frac{p_{AB}^2}{p_{A_2}p_{B_2}} = K'_p(T), \quad (3.33)$$

**όπως στην περίπτωση του διαμερισμού, (3.31) ισχύει επίσης και στην απουσία της χημικής ισορροπίας, με μη ισορροπημένες συγκεντρώσεις.*

όπου $K'_p(T)$ είναι η σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση (3.28). Όπως στην περίπτωση του διαμερισμού, αντικαθιστούμε τις εκφράσεις για τις συναρτήσεις διαμερισμού και αποκτούμε

$$K'_p(T) = 4 \left(\frac{M_{AB}}{M_{A_2}M_{B_2}} \right)^{3/2} \frac{I_{AB}^2}{I_{A_2}I_{B_2}} \frac{v_{A_2}v_{B_2}}{v_{AB}^2} \frac{g_{0AB}^2}{g_{0A_2}g_{0B_2}} e^{2U'/kT} *. \quad (3.34)$$

Για παράδειγμα, η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης για τον σχηματισμό του μονοξειδίου του αζώτου δίνεται με αρκετή ακρίβεια από (1) όπου $R=2\text{cal/mole-deg}$. Παίρνουμε εδώ τις μάζες, τις συχνότητες και τις στιγμές της αδράνειας και των τριών μορίων να είναι περίπου οι ίδιες, $U' = -21.4\text{kcal/mole}$, και η αναλογία των στατιστικών βαρών ίση με $16/3$ (βλέπετε §2).

Αν το αέριο είναι ένα μείγμα με αρκετές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, ο νόμος της μαζικής δράσης μπορεί να προκύψει για κάθε αντίδραση από μια παρόμοια διαδικασία με την παραπάνω. Αυτός ο νόμος

αφορά, κατά τρόπο παρόμοιο με (3.32) τον αριθμό των σωματιδίων που συμμετέχουν στην αντίδραση και τις συναρτήσεις του διαμερισμού. Η αντικατάσταση των εκφράσεων για τις συναρτήσεις διαμερισμού δίνει τις σταθερές ισορροπίας. Ο αριθμός των σωματιδίων που συμμετέχουν στις διάφορες αντιδράσεις σχετίζονται με την αρχή της διατήρησης του αριθμού των ατόμων κάθε είδους (παρόμοια με (3.29)). Οι νόμοι της μαζικής δράσης για τις διάφορες αντιδράσεις και προϋποθέσεις της διατήρησης του αριθμού των ατόμων για τα διάφορα μοριακά είδη αποτελούν ένα σύστημα μη αλγεβρικών εξισώσεων. Αυτό το σύστημα καθορίζει τη χημική σύνθεση από την άποψη του αριθμού των διαφορετικών σωματιδίων N_i ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πυκνότητας(ή πίεσης) του αερίου και της αρχικής ατομικής σύνθεσης του μείγματος. Όπως επισημάνθηκε από έναν από τους συγγραφείς (6), αυτό το σύστημα έχει μία μοναδική λύση, και η ισορροπημένη χημική σύνθεση του μείγματος είναι μοναδικά καθορισμένη.

Δημιουργώντας μία έκφραση για την ενέργεια με τη μορφή (3.31), μπορούμε να υπολογίσουμε την εσωτερική ενέργεια του μείγματος. Χρησιμοποιώντας τη γενική έκφραση για την ελεύθερη ενέργεια $F(T, V, N)$ και τις θερμοδυναμικές σχέσεις (3.9) και (3.10) μπορούμε να έχουμε επίσης μία έκφραση για την ενέργεια και την πίεση, και με τη βοήθεια της (3.8) μια έκφραση για την εντροπία του μείγματος. Ένα παράδειγμα ενός τέτοιου υπολογισμού παρέχεται από τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων σύνθεσης και θερμοδυναμικής του αέρα, λαμβάνοντας υπόψη την απόσπαση του N_2 και O_2 και τον σχηματισμό του μονοξειδίου του αζώτου(βλέπετε ,π.χ. (3) και (5)).

**Ο παράγοντας 4 προκύπτει από την αναλογία των παραγόντων συμμετρίας $\sigma_{A_2}\sigma_{B_2}/\sigma^2$ (στο τετράγωνο) AB , όπου $\sigma_{AB}=1$, $\sigma_{A_2}=\sigma_{B_2}=2$:βλέπετε παρακάτω υποσημείωση (3.14). Όπως και στην περίπτωση του διαμερισμού που έχουμε υποθέσει ότι $Z_{vib}=kT/hv$, $Z_{e1}=g_0$.*

Άλλες αντιδράσεις που συνεπάγονται στον σχηματισμό N_{O_2} , O_3 , κλπ, έχουν μικρή επίδραση σε αυτούς τους υπολογισμούς, δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις αυτών των στοιχείων είναι εξαιρετικά μικρές. Η χημική σύνθεση και οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του αέρα παρουσιάζονται στους πίνακες 3.1 και 3.2.

§5 Ιονισμός και ηλεκτρονική διέγερση

Ο ιονισμός των ατόμων(ή μορίων), όπως με το διαμερισμό των μορίων, ξεκινά σε τιμές του kT , πολύ χαμηλότερες από τον ιονισμό του δυναμικού I . Ο λόγος εδώ είναι ο ίδιος, όπως και για την περίπτωση του διαμερισμού: το στατιστικό βάρος της κατάστασης του ελεύθερου ηλεκτρονίου είναι πολύ μεγάλο. Οι πρώτες δυναμικές του ιονισμού στην πλειοψηφία των ατόμων και των μορίων κυμαίνονται μεταξύ 7 και 15 eV ($I/k \sim 80.000-170.000^\circ K$)*. Οι κυριότερες εξαιρέσεις είναι τα αλκαλικά μέταλλα, που έχουν πολύ χαμηλή δυνατότητα ιονισμού. Ο ιονισμός συνήθως αρχίζει σε θερμοκρασία της τάξεως των λίγων με δέκα χιλιάδων βαθμών. Ο ιονισμός ξεκινά νωρίτερα όσο χαμηλότερο είναι το δυναμικό ιονισμού και πιο αραιό είναι το αέριο.

Ο βαθμός αυξάνεται με την θερμοκρασία. Όταν η θερμοκρασία είναι της τάξεως των αρκετών δεκάδων χιλιάδων βαθμών σχεδόν όλα τα άτομα είναι μεμονωμένα ιονισμένα. Στην περίπτωση του υδρογόνου, αυτό λήγει τη διαδικασία ιονισμού: η μετέπειτα θέρμανση δεν αλλάζει την πλήρως ιονισμένη κατάσταση, όπου το αέριο αποτελείται από πρωτόνια και ηλεκτρόνια. Κάθε σωματίδιο υφίσταται μεταγραφική κίνηση μόνο, και η ειδική θερμότητα είναι ίση με $3/2k$ ανά σωματίδιο. Σε ένα αέριο που αποτελείται από τα βαρύτερα άτομα, ο πρώτος ιονισμός ακολουθείται από έναν δεύτερο, έναν τρίτο κλπ. Συνήθως, ο επόμενος ιονισμός ξεκινά πριν τελειώσει ο προηγούμενος, έτσι ώστε σε θερμοκρασίες πάνω από αρκετές δεκάδες χιλιάδες βαθμοί, το αέριο περιέχει πολλαπλασιαζόμενα ιονισμένα άτομα. Αν το αέριο αποτελείται από ένα μείγμα από πολλά στοιχεία, τότε περιέχει διαφορετικά φορτισμένα ιόντα του κάθε στοιχείου.

Όπως στην περίπτωση του μοριακού διαμερισμού, η εσωτερική ενέργεια του ιονισμένου αερίου αποτελείται από την θερμική ενέργεια των

σωματιδίων (άτομα, ιόντα, και ηλεκτρόνια) και τη δυναμική ενέργεια, που είναι ίση με το έργο, που απαιτείται για να αφαιρεθούν τα ηλεκτρόνια από τα άτομα ή τα ιόντα. Επιπλέον, η ενέργεια διέγερσης των μη ιονισμένων ηλεκτρονίων στα άτομα και στα ιόντα μπορεί να συμβάλει στη συνολική ενέργεια του αερίου. Ας σκεφτούμε ένα απλό φυσικό αέριο που αποτελείται από άτομα ενός και μόνου στοιχείου, και ας υποθέσουμε, όπως συμβαίνει συνήθως, ότι όλα τα μόρια(αν το αέριο δεν είναι μονοατομικό)είναι εντελώς διαχωρισμένα σε άτομα στην περιοχή του αξιόλογου ιονισμού.

Υποθέτουμε ότι υπάρχουν N άτομα ανά μονάδα μάζας του αερίου και ορίζουμε τις διαδοχικές δυναμικές ως I_m , έτσι I_1 είναι η ενέργεια που απαιτείται για να απομακρύνει ένα ηλεκτρόνιο από ένα μεμονωμένο ιονισμένο άτομο, κλπ. Επομένως, η ενέργεια που απαιτείται για να απομακρυνθούν τα ηλεκτρόνια από ένα άτομο είναι

$$Q_m = I_1 + I_2 + \dots + I_m \quad (I_0 = 0). \quad (3.35)$$

*Για παράδειγμα, $I_O=13,6\text{ev}$, $I_N=14,6\text{ev}$, $I_{O_2}=12,1\text{ev}$, $I_{N_2}=15,6\text{ev}$, $I_{NO}=9,3\text{ev}$

Σε μια δεδομένη θερμοκρασία T και πυκνότητα ρ (ή συγκεκριμένο όγκο V), ας υπάρχουν N_0 ουδέτερα άτομα, N_1 μεμονωμένα ιονισμένα άτομα κλπ, σε μια μονάδα μάζας αερίου. Για πιο συνοπτικά, θα ονομάσουμε ένα ιόν με γόμωση ίση με m , m -ιόν: ο αριθμός των m -ιόντων ανά μονάδα μάζας τότε συμβολίζεται με N_m (ουδέτερα άτομα αποτελούν μια ιδιαίτερη περίπτωση των m -ιόντων). Ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων συμβολίζεται ως N_e . Υποθέτοντας ότι το αέριο είναι αρκετά αραιό και ότι τα ηλεκτρόνια υπακούουν στα **Boltzmann** στατιστικά *, θα πρέπει να ορίσουμε σε κάθε σωματίδιο φυσικού αερίου μία θερμική ενέργεια της μεταγραφικής κίνησης ίση με $3/2kT$. Επιπλέον, ένα m -ιόν διαθέτει μία ηλεκτρονική διέγερση W_m .

Αν πάρουμε την εσωτερική ενέργεια του μη ιονισμένου αερίου σε θερμοκρασία μηδέν ως το επίπεδο αναφοράς, τότε η ειδική εσωτερική ενέργεια ανά μονάδα μάζας μπορεί να γραφτεί †

$$\varepsilon = \frac{3}{2}N(1 + \alpha_e)kT + N \sum_m Q_m \alpha_m + N \sum_m W_m \alpha_m, \quad (3.36)$$

όπου α_e είναι ο βαθμός του ιονισμού στο αέριο, δηλαδή, ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων ανά αρχικό άτομο ($\alpha_e = N_e/N$) και $\alpha_m = N_m/N$ είναι η συγκέντρωση των m -ιόντων. Οι συγκεντρώσεις α_m συνδέονται από την προϋπόθεση της διατήρησης του αριθμού των ατόμων

$$\sum N_m = N, \quad \sum \alpha_m = 1 \quad (3.37)$$

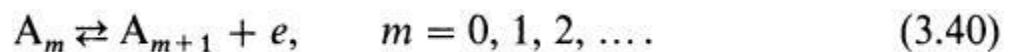
και με την προϋπόθεση της διατήρησης της φόρτισης

$$\sum mN_m = N_e, \quad \sum m\alpha_m = \alpha_e. \quad (3.38)$$

Η πίεση του ιονισμένου αερίου p_+ είναι

$$p = N\rho(1 + \alpha_e)kT. \quad (3.39)$$

Η ισορροπία των συγκεντρώσεων των ιόντων ικανοποιεί σχέσεις παρόμοιες με το νόμο της μαζικής δράσης για διαμερισμό. Αυτό είναι αρκετά λογικό, διότι η διαδικασία του ιονισμού μπορεί να αντιμετωπιστεί ως μια χημική αντίδραση ή «διαμερισμό» ενός ατόμου ή ενός ιόντος: για παράδειγμα, η αφαίρεση του $(m+1)$ st ηλεκτρονίου από ένα m -ιόν μπορεί να γραφτεί ως συμβολικά



*Το αλλοιωμένο ηλεκτρόνιο αερίου θα εξεταστεί στο §12.

†Εάν σε χαμηλή θερμοκρασία το αέριο είναι πολυατομικό, η ενέργεια διαμερισμού θα πρέπει να προστεθεί στο ε .

$+$ Παρατηρούμε ότι, όπως στην περίπτωση του διαμερισμού, οι εξισώσεις (3.36) για την ενέργεια και (3.39) για την πίεση ισχύουν επίσης για μη

ισορροπημένο ιονισμό, αν T νοείται ότι υποδηλώνει τη «μεταφραστική» θερμοκρασία των σωματιδίων.

Ο «νόμος της μαζικής δράσης» για αυτήν την αντίδραση μπορεί εύκολα να προκύψει από τη γενική έκφραση για την ελεύθερη ενέργεια με τον ίδιο τρόπο όπως και για μια αντίδραση διαμερισμού. Γράφουμε την ελεύθερη ενέργεια μίας μονάδας μάζας του ιονισμένου αερίου ως

$$F = -\sum_m N_m kT \ln \frac{Z_m e}{N_m} - N_e kT \ln \frac{Z_e e}{N_e}, \quad (3.41)$$

όπου Z_m και Z_e είναι οι συναρτήσεις διαμερισμού ενός m -ιόντος και ενός ηλεκτρονίου. Για θερμοδυναμική ισορροπία, με σταθερές T και V , η ελεύθερη ενέργεια είναι ελάχιστη σε σχέση με τον αριθμό των σωματιδίων. Παίρνουμε τη μεταβολή δF σε σχέση με την αλλαγή στον αριθμό των m -ιόντων που προκύπτουν από τον ιονισμό, ακολουθώντας την αντίδραση (3.40), θέτοντας $\delta N_m = -\delta N_{m+1} = -\delta N_e$ και απαιτώντας ότι ο αριθμός όλων των υπόλοιπων σωματιδίων δεν μεταβάλλεται. Θέτουμε αυτή τη μεταβολή δF ίση με το μηδέν και λαμβάνουμε

$$\frac{N_{m+1} N_e}{N_m} = \frac{Z_{m+1} Z_e}{Z_m}. \quad (3.42)$$

Οι μεταγραφικές συναρτήσεις διαμερισμού του $(m+1)$ st και των m th ιόντων ακυρώνονται, αφού οι μάζες τους είναι σχεδόν ίσες. Ωστόσο, στην ηλεκτρονική συμβολή στη συνάρτηση διαμερισμού ενός ιόντος (ατόμου), απορρέει το τμήμα που αντιστοιχεί στο σημείο-μηδέν ενέργεια (κατάσταση γείωσης). (2) Υποδηλώνοντας με ω_k τη διαφορά ενέργειας $\epsilon_k - \epsilon_0$ (η ενέργεια διέγερσης του ιόντος στην k th κατάσταση) μπορούμε να γράψουμε την ηλεκτρονική συνάρτηση διαμερισμού με τη μορφή

$$u = \sum_k e^{-\frac{\omega_k}{kT}} = g_0 + g_1 e^{-\frac{\omega_1}{kT}} + g_2 e^{-\frac{\omega_2}{kT}} + \dots, \quad (3.43)$$

όπου g_0, g_1, \dots είναι τα στατιστικά βάρη των $0, 1, \dots$ επιπέδων ενέργειας του ιόντος, αν τα επίπεδα δεν έχουν αλλοιωθεί $g=1$. Η συνάρτηση διαμερισμού για ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο αποτελείται από το προϊόν της μεταγραφικής συνάρτησης διαμερισμού και το στατιστικό βάρος του ελεύθερου ηλεκτρονίου: το βάρος αυτό είναι ίσο με 2, δεδομένου ότι υπάρχουν δύο πιθανές κατευθύνσεις περιστροφής. Σημειώνοντας ότι η διαφορά των ενεργειών στο σημείο μηδέν του $(m+1)$ st και των m th ιόντων είναι ίσο με το δυναμικό ιονισμού του m -ιόντος, $\epsilon_{0m+1} - \epsilon_{0m} = I_{m+1}$ και διαιρώντας (3.42) με τον όγκο ($n_i = N_i/V$) παίρνουμε

$$\frac{n_{m+1}n_e}{n_m} = 2 \frac{u_{m+1}}{u_m} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{I_{m+1}}{kT}} = K_{m+1}(T) \quad (3.44)$$

(m_e είναι η μάζα του ηλεκτρονίου). Αυτή η σχέση είναι γνωστή ως εξίσωση Saha. Πολλαπλασιάζοντας (3.44) με kT έχουμε αποκτήσει μία σχέση για τις μερικές πιέσεις $p_i = n_i kT$. Για αριθμητικούς υπολογισμούς είναι βολικό να ξαναγράψουμε την εξίσωση Saha

ως μία μορφή σχετικά με τις συγκεντρώσεις σωματιδίων $\alpha_i = N_i/N = n_i V/N = n_i/N\rho$,

$$\frac{\alpha_{m+1}\alpha_e}{\alpha_m} = \frac{1}{\rho N} K_{m+1}(T), \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (3.45)$$

Εξισώσεις (3.45), (3.37), και (3.38) αποτελούν ένα πλήρες σύστημα μη γραμμικών αλγεβρικών εξισώσεων για τις συγκεντρώσεις ιόντων και ηλεκτρονίων, όπως οι συναρτήσεις της θερμοκρασίας και πυκνότητας του αερίου. Συνήθως υπάρχει ένα εύρος θερμοκρασιών από $8000^\circ - 30000^\circ K$ όπου το φυσικό αέριο είναι μεμονωμένα ιονισμένο και όπου ο δεύτερος ιονισμός δεν έχει αρχίσει ακόμη (το δυναμικό του δεύτερου ιονισμού είναι περίπου δύο φορές τόσο μεγάλο όσο το δυναμικό του πρώτου ιονισμού). Στην περιοχή αυτή το σύστημα είναι απλοποιημένο, δεδομένου ότι μόνο η μία εξίσωση (3.45) με $m=0$ υπολείπεται. Σημειώνοντας ότι στην

μεμονωμένα ιονισμένη περιοχή $\alpha_1 = \alpha_e = 1 - \alpha_0$ και ρίπτοντας τους δείκτες στο α_1 και το δυναμικό ιονισμού, έχουμε μια εξίσωση για το βαθμό του ιονισμού $\alpha = \alpha_1 = \alpha_e$:

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = 2 \frac{u_1}{u_0} \frac{1}{\rho N} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-I/kT}. \quad (3.46)$$

Αυτή η σχέση είναι αρκετά παρόμοια με τη σχέση (3.26) για το βαθμό του διαμερισμού. Για $I/kT \gg 1, \alpha \ll 1$, ο βαθμός του ιονισμού α είναι ανάλογος με $\rho^{-1/2} e^{-I/2kT}$ έτσι ώστε να αυξηθεί πολύ γρήγορα με τη θερμοκρασία και πολύ αργά με τη μείωση της πυκνότητας του αερίου. Η εξίσωση (3.46) ισχύει πάντοτε για ένα αέριο που αποτελείται από άτομα υδρογόνου. Οι διεγερμένες ενέργειες των ατομικών και ιοντικών επιπέδων ενέργειας είναι συνήθως αρκετά υψηλές και κοντά στο δυναμικό ιονισμού. Σε ορισμένες περιπτώσεις, υπάρχουν χαμηλά υπομετρικά επίπεδα που πρέπει, φυσικά, να λαμβάνονται υπόψη στους υπολογισμούς, αλλά ο αριθμός τους είναι πολύ περιορισμένος. Ο υπολογισμός της μετατρεπόμενης ηλεκτρονικής συνάρτησης διαμερισμού u θα συζητηθεί αναλυτικότερα στο επόμενο κεφάλαιο. Σημειώνουμε μόνο εδώ ότι ως κανόνας, αρκεί να θεωρήσουμε μόνο πρώτα τους όρους των συναρτήσεων διαμερισμού. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο κυρίαρχος ρόλος παίζει ο πρώτος όρος και η συνάρτηση διαμερισμού απλά μειώνει την κατάσταση του στατιστικού βάρους της γείωσης $u = g_0$. Το σημείο είναι ότι σε ένα αέριο που δεν είναι πυκνό, το ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο ή ένα ιόν «προτιμά» να αφαιρεθεί αντί να μεταβεί σε ένα υψηλότερο επίπεδο. Στη μεμονωμένα ιονισμένη περιοχή με $T \sim 10.000^\circ - 20.000^\circ K$, η τιμή του I_1/kT είναι συνήθως της τάξεως του 5-10. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, το I_1/kT γίνεται μικρό, αλλά την ίδια στιγμή τα μεμονωμένα ιονισμένα άτομα εξαφανίζονται επίσης, επειδή ξεκινά ο δεύτερος ιονισμός και για την πλειοψηφία των ιόντων, η ποσότητα I_{m+1}/kT είναι ακόμη της τάξεως του 5-10. Δεδομένου ότι οι ενέργειες των διεγερμένων ατομικών επιπέδων είναι της ίδιας τάξεως με το δυναμικό ιονισμού, τότε ακόμη και ο δεύτερος όρος στη σειρά για u θα είναι πολύ μικρός, της τάξεως του e^{-5} . Αυτό δείχνει ότι για τα πιο κοντά ιόντα τον κυρίαρχο ρόλο στις ηλεκτρονικές συναρτήσεις διαμερισμού διαδραματίζει ο πρώτος όρος g_0 .

Αυστηροί υπολογισμοί συνήθως λαμβάνουν υπόψη τα πρώτα 5-10 επίπεδα των ιόντων και ατόμων, με τις ενέργειες και τα στατιστικά βάρη από τους κατάλληλους πίνακες(βλέπετε (7)). Πίνακες των διαδοχικών δυναμικών ιονισμού από διαφορετικά άτομα μπορεί να βρεθούν, για παράδειγμα, στο (8). Η εσωτερική ενέργεια του αερίου μπορεί να υπολογιστεί από (3.36), όπου απορρέει από τη γενική έκφραση για την ελεύθερη ενέργεια σε συνδυασμό με τη θερμοδυναμική σχέση (3.9). Η ενέργεια ηλεκτρονικής διέγερσης W είναι ίση με (όπου ο δείκτης m που αντιστοιχεί στο ιοντικό φορτίο πέφτει)

$$W = \frac{\sum w_k \exp(-w_k/kT)}{\sum \exp(-w_k/kT)} = -kT^2 \frac{\partial \ln u}{\partial T}. \quad (3.47)$$

Σύμφωνα με (3.8), η εντροπία επιτυγχάνεται μέσω της διαφοροποίησης της ελεύθερης ενέργειας σε σχέση με τη θερμοκρασία:

$$S = \sum_m N_m k \ln \frac{e^{5/2} V}{N_m} \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} u_m + \sum_m N_m \frac{W_m}{T} + N_e k \ln \frac{e^{5/2} V}{N_e} \left(\frac{2\pi m_e k T}{h^2} \right)^{3/2} 2. \quad (3.48)$$

Αν η διέγερση μπορεί να αγνοηθεί, τότε ο δεύτερος όρος εξαφανίζεται και $u_m = g_{om}$. Οι πιο απλοί υπολογισμοί είναι στην μεμονωμένη ιονισμένη περιοχή, όπου ο βαθμός ιονισμού μπορεί απλά να υπολογιστεί από (3.46). Ο ιονισμός πραγματοποιεί μία σημαντική συνεισφορά στην ειδική θερμότητα και ενέργεια του αερίου και πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά τον υπολογισμό οι θερμοδυναμικές συναρτήσεις. Ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και πυκνοτήτων στο οποίο τα άτομα είναι πολλαπλώς ιονισμένα έχει θεωρηθεί στο έργο του Selivanov και Shlyarintokh (4). Αυτοί οι συγγραφείς έχουν υπολογίσει τη σύνθεση*, τις θερμοδυναμικές συναρτήσεις, και τις Hugoniot καμπύλες για τον ιονισμένο αέρα σε θερμοκρασίες από 20.000°-500.000°K και πυκνότητες από 10 ρ_0 (ρ_0 είναι η

κανονική ατμοσφαιρική πυκνότητα). Η φύση της εξάρτησης της σύνθεσης και ο βαθμός ιονισμού στην θερμοκρασία και η επίδραση του ιονισμού στις θερμοδυναμικές συναρτήσεις είναι προφανές από τους πίνακες 3.2 και 3.3 για τον αέρα. Αυτοί οι πίνακες βασίζονται στους υπολογισμούς του Selivanov και Shlyarintokh†.

Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες^{+,+} (ή πολύ χαμηλές πυκνότητες) η ενέργεια και η πίεση της θερμική ακτινοβολίας μπορεί να είναι συγκρίσιμη με την ενέργεια και την πίεση του υγρού. Όταν η ακτινοβολία είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία με το υγρό (αν αυτή η συνθήκη ικανοποιείται ή όχι, πρέπει να ελέγχεται σε κάθε συγκεκριμένη

** Γενίκευση των εξισώσεων που παρουσιάζονται με την περίπτωση όταν το αέριο είναι ένα μείγμα των στοιχείων δεν παρουσιάζει δυσκολίες.*

† Τα δεδομένα που δίνονται στον πίνακα 3.2 ελήφθησαν από το (4) μόνο για θερμοκρασίες των 20.000°K και άνω.

^{+,+} Για αέρα σε κανονική πυκνότητα αυτές οι θερμοκρασίες είναι μεγαλύτερες από ένα εκατομμύριο βαθμούς.

περίπτωση, βλέπε κεφάλαιο II), η ενέργεια ακτινοβολίας και πίεσεως απλά προστίθενται στην ενέργεια και την πίεση του αερίου.

$T^{\circ}\text{K}$	Atom	0	1 ⁺	2 ⁺	3 ⁺	4 ⁺	5 ⁺	6 ⁺	e
20,000	N	0.589	0.201						0.24
	O	0.172	0.036						
50,000	N	0.018	0.451	0.321	0.001				1.50
	O	0.0065	0.303	0.048					
100,000	N		0.012	0.275	0.463	0.04			2.65
	O		0.005	0.09	0.113	0.005			
250,000	N				0.005	0.183	0.603		5.0
	O				0.005	0.020	0.114	0.074	
500,000	N					0.017	0.75	0.025	5.2
	O						0.010	0.200	

Η συγκέντρωση καθορίζεται ως ο λόγος του αριθμού των σωματιδίων των εκάστοτε ειδών στο αρχικό αριθμό ατόμων. Το 0 δείχνει ουδέτερα άτομα, 1⁺ μεμονωμένα ιονισμένα άτομα, κλπ., e είναι τα ηλεκτρόνια, N και O είναι ιόντα αζώτου και οξυγόνου, αντίστοιχα.

Η «ειδική» ακτινοβολία ισορροπίας ενέργειας είναι ίση με την πυκνότητα ενέργειας της ακτινοβολίας που διαιρείται με την πυκνότητα του υγρού

$$\epsilon_v = \frac{U_p}{\rho} = \frac{4\sigma T^4}{c\rho}, \quad (3.49)$$

και η πίεση της ακτινοβολίας είναι

$$p_v = \frac{U_p}{3} = \frac{4\sigma T^4}{3c}. \quad (3.50)$$

Η εντροπία της ακτινοβολίας μπορεί να ληφθεί με τη βοήθεια των γενικών θερμοδυναμικών σχέσεων

$$S_v = -\frac{\partial F_v}{\partial T}, \quad F_v = -T \int \frac{\varepsilon_v}{T^2} dT = -\frac{4\sigma T^4}{3c\rho}, \quad S_v = \frac{16\sigma T^3}{3c\rho}. \quad (3.51)$$

Οι θερμοδυναμικές λειτουργίες του αέρα υπολογίζεται στη(4) λάβει την ισορροπία της ακτινοβολίας υπόψη.

§6. Η ηλεκτρονική συνάρτηση διαμερισμού και ο ρόλος της ενέργειας της διέγερσης των ατόμων

Ένα μεμονωμένο άτομο(ιόν ή ένα μόριο) σε ένα άπειρο διάστημα έχει έναν άπειρο αριθμό διακριτών επιπέδων ενέργειας, που συγκλίνουν σε ένα συνεχές, που αντιστοιχεί σε μια ιονισμένη κατάσταση με ένα εντελώς αφαιρεθέντα ηλεκτρόνιο. Η ηλεκτρονική συνάρτηση διαμερισμού u περιέχει τυπικά έναν άπειρο αριθμό όρων και είναι αποκλίνουσες. Η μέση ενέργεια διέγερσης του ενός ατόμου W , υπολογισμένη από (3.47) με έναν άπειρο αριθμό όρων, είναι ίση με το δυναμικό ιονισμού, δεδομένου ότι οι ενέργειες διέγερσης από τις υψηλότερες καταστάσεις προσεγγίζουν ασυμπτωτικά το δυναμικό ιονισμού. Αυτή η δυσκολία, που προκύπτει από μια καθαρά τυπική αξιολόγηση του u και W , είναι σε κάποιο βαθμό παραπλανητική, αφού στην πραγματικότητα το άτομο ποτέ δεν απομονώνεται, αλλά πάντα περιέχεται σε ένα αέριο της πεπερασμένης πυκνότητας. Οι διαστάσεις του της τροχιά του ηλεκτρονίου αυξάνονται ραγδαία καθώς διεγείρονται οι υψηλότερες τιμές της ενέργειας των ηλεκτρονικών καταστάσεων ενός ατόμου. Τελικά οι διαστάσεις αυτές είναι συγκρίσιμες με τη μέση απόσταση μεταξύ των σωματιδίων του αερίου, και αυτό περίπου δίνεται από $r \sim N^{-1/3}$ (εδώ N σημαίνει η πυκνότητα του αριθμού σωματιδίων). Οι διαδρομές των ηλεκτρονίων που κινούνται σε αυτές τις μεγάλες τροχιές στρεβλώνονται από την παρουσία γειτονικών σωματιδίων. Ένα τέτοιο ηλεκτρόνιο, το οποίο αφαιρείται από ένα άτομο σε μία απόσταση συγκρίσιμη με τη μέση

απόσταση μεταξύ των αερίων σωματιδίων, δεν διαφέρει ουσιαστικά από ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο, και ένα τέτοιο εξαιρετικά διεγερμένο άτομο δεν διαφέρει ουσιαστικά από ένα ιονισμένο άτομο. Η πεπερασμένη τιμή της πυκνότητας του αερίου επιβάλλει, επομένως, έναν περιορισμό του αριθμού των πιθανών διεγερμένων ατομικών καταστάσεων, του αριθμού των όρων στην ηλεκτρονική συνάρτηση διαμερισμού, και την μέση ενέργεια διέγερσης του ατόμου.

Ας εξετάσουμε ένα αέριο που αποτελείται από άτομα υδρογόνου. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από μια μελέτη του ατόμου του υδρογόνου είναι αρκετά γενικά, δεδομένου ότι οι υψηλά διεγερμένες καταστάσεις οποιουδήποτε σύνθετου ατομικού συστήματος είναι πολύ παρόμοιες με τις διεγερμένες καταστάσεις του ατόμου του υδρογόνου. Αν ένα ηλεκτρόνιο σε ένα πολύπλοκο άτομο(ή ιόν ή μόριο) κινείται σε μία πολύ μεγάλη τροχιά, τότε το πεδίο στο οποίο ταξιδεύει είναι πολύ κοντά στο πεδίο Coulomb ενός σημειακού φορτίου (που αντιπροσωπεύει το υπόλοιπο του ατόμου). Επομένως, η δομή των καταστάσεων υψηλής διεγέρσεως του οποιοδήποτε ατόμου ή ιόντος είναι κοντά σε εκείνη του υδρογόνου. Για την εφαρμογή αυτών των αποτελεσμάτων για τον πολλαπλασιασμό ιονισμένων ατόμων, θα εισαγάγουμε σε όλες τις εξισώσεις η φόρτιση του «πυρήνα». Με άλλα λόγια, δεν θεωρούμε το υδρογόνο με μια κυριολεκτική έννοια του όρου αλλά το υδρογόνο ως άτομα που αντιπροσωπεύονται από ένα σύστημα που αποτελείται από ένα θετικό «πυρήνα» με τη φόρτιση Z και ένα μόνο ηλεκτρόνιο.

Τα επίπεδα ενέργειας του ως υδρογόνου ατόμου χαρακτηρίζονται από τον κύριο κβαντικό αριθμό n (για ένα διάγραμμα επίπεδο ενέργειας βλ. Σχήμα 2.2. Στο κεφάλαιο II, §2). Η ενέργεια της νιοστής επιπέδου, μετρούμενη από το όριο του συνεχούς φάσματος, είναι, όπως γνωρίζουμε, ίσο προς $\epsilon_n = -I_H Z^2/n^2$, όπου $I_H = 13.5 \text{ eV}$ είναι το δυναμικό ιονισμού του υδρογόνου. Η απόλυτη τιμή της $E_n = |\epsilon_n| = I_H Z^2/n^2$ είναι η ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου στο επίπεδο νιοστή.

Η ενέργεια συνδέσεως της θεμελιώδους κατάστασης $n = 1$ * ισούται με το δυναμικό ιονισμού

$$E_1 = I_H Z^2 = I.$$

Η ενέργεια διέγερσης του νιοστής κατάστασης δίνεται από $w_n = \epsilon_n - \epsilon_1 = E_1 - E_n = I_H Z^2 (1 - 1/n^2)$. Η μετασχηματισμένη ηλεκτρονική συνάρτηση διαμερισμού του ως άτομο υδρογόνου παίρνει τη μορφή

$$u = \sum g_n \exp\left(-\frac{w_n}{kT}\right) = \sum 2n^2 \exp\left[-\frac{I_H Z^2}{kT} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)\right],$$

όπου $g_n = 2n^2$ είναι το στατιστικό βάρος του επιπέδου της νιοστής.

Η ενέργεια σύνδεσης ενός ηλεκτρονίου στην νιοστή κατάσταση είναι ίση με την ενέργεια Coulomb στον τομέα του πυρήνα σε απόσταση της τάξεως της τροχιακής διάστασης, συγκεκριμένα, $E_n = Ze^2/2a$, όπου a είναι ο μεγάλος ημιάξονας της ελλειπτικής τροχιάς. Τότε, $a = Ze^2/2E_n = e^2 n^2 / 2Z I_H = \alpha_0 n^2 / Z$, όπου $\alpha_0 = 0.53 \cdot 10^{-8}$ εκ. είναι η ακτίνα Bohr. Η άθροιση στον ορισμό της συνάρτησης διαμερισμού u θα πρέπει σε κάθε περίπτωση να ισχύει μια τιμή n^* στην οποία ο μεγάλος ημιάξονας της τροχιάς γίνεται συγκρίσιμος με τη μέση απόσταση μεταξύ των σωματιδίων φυσικού αερίου, σε $a = \alpha_0 n^{*2} / Z = r$, όπου $n^* = (Z r / \alpha_0)^{1/2} \sim N^{-1/6}$ (n^* είναι μικρότερο όσο υψηλότερη είναι η πυκνότητα του αερίου). Ως ένα αριθμητικό παράδειγμα, ας θεωρήσουμε το μοριακό υδρογόνο, αρχικά σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση, και στη συνέχεια θερμαίνεται από ένα ισχυρό κρουστικό κύμα σε μία θερμοκρασία της τάξεως των δέκα χιλιάδων βαθμών. Η αναλογία πυκνότητας σε όλο το κρουστικό κύμα είναι περίπου 10, έτσι ώστε για πλήρη διαχωρισμό των μορίων, ο αριθμός των ατόμων ανά cm^3 N θα είναι περίπου $5 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$. Η μέση απόσταση μεταξύ των ατόμων είναι $r \sim N^{-1/3} = 1.3 \cdot 10^{-7}$ εκατοστά και η οριακή τιμή n^* είναι 5 ($Z=1$). Σε θερμοκρασία $T = 11,600^\circ \text{K} = 1 \text{ev}$. Η συνάρτηση διαμερισμού που αποτελείται από πέντε όρους έχει μία τιμή $u = 200053$, και είναι πρακτικά ίση με το στατιστικό βάρος της κατάστασης της γείωσης $g_1 = 2$. Η μέση ενέργεια διέγερσης του ατόμου που υπολογίζεται από (3.47) χρησιμοποιώντας πέντε όρους είναι

$W = 0,003$ ev. Σε αυτές τις τιμές του T και N , ο βαθμός ιονισμού του υδρογόνου είναι $\alpha = 3 \cdot 10^{-3}$, δηλαδή, η ενέργεια ιονισμού ανά άτομο, $I_H \alpha = 0.04$ ev. Η ενέργεια διέγερσης W είναι μικρότερη σε σχέση με την ενέργεια ιονισμού ($W / I_H \alpha = 0.075$). Σε υψηλότερη θερμοκρασία $T = 23,200^\circ K = 2$ ev και με την ίδια πυκνότητα, $u = 2.212$ (ακόμη, όχι πολύ μεγαλύτερη από $g_1 = 2$), και $W = 1.16$ ev. Ο βαθμός ιονισμού σε αυτήν την περίπτωση είναι $\alpha = 0.22$, η ενέργεια ιονισμού ανά αρχικό(πρωτότυπο) άτομο $I_H \alpha = 3$ ev, και η ενέργεια διέγερσης, επίσης ανά αρχικό(πρωτότυπο) άτομο, είναι $W(1-\alpha) = 0.9$ ev. Σε αυτήν την περίπτωση, η ενέργεια διέγερσης έχει σημαντικές επιπτώσεις, αν και εξακολουθεί να είναι μικρότερη από την ενέργεια ιονισμού.

**Εδώ, ο δείκτης '1' (αντί '0') αποδίδεται στην κατάσταση της γείωσης, επειδή ο κύριος κβαντικός αριθμός n για την κατάσταση της γείωσης είναι ίσος με τη μονάδα.*

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι κόβοντας τα ανώτερα επίπεδα διέγερσης σε ένα αέριο της πεπερασμένης πυκνότητας θα ταυτόχρονα χαμήλωμα του δυναμικού ιονισμού κατά ένα ποσό ίσο με την ενέργεια σύνδεσης ηλεκτρονίων στο όριο αποκοπής, δηλαδή, $\Delta I = E_{n^+} = Ze^2 / 2r = Z I_H \alpha_0 / r = 7 \cdot 10^{-8} Z N^{1/3}$ ev (με N ανά cm^3). Στο παράδειγμά μας αυτή η μείωση είναι $\Delta I = 0.55$ ev, έτσι ώστε οι υπολογιζόμενοι βαθμοί ιονισμού είναι κάπως χαμηλοί.

Σε υψηλές θερμοκρασίες, της τάξεως των $50,000^\circ K$ και πάνω, η ενέργεια διέγερσης τα υπόλοιπα άτομα υδρογόνου γίνονται πολύ μεγάλα και συγκρίσιμα με το δυναμικό ιονισμού. Από την άλλη μεριά, ο βαθμός ιονισμού επίσης αυξάνεται γρήγορα και ο αριθμός των ουδέτερων ατόμων μικραίνει. Έτσι, η συνεισφορά της ενέργειας της διέγερσης με την ενέργεια του αερίου είναι σε κάθε περίπτωση μικρότερη από την συμβολή της ενέργειας του ιονισμού. Αυτό αντιστοιχεί στην ιδέα ότι το ηλεκτρόνιο "βρίσκει πιο βολικό" να αφαιρεθεί από το άτομο από το να καταλαμβάνει ένα υψηλό επίπεδο * διέγερσης.

Η επιλογή μας του αριθμού των όρων που πρέπει να περιλαμβάνονται στην ηλεκτρονική συνάρτηση διαμερισμού είναι πιθανότατα μεγαλύτεροι από τον πραγματικό αριθμό των επιπέδων. Στην αποκοπή των υψηλότερα επιπέδων διέγερσης σε άτομα και ιόντα, υπάρχει σημαντική επίδραση του ηλεκτροστατικού πεδίου των πλησιέστερων φορτισμένων γειτονικών σωματιδίων (το Stark αποτέλεσμα). Επιπλέον, σε ένα επαρκώς αραιό αέριο, η ενέργεια σύνδεσης ενός ηλεκτρονίου κινείται στην περιορισμένη τροχιά $a \sim r$ είναι $E_n = \Delta I = 7 \cdot 10^{-8} ZN^{1/3}$ ev, που είναι μικρότερο από kT (στο παράδειγμά μας $\Delta I = 0.55$ ev, ενώ οι θερμοκρασίες ήταν 1 και 2 ev).

Η κινητική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σε ένα σαν(ή ως) άτομο υδρογόνου είναι ίση με την ενέργεια συνδέσεως του στο δεδομένο επίπεδο. Δεν έχει νόημα, ωστόσο, να εξετάσει κανείς ένα ηλεκτρόνιο που να δεσμεύεται όταν η ενέργεια σύνδεσής του και η κινητική του ενέργεια είναι μικρότερη από kT . Σχεδόν σε κάθε 'σύγκρουση' με ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο θα χτυπήσει ένα τέτοιο ασθενώς δεσμευμένο ηλεκτρόνιο από το άτομο. Μερικοί συγγραφείς, ως εκ τούτου, έχουν ολοκληρώσει το άθροισμα διαμερισμού ακόμα νωρίτερα, σε ένα επίπεδο όπου η ενέργεια σύνδεσης του ηλεκτρονίου είναι ίση με kT .

**Η κατάσταση αυτή μπορεί να γίνει σαφέστερη από το ακόλουθο ποιοτικό ημι-επιχείρημα, το οποίο είναι πιο εύκολα ορατό στην οριακή περίπτωση ενός αερίου με πολύ χαμηλή πυκνότητα. Η αναλογία της πιθανότητας των ελεύθερων και δεσμευμένων ηλεκτρονικών καταστάσεων είναι ανάλογη προς το λόγο των μεταφραστικών και ηλεκτρονικών συναρτήσεων του διαμερισμού ($Z_{trans} \sim V \sim 1/\rho$). Η ηλεκτρονική λειτουργία διαμερισμού στο όριο των χαμηλών πυκνοτήτων περιέχει ένα μεγάλο αριθμό όρων και μπορεί να αντιπροσωπεύεται περίπου από*

$$Z_{el} = \sum g_n \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{kT}\right) = \sum 2n^2 \exp\left(\frac{I_H}{n^2 kT}\right) \sim \int_0^{n^*} n^2 dn \sim n^{*3}.$$

Αλλά, $n^* \sim r^{1/2}$, έτσι ώστε $Z_{el} \sim V^{1/2} \sim \rho^{-1/2}$. Έτσι, όταν μειώνεται η πυκνότητα (στην περιοχή των μικρών πυκνοτήτων), η πιθανότητα ότι ένα ηλεκτρόνιο θα αφαιρεθεί από το άτομο αυξάνεται ακόμη ταχύτερα παρά την αύξηση του αριθμού των δυνατών δεσμευμένων καταστάσεων.

Ένας μεγάλος αριθμός εγγράφων (9-13,34) είναι αφιερωμένος στο πρόβλημα της μείωσης των δυναμικών ιονισμού σε ένα ιονισμένο αέριο και με τον υπολογισμό των

ηλεκτρονικών συναρτήσεων διαμερισμού. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι δεν υπάρχει γενική συμφωνία σχετικά με το θέμα, και διαφορετικοί συγγραφείς συστήνουν ακόμα διαφορετικές διαδικασίες για την περάτωση της ηλεκτρονικής άθροισης των συναρτήσεων διαμερισμού. Ευτυχώς, οι υπολογισμοί δείχνουν ότι οι διαφορετικές επιλογές του αριθμού των όρων που λαμβάνονται υπόψη στην άθροιση έχουν, κατά κανόνα, μια πολύ μικρή επίδραση στις υπολογιζόμενες θερμοδυναμικές συναρτήσεις των αερίων. Εντούτοις, η μείωση των δυναμικών ιονισμού ως αποτέλεσμα της αποκοπής των ανώτερων επιπέδων έχει ενίοτε σημαντική επίδραση στην υπολογιζόμενη σύνθεση ενός ιονισμένου αερίου (βλέπε (14)).

Σε αυτή την ενότητα για τη σύναψη σημειώνουμε ότι το φαινόμενο αποκοπής στα ανώτερα επίπεδα διέγερσης των ατόμων, ιόντων, και μορίων έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά. Χαμηλή πίεσης τόξου απαλλαγής φάσματος δείχνει κανονικά όχι περισσότερο από 5-10 φασματικές γραμμές της σειράς Balmer υδρογόνου που προκύπτει από τη μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από ένα ανώτερο επίπεδο, διεγερμένο σε ένα επίπεδο των οποίων ο κύριος κβαντικός αριθμός $n = 2$. Ακόμη και στα φάσματα εξαιρετικά χαμηλής πυκνότητας σε νεφελώματα (της τάξεως των δεκάδων σωματιδίων ανά cm^3) παρατηρούνται όχι περισσότερο από το 50-60 γραμμές Balmer.

§7. Προσεγγιστικές μέθοδοι υπολογισμού στην περιοχή του πολλαπλού ιονισμού

Οι υπολογισμοί για την ισορροπία του ιονισμού, οι οποίες αποτελούν τη βάση για τον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των αερίων σε υψηλές θερμοκρασίες, είναι εξαιρετικά περίπλοκοι και χρονοβόροι. Για κάθε ζεύγος θερμοκρασίας και τιμές πυκνότητας, ένα μη γραμμικό σύστημα από αλγεβρικές εξισώσεις πρέπει να επιλυθεί για να προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις των ιόντων της διαφορετικής γόμωσης. Αυτός ο υπολογισμός είναι ακόμη πιο περίπλοκος εάν το αέριο αποτελείται από άτομα από διάφορα στοιχεία. Πίνακες που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και πυκνότητες έχουν συνταχθεί μόνο για τον αέρα. Προφανώς, με σύγχρονους υπολογιστές το πρόβλημα των μεγάλων αριθμητικών υπολογισμών γίνεται λιγότερο οξύ, αλλά εξακολουθεί να είναι χρήσιμο για πρακτικούς σκοπούς να έχουμε μια απλή μέθοδο προσέγγισης η οποία, με ελάχιστη δαπάνη σε χρόνο και προσπάθεια, επιτρέπει τον υπολογισμό των βαθμών ιονισμού και των θερμοδυναμικών λειτουργιών του κάθε αερίου πάνω από ένα ευρύ φάσμα υψηλών θερμοκρασιών και πυκνοτήτων, στην περιοχή όπου τα άτομα είναι πολλαπλώς ιονισμένα.

Σε αυτή την ενότητα θα εξετάσουμε μια τέτοια μέθοδο, που προτείνεται από έναν από τους συγγραφείς (15). Για πιο απλά, η μέθοδος είναι αρκετά ακριβή για τη λύση των πιο πρακτικών προβλημάτων.

Ας θεωρήσουμε ένα αέριο που αποτελείται από άτομα από ένα μόνο στοιχείο. Κατά προσέγγιση, η μέθοδός μας βασίζεται σε δύο βασικά στάδια. Η πρώτη από αυτές είναι η υπόθεση ότι ο αριθμός πυκνότητας του ιόντος n_m και τα δυναμικά ιονισμού I_{m+1} θεωρούνται ότι είναι συνεχείς συναρτήσεις του ιοντικού φορτίου m , λαμβάνονται με σύνδεση των διακριτών τιμών της n_m και I_{m+1} από συνεχείς καμπύλες.

Η συνάρτηση $I(m)$ κατασκευάζεται ενώνοντας τα σημεία I_m στο I, m διάγραμμα

(εικ.3.1) με μία συνεχή καμπύλη, λέγοντας, από μια σειρά από ευθείες γραμμές. Το σύστημα των σχέσεων επανάληψης που καθορίζεται από τις εξισώσεις Saha (3.44) μπορεί στη συνέχεια να μετατραπεί σε μια διαφορική εξίσωση για τη συνάρτηση $n(m)$, με την αντικατάσταση των πεπερασμένων διαφορών από τις αποκλίσεις

$$n(m+1) = n(m) + \frac{dn}{dm}, \quad \Delta m = 1.$$

Η αναλογία των ηλεκτρονικών συναρτήσεων διαμερισμού του ιόντος u_{m+1} / u_m κυμαίνεται συνήθως σε έναν ακανόνιστο τρόπο όταν το m φορτίο αλλάζει την αξία του για ένα δεδομένο στοιχείο, ή όταν το ίδιο το στοιχείο μετασχηματίζεται: αυτή η αναλογία, όμως, είναι πάντα της τάξης της ενότητας. Ας υποθέσουμε ότι αυτό είναι περίπου ίσο με τη μονάδα. Μπορούμε να αντικαταστήσουμε τότε το σύστημα εξισώσεων του Saha από την διαφορική εξίσωση

$$\left(1 + \frac{d \ln n}{dm}\right) n_e = AT^{3/2} \exp\left(-\frac{I(m+1)}{kT}\right), \quad (3.52)$$

όπου

$$A = 2 \left(\frac{2\pi m_e k}{h^2}\right) = 4.8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{deg}^{-3/2} = 6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{ev}^{-3/2}.$$

Μετά, ξαναγράφουμε δίπλα τους όρους διατήρησης των σωματιδίων και φορτίου (3.37) και (3.38) στην ολοκληρωτική μορφή

$$\int n(m) dm = n, \quad (3.53)$$

$$\int mn(m) dm = n_e. \quad (3.54)$$

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών και ακριβή αποτελέσματα από το σύστημα των εξισώσεων Saha που αναπτύσσονται κατωτέρω δείχνουν ότι ένας σημαντικός αριθμός από διπλά ή τριπλά πιο ιονισμένα άτομα είναι πάντα παρούσα στο αέριο.

Επιπλέον, η συνάρτηση κατανομής $n(m)$ έχει μία πολύ στενή και οξεία κορυφή για κάποια αξία m_{\max} που, φυσικά, εξαρτάται τόσο από την πυκνότητα και την θερμοκρασία του αερίου. Αυτό οδηγεί στο δεύτερο στάδιο, που είναι η προσέγγιση ότι η μέση τιμή του ιοντικού φορτίου, καθώς και ο μέσος αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων ανά αρχικό άτομο

$$\bar{m} = \frac{\int mn(m) dm}{\int n(m) dm} = \frac{n_e}{n}, \quad (3.55)$$

είναι ακριβώς ίσο με τη συγκεκριμένη τιμή του m_{\max} για την οποία το ιόν στη συνάρτηση κατανομής $n(m)$ έχει ένα μέγιστο. Προφανώς, αυτή η υπόθεση δικαιολογεί το πόσο μεγαλύτερη και στενότερη είναι η κορυφή της κατανομής $n(m)$.

Δηλώνοντας το δυναμικό ιονισμού των ιόντων με μία «μέση» γόμωση m^- από Γ^- , και σημειώνοντας ότι $dn / dm = 0$ στην κορυφή ή το μέγιστο σημείο, παίρνουμε από (3.52), με τη βοήθεια της (3.55),

$$\bar{m} = \frac{AT^{3/2}}{n} e^{-\bar{m} kT}. \quad (3.56)$$

Προκειμένου να μετατραπεί αυτή η έκφραση σε έναν τύπο για τον προσδιορισμό του μέσου φορτίου (ή του βαθμού ιονισμού) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας T και την πυκνότητα (ο αριθμός πυκνότητας των αρχικών n ατόμων) είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί η σχέση μεταξύ Γ^- και m^- . Ένας ορισμένος βαθμός αυθαιρεσίας υπάρχει εδώ που συνδέεται αποκλειστικά με το φορμαλισμό (στην ακριβή θεωρία) αναθέτοντας δείκτες για τα δυναμικά του ιονισμού. Αν υποδηλώσουμε το δυναμικό ιονισμού ενός m -ιόντος από I_{m+1} (το δυναμικό ιονισμού ενός ουδέτερου ατόμου είναι

I_1), τότε θα πρέπει τυπικά έχουμε $I^- = I(m^- + 1)$. Ορισμένες φορές, ωστόσο, το δυναμικό ιονισμού του m -ιόντος συμβολίζεται με I_m (το δυναμικό ιονισμού ενός ουδέτερου ατόμου είναι τότε I_0). Στην περίπτωση αυτή στην εξίσωση Saha (3.44) I_{m+1} θα πρέπει να αντικατασταθεί από I_m και θα πρέπει να οριστεί επισήμως ίσο με το $I(m^-)$. Φυσικά, αν λάβουμε υπόψη βαρέα στοιχεία σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, όπου ο βαθμός ιονισμού είναι τόσο υψηλός ώστε το m^- είναι της τάξεως των αρκετών δεκάδων, η αυθαιρεσία δεν οδηγεί σε καμία ουσιαστική αλλαγή στην τιμή του m^- (καθώς σε αυτήν την περίπτωση $I_{m+1} - I_m \ll I_m$). Όταν η μέση επιβάρυνση των ιόντων δεν είναι μεγάλη, ωστόσο, η αυθαιρεσία έχει μία σημαντική επίδραση στις δύο τιμές του m^- και των θερμοδυναμικών συναρτήσεων. Αυτό προκύπτει από την προσέγγιση των διακριτών τιμών αντικαθιστώντας από συνεχείς συναρτήσεις. Η σύγκριση των κατά προσέγγιση αποτελεσμάτων και ακριβών υπολογισμών δείχνουν ότι η βέλτιστη συμφωνία λαμβάνεται όταν, όπως και πριν, ορίζουμε το δυναμικό ιονισμού ενός m -ιόντος από $I_{m+1} = I(m+1)$, καθορίζοντας $I_0 = I(0) = 0$, αλλά παραπέμποντας την «μέση» τιμή του δυναμικού I^- στο σημείο $m+1/2$, δηλαδή, με την προϋπόθεση $I^- = I^-(m^- + 1/2)$. Η διαδικασία αυτή φαίνεται να είναι αρκετά φυσική, όταν σημειώσουμε ότι η αλληλουχία των διακριτών τιμών του m διαχωρίζεται με άπειρα διαστήματα $\Delta m=1$.

Λαμβάνοντας το λογάριθμο του (3,56) παίρνουμε στη συνέχεια μία απλή υπερβατική εξίσωση για m (T, n)

$$I(\bar{m} + \frac{1}{2}) = kT \ln \frac{AT^{3/2}}{\bar{m}n}. \quad (3.57)$$

Επειδή η δεξιά πλευρά είναι μία λογαριθμική συνάρτηση του m , δύο ή τρεις διαδοχικές προσεγγίσεις είναι επαρκείς για να ληφθεί μια αρκετά ακριβή τιμή του m ρίζας από ένα διάγραμμα της συνάρτησης $I(m)$.

Ας δείξουμε τώρα ότι η κατανομή του αριθμού πυκνότητας των ιόντων σε σχέση με το φορτίο έχει πάντα μια στενή κορυφή, και ας βρούμε την

εξίσωση που διέπει την κορυφή της συνάρτησης κατανομής. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις διαδοχικά Saha για τις τιμές $m = 1, 2, \dots$, έχοντας θέσει τις αναλογίες των ηλεκτρονικών συναρτήσεων διαμερισμού ίσο με τη μονάδα, και χρησιμοποιώντας τον ορισμό του «μέσου όρου» δυναμικό (3.56), έχουμε

$$\frac{n_{m+l}}{n_m} = \exp \left[- \sum_{i=1}^l \frac{I_{m+i} - \bar{I}}{kT} \right],$$

$$\frac{n_{m-l}}{n_m} = \exp \left[- \sum_{i=0}^l \frac{\bar{I} - I_{m-i}}{kT} \right],$$

όπου $l = 1, 2, 3, \dots$. Ας επιλέξουμε m ίση με την τιμή για την οποία n_m είναι το μέγιστο. Η ποσότητα \bar{I} αντιστοιχεί περίπου με το δυναμικό ιονισμού τέτοιων ιόντων, έτσι ώστε όλοι οι όροι στην άθροιση να είναι θετικοί και οι συγκεντρώσεις ιόντων μειώνονται και στις δύο πλευρές το μέγιστο. Για να προσδιοριστεί η σχέση που διέπει το σχήμα και το πλάτος της κορυφής, εισάγουμε τις συνεχείς συναρτήσεις $n(m)$ και $I(m)$.

Επεκτείνοντας, έχουμε περίπου

$$I(m) \approx \bar{I} + \left(\frac{dI}{dm} \right) (m - \bar{m}),$$

από την οποία παίρνουμε την καμπύλη κατανομής Gaussian

$$n(m) = n_{\max} \exp \left[- \left(\frac{m - \bar{m}}{\Delta} \right)^2 \right] \quad (3.58)$$

με μια κορυφή μισού πλάτους

$$\Delta = [2kT / (dI/dm)]^{1/2}. \quad (3.59)$$

Σημειώνοντας ότι κατά μέσο όρο, για τα διαφορετικά στοιχεία και διαφορετικούς βαθμούς ιονισμού, οι ενδεχόμενες αυξήσεις ιονισμού με ιονικό φορτίο ταχύτερα από ό, τι την ίδια γόμωση (ότι $dl / dm > l / m$), βρίσκουμε ότι

$$\Delta < \left(\frac{2kT\bar{m}}{\bar{l}} \right)^{1/2} = \left(\frac{2\bar{m}}{x_1} \right)^{1/2}, \quad \bar{x}_1 = \frac{\bar{l}}{kT}. \quad (3.60)$$

Βάζοντας σε αριθμητικές τιμές από \bar{x}_1 και \bar{m} προσδιοριζόμενες, για παράδειγμα, από τον Πίνακα 3.3 για τον αέρα, βλέπουμε ότι το $\Delta < 1$, ότι η κορυφή είναι πραγματικά στενή.*

Ενδεικτικές εκφράσεις για τις διάφορες θερμοδυναμικές συναρτήσεις μπορούν να ληφθούν από τις ακριβείς εξισώσεις υποθέτοντας ότι η συνάρτηση κατανομής του ιόντος $n(m)$ έχει μια πολύ στενή κορυφή, είναι σχεδόν μια συνάρτηση δέλτα για m . Με άλλα λόγια, υποθέτουμε ότι όλα τα ιόντα έχουν την ίδια μη ολοκληρωμένη «μέση» γόμωση \bar{m} . Η ειδική εσωτερική ενέργεια (3.36) τότε γίνεται

$$\varepsilon = \frac{3}{2}N(1 + \bar{m})kT + NQ(\bar{m}) \quad (3.61)$$

(παραμελώντας την ηλεκτρονική ενέργεια διέγερσης). Εδώ η συνεχής συνάρτηση $Q(m)$, όπως με $l(m)$, παρίσταται γραφικώς συνδέοντας τις διακριτές τιμές Q_m προσδιορισμένες από (3,35) με μία συνεχή καμπύλη. Σημειώνουμε ότι εδώ η καλύτερη συμφωνία με ακριβείς υπολογισμούς λαμβάνεται θέτοντας $\bar{Q} = Q(\bar{m})$ σε (3,61) σε αντίθεση με ορίζοντας $\bar{l} = l(\bar{m} + 1/2)$.

Η πίεση αυτή δίδεται από

$$p = n(1 + \bar{m})kT. \quad (3.62)$$

Η ειδική εντροπία (3.48) (εάν αμελήσουμε την ηλεκτρονική διέγερση και υποθέσουμε το στατιστικό βάρος όλων των ιόντων να είναι ίδιο και ίσο με g) βρίσκεται να είναι

$$S = Nk \ln \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{e^{5/2} g}{n} + Nk\bar{m} \ln \left(\frac{2\pi m_e k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{e^{5/2} g}{n\bar{m}}. \quad (3.63)$$

Θέτοντας $S = \text{const}$ και χρησιμοποιώντας την (3.57), παίρνουμε την εξίσωση του ισεντροπικού σε παραμετρική μορφή

$$\frac{T^{3/2}}{n} \exp \left\{ \bar{m} \left[\frac{I(\bar{m} + \frac{1}{2})}{kT} + \frac{5}{2} \right] \right\} = \text{const}. \quad (3.64)$$

Η παράμετρος εδώ είναι \bar{m} : η σταθερά στη δεξιά πλευρά καθορίζεται από τις τιμές T_0 και n_0 μέσω του οποίου ο ισεντροπικός περνά. Η ανωτέρω μέθοδος για την εύρεση του βαθμού ιοντισμού και των θερμοδυναμικών συναρτήσεων μπορεί εύκολα να γενικευθεί για να περιλαμβάνει μίγματα αερίου. Για παράδειγμα, τα «μέσα» ιονικά φορτία \bar{m}_1 και \bar{m}_2 του καθενός από τα στοιχεία σε ένα μίγμα δύο στοιχείων βρίσκονται από το σύστημα των δύο υπερβατικών εξισώσεων

$$I_1(\bar{m}_1 + \frac{1}{2}) = I_2(\bar{m}_2 + \frac{1}{2}) = kT \ln \frac{AT^{3/2}}{n(c_1\bar{m}_1 + c_2\bar{m}_2)}, \quad (3.65)$$

* Το γεγονός ότι η κορυφή της κατανομής n_m είναι στενή, με Δ της τάξεως της «πεπερασμένης» διαφοράς $\Delta m = 1$, καθιστά γενικά το μετασχηματισμό των αποκλίσεων σε σχέση με το m δίχως νόημα. Ωστόσο, η μέθοδος δίνει αποτελέσματα τα οποία είναι καλύτερα από κάθε λογική αιτιολόγηση που θα έδειχνε.

όπου c_1 και c_2 είναι οι συγκεντρώσεις ατόμου και των δύο στοιχείων, I_1 και I_2 οι καμπύλες του δυναμικού του ιονισμού, και η είναι ο συνολικός αριθμός πυκνότητας των αρχικών ατόμων. Η ειδική εσωτερική ενέργεια είναι

$$\varepsilon = \frac{3}{2}N(1 + c_1\bar{m}_1 + c_2\bar{m}_2)kT + Nc_1Q_1(\bar{m}_1) + Nc_2Q_2(\bar{m}), \quad (3.66)$$

(κλπ. Σε πολλές περιπτώσεις, ωστόσο, υπάρχει μικρό πλεονέκτημα στην περιπλοκή των υπολογισμών με τον τρόπο αυτό. Εάν τα διαδοχικά δυναμικά ιονισμού για τα διάφορα άτομα δεν διαφέρουν πολύ το ένα από το άλλο, είναι βολικό να εισαγάγουμε ένα «μέσο» καμπύλης δυναμικού I (\bar{m}), λαμβάνοντας υπόψη όλα τα άτομα ως όμοια και τις τιμές των διαδοχικών δυνατοτήτων ως μέσο όρο σε σχέση με όλα τα στοιχεία, σύμφωνα με το ποσοστό τους στο μίγμα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.4

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΚΑΤΑ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΚΑΙ ΑΚΡΙΒΕΙΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ ΤΟΥ ΒΑΘΜΟΥ ΙΟΝΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΤΟΥ ΑΕΡΑ

$T^\circ\text{K}$	$\rho_0 = 1.29 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$		$\rho = 10^{-2} \rho_0$	
	$1 + \bar{m}$	$\varepsilon, \frac{\text{ev}}{\text{atom}}$	$1 + \bar{m}$	$\varepsilon, \frac{\text{ev}}{\text{atom}}$
30,000	1.68	16.6	2.30	33
	1.77	23	2.21	33
50,000	2.4	40.5	3.35	83
	2.42	47.8	3.26	80
100,000	3.72	126	5.10	243
	3.75	140	5.16	252

Οι άνω αριθμοί σε κάθε ζεύγος τιμών ελήφθησαν από την προσεγγιστική μέθοδο του (15), ενώ οι χαμηλότεροι ελήφθησαν από το έργο του Selivanov και Shlyapintokh (4).

Ο πίνακας 3.4 συγκρίνει για τον αέρα τις κατά προσέγγιση τιμές του βαθμού ιονισμού και της εσωτερικής ενέργειας με τις ακριβείς τιμές που λαμβάνονται με Selivanov και Shlyarintokh (4). Είναι προφανές ότι ακόμη και σε χαμηλούς βαθμούς ιονισμού, όπου το σφάλμα θα πρέπει να είναι ιδιαίτερα μεγάλο, η κατά προσέγγιση μέθοδος δίνει αρκετά καλή ακρίβεια. Το σφάλμα σε υψηλούς βαθμούς ιονισμού δεν υπερβαίνει ένα μικρό ποσοστό.

Η μέθοδος αντανακλά σωστά όλες τις παρατυπίες στη μεταβολή του \bar{m} και ϵ με τη θερμοκρασία και πυκνότητα, που αντιστοιχούν στα απότομα άλματα των δυναμικών ιονισμού που λαμβάνουν χώρα με τις μεταβάσεις από ιόντα με γεμάτα περιβλήματα ηλεκτρονίων σε ιόντα με κενά περιβλήματα. Οι υπολογισμοί έχουν δείξει επίσης ότι

δίνουν ικανοποιητική ακρίβεια για το ξένο. Δεδομένου ότι οι δυναμικοί ιονισμού καμπύλες για όλα τα στοιχεία είναι παρόμοια με μεταξύ τους, μπορούμε να ελπίζουμε ότι η προσεγγιστική μέθοδος θα είναι αρκετά ακριβείς για άλλα αέρια επίσης.

§8. Τύποι παρεμβολής και ο αποτελεσματικός αδιαβατικός εκθέτης

Οι υπολογισμένες θερμοδυναμικές συναρτήσεις πινακοποιούνται (συνοψίζονται) ως μία συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πυκνότητας (ή πίεση). Η χρήση τέτοιων πινάκων στην επίλυση προβλημάτων δυναμικών αερίου είναι, ωστόσο, πολύ άβολη. Είναι πολύ πιο βολικό να χρησιμοποιηθούν απλοί τύποι παρεμβολής που προσεγγίζουν τα καταχωρημένα δεδομένα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η προσέγγιση των πραγματικών λειτουργιών για τις περιπτώσεις στις οποίες ορίζεται κατάλληλα αδιαβατικός εκθέτης, ο οποίος χαρακτηρίζει υδροδυναμικές διαδικασίες, και αποδεικνύεται ότι είναι σχεδόν σταθερός. Η χρήση του σταθερού «αποτελεσματικού αδιαβατικού εκθέτη» ή «η αποτελεσματική αναλογία των ειδικών θερμοτήτων» μας δίνει τη δυνατότητα να

εφαρμόσουμε παρόμοιες και ακριβείς λύσεις των εξισώσεων δυναμικών αερίου, λύσεις οι οποίες κατά κανόνα μπορούν να αποκτηθούν μόνο για ένα αέριο με σταθερές ειδικές θερμότητες. Ισεντροπικές σχέσεις μεταξύ οποιονδήποτε δύο θερμοδυναμικών παραμέτρων, για παράδειγμα, T και p ή p και ρ , τα οποία αποτελούν μερικής δονητικής διέγερσης, διάστασης, και ιοντισμού δεν μπορεί πλέον να περιγράφονται από τις εξισώσεις για ένα τέλειο αέριο με σταθερές ειδικές θερμότητες. Ένα γ εκθέτης μπορεί να οριστεί τυπικά σε κάθε σημείο κατά τέτοιο τρόπο ώστε η πραγματική ισεντροπικός γειτονικά του σημείου αυτού να συμπίπτει περίπου με το τέλειο ισεντροπικό του αερίου. Για να ικανοποιήσει αυτή την κατάσταση, θέτουμε

$$\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln \rho}\right)_s = \gamma' - 1 \quad \text{or} \quad \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \rho}\right)_s = \gamma''^*.$$

Ωστόσο, οι εκθέτες που αντιστοιχούν σε διαφορετικές επιλογές των θερμοδυναμικών παραμέτρων είναι διαφορετικές σε γενικές γραμμές. Συνεπώς, προκειμένου να εισαχθεί ένας αποτελεσματικός αδιαβατικός γ εκθέτης στην κλίμακα ενδιαφέροντος των T και p (ή p και ρ), είναι αναγκαίο να καθοριστούν με τρόπο τέτοιο ώστε να αντικατοπτρίζει τη φύση της δυναμικής διαδικασίας του αερίου.

Στο συνηθισμένο σχήμα η τρίτη δυναμική σχέση του αερίου είναι η εξίσωση διατήρησης της ενέργειας. Για να κλείσει το σύστημα των υδροδυναμικών εξισώσεων για ένα ιδανικό ρευστό+, αρκεί να εισαχθεί μία σχέση μεταξύ της εσωτερικής ενέργειας e , της πίεσης και της πυκνότητας (p , ρ).

**Σημείωση του συντάκτη. Η ποσότητα γ'' ονομάζεται συχνά ισεντροπικός εκθέτης. Είναι ο λόγος του τετραγώνου της ταχύτητας του ήχου p / ρ , και σε πολλά προβλήματα παίζει ρόλο πιο θεμελιώδης από εκείνη του αποτελεσματικού αδιαβατικού γ εκθέτη. Στις Hugoniot σχέσεις για ισχυρούς κραδασμούς γ είναι μεγαλύτερη σημασία από ό, τι γ'' .*

+ Οι υδροδυναμικές ενός ιδανικού ρευστού δεν λαμβάνουν υπόψη ούτε το ιξώδες ή τη θερμική αγωγιμότητα.

Αυτή η σχέση συνήθως δίνεται από τον τύπο

$$\varepsilon = \frac{1}{\gamma - 1} \frac{p}{\rho}$$

Έχουμε καθορίσει έναν αδιαβατικό εκθέτη στην κλίμακα ενδιαφέροντος των p και ρ από καταχώρηση σε πίνακα την ποσότητα

$$\gamma - 1 = \frac{p}{\rho\varepsilon} \quad (3.67)$$

και την επιλογή μιας σταθερής τιμής της $\gamma-1$ που προσεγγίζει καλύτερα τις διάφορες τιμές του $p / \rho\varepsilon$. Ως αποτέλεσμα, η ισεντροπική εξίσωση $d\varepsilon + p dV = 0$ ($V = 1/\rho$) παίρνει τη συνεχή- γ μορφή $p \sim \rho^\gamma$, $\varepsilon \sim \rho^{\gamma-1}$ με μία αποτελεσματική συνεχή τιμή του γ . Η ειδική εσωτερική ενέργεια ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πυκνότητας είναι πιο βολικά προσεγγισμένη από μια σχέση ισχύος-νόμο

$$\varepsilon = a T^\alpha V^\beta \quad (3.68)$$

με σταθερές αξίες ενός a , α , και β . Στην περιοχή όπου δονητικοί βαθμοί ελευθερίας και είναι πλήρως διεγερμένοι, η ειδική θερμότητα είναι ανεξάρτητη από την πυκνότητα και $\beta = 0$. Στις περιοχές διαστάσεως και ιοντισμού, η ειδική θερμότητα αυξάνει πάντα με τη μείωση της πυκνότητας, δεδομένου ότι στην περίπτωση αυτή υπάρχει μία αύξηση του βαθμού διαμερισμού ή ιοντισμού με αντίστοιχη αύξηση των απωλειών ενέργειας. Συνεπώς, ο β εκθέτης είναι πάντα θετικός. Ο εκθέτης α είναι συνήθως μεγαλύτερος από την ενότητα, δεδομένου ότι οι συγκεκριμένες αυξήσεις θερμότητας με θερμοκρασία στην περιοχή όπου η μερική διέγερση των δονητικών τρόπων λαμβάνει χώρα, καθώς και στις περιοχές διαστάσεως και ιοντισμού. Όταν η συνάρτηση $\varepsilon(T, V)$ προσεγγίζεται από την (3.68) με συνεχή εκθέτες α και β , και οι συναρτήσεις $p(\varepsilon, \rho)$ ή $p(\varepsilon, V)$ προσεγγίζονται από (3,67) με σταθερή γ , τότε οι τρεις σταθερές α , β και γ δεν μπορεί να επιλέγονται ανεξάρτητα.

Οι λειτουργίες $p(\varepsilon, V)$ και $\varepsilon(T, V)$ πρέπει να ικανοποιούν τη γενική σχέση θερμοδυναμικής

$$p + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Η άμεση υποκατάσταση δείχνει ότι οι τρεις ποσότητες α , β και γ συνδέονται από

$$\gamma - 1 = \frac{\beta}{\alpha - 1}, \quad (3.69)$$

υπό την προϋπόθεση, βεβαίως, ότι οι εν λόγω ποσότητες να είναι εξασφαλισμένες σταθερές. Στην παραπάνω παρεμβολή (όπως μπορεί εύκολα να ελεγχθεί από την εξίσωση ισεντροπική $d\varepsilon + p dV = 0$) οι ισεντροπικές σχέσεις μεταξύ T και ρ και ε και ρ επίσης χαρακτηρίζονται από ένα ενιαίο γ εκθέτη, ακριβώς όπως και στην περίπτωση της κλασικής περίπτωσης του τέλει αερίου με σταθερές ειδικές θερμότητες όπου

$$T \sim \rho^{\gamma-1}, \quad \varepsilon \sim \rho^{\gamma-1}, \quad p \sim \rho^\gamma, \quad \gamma = \text{const.}$$

Το αποτέλεσμα αυτό λαμβάνεται παρά το γεγονός ότι οι συγκεκριμένες θερμότητες είναι συναρτήσεις τόσο της θερμοκρασίας και του όγκου.

Ο πίνακας 3.2 παρουσιάζει τις αριθμητικές τιμές του αποτελεσματικού αδιαβατικού εκθέτη από καταχώρησή τους σε πίνακες $1 + p / \rho \varepsilon = \gamma$ για πολλαπλό ιονισμένο αέρα. Είναι προφανές ότι το γ μειώνεται με τη μείωση της πυκνότητας.

Στο εύρος των θερμοκρασιών από $10,000^\circ\text{K}$ ως $250,000^\circ\text{K}$ και των πυκνοτήτων από $10\rho_0$ ως $10^{-3}\rho_0$ (ρ_0 είναι η σταθερή ατμοσφαιρική

πυκνότητα) η εσωτερική ενέργεια του αέρα μπορεί να προσεγγιστεί χονδρικά από (3.68) με τις σταθερές που δίνονται από τη σχέση

$$\varepsilon = 8.3 \left(\frac{T^\circ}{10^4} \right)^{1.5} \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{0.12} \text{ ev/molecule.} \quad (3.70)$$

Ο αποτελεσματικός αδιαβατικός εκθέτης που λαμβάνεται από (3,69) είναι $\gamma = 1,24$.

Είναι σημαντικό ότι η ποσότητα γ όπως προσδιορίζεται από (3.67) μεταβάλλεται πολύ λιγότερο από ό, τι κάνουν οι α και β εκθέτες στο (3.68). Αυτή είναι μια ευνοϊκή κατάσταση δεδομένου ότι η λειτουργία $\varepsilon(T, V)$ δεν είναι στην πραγματικότητα αναγκαία για τον υπολογισμό των ισεντροπικών διεργασιών: αρκεί να γνωρίζουμε $\varepsilon(p, V)$ ή $p(\varepsilon, V)$ όπως δίνονται από την (3.67). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, κατά προσέγγιση σε μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και πυκνοτήτων, ο αποτελεσματικός αδιαβατικός εκθέτης και οι εκθέτες α και β στο (3.68) διαφέρουν πολύ λίγο από το ένα στο άλλο αέριο. Ότι αυτό θα πρέπει να είναι έτσι είναι αρκετά σαφές, δεδομένου ότι οι πιθανές καμπύλες ιονισμού είναι σε γενικές γραμμές παρόμοιες η μία με την άλλη και διαφέρουν μόνο στις λεπτομέρειες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά της ενέργειας και πίεσης εντός στενών ορίων της θερμοκρασίας και της πυκνότητας.

§9. Η καμπύλη Hugoniot με διαχωρισμό και ιονισμό

Οι αλλαγές στις μεταβλητές ροής σε ένα κρουστικό κύμα σε ένα αέριο με σταθερές ειδικές θερμότητες υπολογίστηκαν στο Κεφάλαιο I. Στην περίπτωση ενός ισχυρού κρουστικού κύματος, όπου η πίεση πίσω από το μπροστινό είναι πολύ μεγαλύτερη από την αρχική πίεση $p_1 \gg p_0$, ο λόγος της πυκνότητας σε όλη την κρούση προσεγγίζει οριακή τιμή της $K = (\gamma+1) / (\gamma-1)$. Έτσι, σε ένα μονοατομικό αέριο (αδρανή αέρια, ατμοί μετάλλων) $c_v = 3/2 Nk$, $\gamma = 3/5$, και $K = 4$, ενώ σε ένα διατομικό αέριο με τη μη-διεγερμένη κατάσταση ταλάντωσης $c_v = 5/2 NkT$, $\gamma = 7/5$ και $K = 6$ *. Είναι προφανές από την εξίσωση για την K , στην περίπτωση ενός αερίου με σταθερές ειδικές θερμότητες ότι ο λόγος πυκνότητας σε όλη την κρούση είναι μεγαλύτερος,

** Πρακτικά, η οριακή αναλογία της πυκνότητας του δ επιτυγχάνεται σε ένα διατομικό αέριο με δόνηση αδιέγερτη μόνο για χαμηλές αρχικές θερμοκρασίες T_0 . Διαφορετικά, η αναλογία πίεσης p_1/p_0 δεν είναι αρκετά μεγάλη για να εξετάσει την κρούση ως «ισχυρή», για εκείνες τις θερμοκρασίες πίσω από το κύμα που δεν διεγείρει την δονητική λειτουργία.*

υψηλότερες είναι οι ειδικές θερμότητες και η πιο κοντά στην ενότητα είναι η συγκεκριμένη αναλογία θερμότητας. Η τάση για αύξηση του δείκτη πυκνότητας με αύξηση στην ειδική θερμότητα είναι επίσης αλήθεια στην γενική περίπτωση, όπου η ειδική θερμότητα είναι μία συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πυκνότητας. Εάν ένα διατομικό αέριο είναι τόσο πυκνό ώστε κατά διέλευση μέσω ενός ισχυρού κρουστικού κύματος η δονητική λειτουργία πλήρως διεγείρεται ακόμη και πριν αρχίσει ο διαμερισμός, τότε η ειδική θερμότητα πίσω από το κύμα αυξάνεται και προσεγγίζει την τιμή $c_u = 7/2 NkT$, η συγκεκριμένη αναλογία θερμότητας ή αδιαβατικός εκθέτης προσεγγίζει $\gamma = 9/7$, και ο λόγος της πυκνότητας σε όλο το κύμα αυξάνεται σε $K = 8$.

Ο διαμερισμός και ιονισμός οδηγούν σε περαιτέρω αύξηση του δείκτη πυκνότητας. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι ο λόγος πυκνότητας επηρεάζεται μόνο από το τμήμα της ειδικής θερμότητας η οποία συνδέεται με το δυναμικό και την εσωτερική ενέργεια των σωματιδίων, δηλαδή, με την ενέργεια του διαμερισμού και ιονισμού, με την περιστροφική και δονητική ενέργεια των μορίων, καθώς και με την ηλεκτρονική ενέργεια διέγερσης των ατόμων και των ιόντων. Η αύξηση στην ειδική θερμότητα ως αποτέλεσμα της αύξησης του αριθμού των σωματιδίων δεν επηρεάζει την αναλογία πυκνότητας, δεδομένου ότι η αύξηση στην μεταγραφική ενέργεια των σωματιδίων συνοδεύεται από μια αντίστοιχη αύξηση στην πίεση του αερίου. Η μεταβολή του αριθμού των σωματιδίων δεν επηρεάζει άμεσα τον αδιαβατικό εκθέτη γ , ο οποίος καθορίζει την αναλογία πυκνότητας. Μπορούμε εύκολα να αποδείξουμε αυτή τη δήλωση γράφοντας την

εσωτερική ενέργεια ως το άθροισμα $\varepsilon = \varepsilon_{\text{trans}} + Q$, όπου το Q περιλαμβάνει την δυναμική ενέργεια και την ενέργεια των εσωτερικών βαθμών ελευθερίας των σωματιδίων. Σημειώνοντας ότι η πίεση είναι $p = 2/3\rho\varepsilon_{\text{trans}}$, αντικαθιστούμε αυτές τις εκφράσεις στη Hugoniot σχέση (1.71). Παραμελώντας την αρχική ενέργεια και πίεση, δηλαδή, υποθέτοντας ότι το κρουστικό κύμα να είναι ισχυρό, βρίσκουμε για την οριακή τιμή του λόγου πυκνότητας *

$$K = 4 + \frac{3Q}{\varepsilon_{\text{trans}}} \quad (3.71)$$

Όσο μεγαλύτερη είναι η σχετική σημασία των δυνατοτήτων και των εσωτερικών πηγών ενέργειας, τόσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά από την τιμή μονοατομικού αερίου του 4.

Με την αποσύνδεση και ιονισμό η δυναμική ενέργεια μετατρέπεται συνήθως σε μεγαλύτερη από την μεταφραστική ενέργεια των σωματιδίων και η αναλογία πυκνότητας σε όλη την κρούση είναι μάλλον μεγάλη, της τάξης του 10-12 (ή ακόμα μεγαλύτερη). Η αναλογία πυκνότητας είναι ιδιαίτερα μεγάλη όταν η αρχική πυκνότητα είναι χαμηλή, και όταν ο βαθμός του διαμερισμού και ιονισμού είναι πολύ υψηλός σε μια δεδομένη θερμοκρασία +.

*Σε ένα έγγραφο από τους συγγραφείς (16) η εσφαλμένη σχέση $K = 4 / (1 - 3Q/\varepsilon_{\text{trans}})$ δόθηκε (εξίσωση (2.5) στη θέση του (3,71)).

+ Έτσι, για παράδειγμα, τα κύματα κρούσης όταν πολλαπλασιάζονται μέσω αέρα σε ένα αρχική πίεση $p_0 = 10^{-4} \text{ atm}$ με ταχύτητες $D \sim 6.5 - 12$ χλμ/δευτ (Mach αριθμούς $M \sim 20 - 35$), ο δείκτης πυκνότητας σε όλη την κρούση είναι περίπου 17.

Για τα βαρέα αέρια με ιονισμό η αναλογία πυκνότητας δεν παραμένει σταθερή, καθώς η αντοχή του κύματος αυξάνεται. Η σχετική συνεισφορά της δυναμικής ενέργειας μειώνεται σταδιακά αφού η αναλογία πυκνότητας

έχει φθάσει σε ένα μέγιστο στο διαμερισμό ή στην πρώτη περιοχή ιονισμού, διότι το μεταφραστικό ενέργειας αυξάνεται ταχύτερα από το δυναμικό ενέργειας, ως αποτέλεσμα της αύξησης του αριθμού των σωματιδίων. Η αναλογία πυκνότητας στην περίπτωση αυτή, μειώνεται σταδιακά. Αυτή η κατάσταση επικρατεί μέχρις ότου όλα τα ηλεκτρόνια να απομακρυνθούν από το κάθε ηλεκτρονικό κέλυφος. Ένα μεγάλο άλμα υπάρχει πάντα, μεταξύ των δυναμικών ιονισμού του τελευταίου ηλεκτρονίου σε ένα κέλυφος και του πρώτου ηλεκτρονίου του ακόλουθου κλειστού κελύφους. Αυτό το άλμα είναι ιδιαίτερα μεγάλο μεταξύ των L και K κελυφών. Για παράδειγμα, σε άζωτο είναι 97eV και 550eV, σε οξυγόνο είναι 137eV και 735eV. Στον αέρα υπάρχει, συνεπώς, ένα αρκετά ευρύ φάσμα των ισχυρών κραδασμών, περίπου στην περιοχή θερμοκρασιών από 500.000 έως 700.000°K, όταν όλα τα ηλεκτρόνια των ατόμων οξυγόνου και αζώτου πληρούν των κελυφών L έχουν ήδη αφαιρεθεί και ο ιονισμός των κελυφών K δεν έχει αρχίσει ακόμη, έτσι ώστε μόνο παρόμοια-ήλιου ιόντα υπάρχουν στο αέριο. Όταν μια περαιτέρω αύξηση στα αποτελέσματα αντοχής της κρούσης στην απομάκρυνση των ηλεκτρονίων K, η ενέργεια ιονισμού αυξάνει πάλι απότομα, η σχετική συμβολή της δυναμικής ενέργειας (όπως κατά την έναρξη του πρώτου ιονισμού) αυξάνεται, και η αναλογία πυκνότητας διέρχεται διαμέσου ενός δεύτερου, ορισμένου σαφώς κατά το ανώτατο όριο. Από τη μάζα και τις σχέσεις διατήρησης ορμής (1,61) και (1,62), η πίεση πίσω από ένα ισχυρό κρουστικό κύμα δίνεται από

$$p_1 = \rho_0 D^2 \left(1 - \frac{1}{K} \right). \quad (3.72)$$

Η πίεση δεν είναι πολύ ευαίσθητη στην τιμή του λόγου πυκνότητας, ιδιαίτερα σε υψηλές αναλογίες πυκνότητας, και είναι περίπου ανάλογη προς το τετράγωνο της ταχύτητας διάδοσης του κύματος D. Για παράδειγμα, με την $K \sim 10$ μέσα σε αυτό είναι περίπου 10%. Η ειδική ενθαλπία πίσω από την κρούση

$$h_1 = \frac{D^2}{2} \left(1 - \frac{1}{K^2} \right) \quad (3.73)$$

(όπως προέρχεται από (1,61), (1,62), και (1.64)) είναι ακόμα πιο στενά ανάλογη προς το τετράγωνο της ταχύτητας. Στο εξεταζόμενο παράδειγμα αυτή είναι εντός της τάξης του 1%.

Η θερμοκρασία, η οποία σε ένα αέριο με σταθερές ειδικές θερμότητες είναι επίσης ανάλογη με το τετράγωνο της ταχύτητας, με την αύξηση της αντοχής της κρούσης, αυξάνεται με παρόν τη διάσταση και ιονισμό, αν και πολύ πιο αργά. Στην μεμονωμένα ιονισμένη περιοχή αυτή την επιβράδυνση της αύξησης της θερμοκρασίας έρχεται ως αποτέλεσμα της σχετικής αύξησης της ενέργειας χαμένη στον ιονισμό, στην αύξηση της ποσότητας $Q / \epsilon_{\text{trans}} \sim Q / T$: μεταγενέστερα, όταν η συνεισφορά του δυναμικού ενέργειας στην εσωτερική ενέργεια μειώνεται σε σύγκριση με

τη μεταφραστική ενέργεια, η βραδύτερη αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να εξηγηθεί από την αύξηση του αριθμού των σωματιδίων, στην οποία τόσο ϵ_{trans} και p είναι αναλογικό:

$$\epsilon_{\text{trans}} = \frac{3}{2}N(1 + \bar{m})kT, \quad p = n(1 + \bar{m})kT.$$

Σημειώνουμε ότι μετά τον πλήρη ιονισμό, όταν ϵ_{trans} αυξάνεται με την αύξηση της δύναμης και θερμοκρασίας κρούσης πίσω από την κρούση, ενώ το Q παραμένει αμετάβλητο, ο δείκτης πυκνότητας προσεγγίζει 4 (χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η θερμική ακτινοβολία), καθώς η δύναμη αυξάνεται. Αυτό είναι προφανές από (3,71). Στο υδρογόνο, για παράδειγμα, στην περιοχή της πλήρους διάστασης και ιονισμού η δυναμική ενέργειας ανά άτομο είναι 15.74 ev (η ενέργεια διάστασης ανά H άτομο είναι 2,24 ev και η ενέργεια ιονισμού είναι 13,5 ev) και η μεταφραστική ενέργεια ανά άτομο (η ενέργεια ενός πρωτονίου και ηλεκτρονίου) είναι $3kT = \text{ev } 3T$, έτσι ώστε

$$K = 4 + \frac{15.74}{T_{\text{ev}}} \rightarrow 4 \quad \text{as } T \rightarrow \infty$$

(ουσιαστικά πλήρης ιονισμός του υδρογόνου με ατμοσφαιρική πυκνότητα μπροστά του κύματος λαμβάνει χώρα ακόμα και σε $T \sim 100,000^\circ\text{K} \sim 10\text{eV}$).

Η επίδραση της διαστάσεως και ιονισμού από τις ποσότητες πίσω από ένα κρουστικό κύμα απεικονίζεται στον Πίνακα 3.5. Οι υπολογισμοί είναι για τον αέρα αρχικά στο πρότυπο πυκνότητας. Τα χαμηλής θερμοκρασίας δεδομένα με διεγερμένους δονητικούς τρόπους που λαμβάνονται από το βιβλίο του Zel'dovich (17): οι υπολογισμοί με διάσταση και την έναρξη του πρώτου ιονισμού έγιναν από Davies (18). Οι ποσότητες πίσω από μία κρούση σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών από 20.000 έως 500.000°K υπολογίσθηκαν από Selivanov και Shlyarintokh (4) (που αναφέρθηκε προηγουμένως).

FLOW QUANTITIES BEHIND A SHOCK WAVE IN AIR WITH STANDARD CONDITIONS AHEAD OF THE WAVE ($p_0 = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 293^\circ\text{K}$)

$T^\circ\text{K}$	D , km/sec	p_1 , atm	ρ_1/ρ_0	$T^\circ\text{K}$	D , km/sec	p_1 , atm	ρ_1/ρ_0
293	0.33	1	1	14,000	9.31	1,000	11.10
482	0.70	5	2.84	20,000	11.8	1,650	10.10
705	0.98	10	3.88	30,000	15.9	2,980	9.75
2,260	2.15	50	6.04	50,000	23.3	6,380	8.97
4,000	3.35	127	8.58	100,000	40.1	19,200	8.62
6,000	4.54	236	9.75	250,000	81.6	76,500	7.80
8,000	5.64	366	10.30	500,000	114.0	143,900	6.27
10,000	6.97	561	11.00				

Οι ποσότητες ροής πίσω από τα κρουστικά κύματα στον αέρα σε ένα ευρύ φάσμα των αρχικών πιέσεων

(από την τυπική πίεση $p_0 \sim 10^{-5}$ atm) έχουν υπολογισθεί από τον Rozhdestvenskii (19) και Gorban' (20) (για θερμοκρασίες πίσω από το κύμα όχι μεγαλύτερες από 12.000° K). Ένας αριθμός συγγραφέων έχει υπολογίσει ποσότητες πίσω από κρουστικά κύματα για άλλα αέρια, καθώς: σε αργό και υδρογόνο (Prokof'ev (21)), σε αργό (Resler, Lin, και Kantrowitz (22)), σε ξένο (Sabol (23)), καθώς και σε υδρογόνο και ξένο (Kholev (24)). Οι διαδικασίες είναι ποιοτικά παρόμοιες για όλα τα αέρια, και οι καμπύλες Hugoniot είναι συνεπώς όλες μάλλον παρόμοιες.

Οι υπολογισμένες Hugoniot καμπύλες για το αργό και το ξένο βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα που αποκτούνται από τους σωλήνες κρούσης. Ικανοποιητική συμφωνία ανάμεσα στους υπολογισμούς και το πείραμα έχει επίσης αποκτηθεί για τον αέρα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η υπολογισμένη συμπεριφορά της Hugoniot καμπύλης για τον διαχωρισμένο αέρα επηρεάζεται έντονα από την αξία που αποδόθηκε στην ενέργεια διάσπασης του αζώτου (οι δύο προηγούμενες αντικρουόμενες τιμές ήταν 7.38eV και 9.74eV). Πειράματα από τον Christian και Yarger (25), οι οποίοι μελέτησαν τα κρουστικά κύματα στον αέρα χρησιμοποιώντας ένα σωλήνα κρούσης, έχουν επιβεβαιώσει ότι η πειραματική καμπύλη Hugoniot είναι πιο κοντά στην ήδη υπολογισμένη που παίρνει ενέργεια για την αποσύνδεση του αζώτου 9.74eV . Η τιμή αυτή υποστηρίζεται επίσης από τα πειράματα του Model' (26), ο οποίος μετρήσε την ταχύτητα κύματος και τη (με μια οπτική μέθοδο) θερμοκρασία πίσω από το κύμα.

§10. Οι Hugoniot σχέσεις με ακτινοβολία ισορροπίας

Σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (ή πολύ χαμηλές πυκνότητες), όταν η ενέργεια και η πίεση της ακτινοβολίας ισορροπίας είναι συγκρίσιμες με την ενέργεια και πίεση του ρευστού, το αποτέλεσμα της ακτινοβολίας θα πρέπει να ληφθεί στον υπολογισμό της Hugoniot καμπύλης. (Προφανώς, θα πρέπει να ελεγχθεί πρώτα αν η ισορροπία ανάμεσα στην ακτινοβολία και στο ρευστό επιτυγχάνεται υπό τις δεδομένες συνθήκες του προβλήματος.)

Ας θεωρήσουμε ένα πολύ ισχυρό κρουστικό κύμα που διαδίδεται ένα ψυχρό αέριο, και ας υποθέσουμε ότι η ροή της ακτινοβολίας σε αμφότερες πλευρές του κύματος είναι μηδέν. Μπορούμε επίσης να υποθέσουμε ότι η ακτινοβολία πίσω από τη μπροστινή κρούση είναι σε ισορροπία (τα μέσα με τα οποία η ισορροπία είναι εγκατεστημένη δεν μας ενδιαφέρουν εδώ). Έτσι, θεωρούμε το πρόβλημα από καθαρά θερμοδυναμική άποψη, όπως συμβαίνει συνήθως κατά τον υπολογισμό των Hugoniot * σχέσεων. Πρέπει να τονισθεί ότι εξετάζουμε τη μη σχετικιστική περίπτωση, όπου η κρούση και ταχύτητες ρευστού είναι πολύ μικρότερες από την ταχύτητα του φωτός, και όπου οι ενέργειες της ακτινοβολίας και του ρευστού είναι πολύ μικρότερες από την ενέργεια ηρεμίας του ρευστού . Ας εισαγάγουμε την ενεργειακή ακτινοβολία και την πίεση πίσω από το μπροστινό ε_{v1} και p_{v1} στη δυναμική και εξισώσεις διατήρησης της ενέργειας σε όλο το κρουστικό

**Αυτό το πρόβλημα το σκέφτηκε ο Sachs(27).*

κύμα(βλέπετε §13,Κεφάλαιο I και §17, Κεφάλαιο II). Οι σχέσεις διατήρησης σε όλο το κύμα τότε γράφονται

$$\begin{aligned} \rho_1 u_1 &= \rho_0 D, \\ p_1 + p_{v1} + \rho_1 u_1^2 &= \rho_0 D^2, \\ \varepsilon_1 + \varepsilon_{v1} + \frac{p_1}{\rho_1} + \frac{p_{v1}}{\rho_1} + \frac{u_1^2}{2} &= \frac{D^2}{2}. \end{aligned} \tag{3.74}$$

Προκειμένου να απλοποιηθεί το πρόβλημα έτσι ώστε να μπορεί να διευκρινιστεί ο ρόλος της ακτινοβολίας, θα υποθέσουμε ότι το φυσικό αέριο είναι μία από τις συνεχή ειδικές θερμότητες με αναλογία (ή αδιαβατικό εκθέτης) γ και υπακούει τη συνήθη εξίσωση της κατάστασης

$$p = R\rho T, \quad R = \text{const}; \quad \varepsilon = \frac{1}{\gamma - 1} RT = \frac{1}{\gamma - 1} \frac{p}{\rho}.$$

Αντικαθιστώντας ε_{v1} και p_{v1} από (3.49) και (3.50) στην (3.74), εκφράζοντας την πίεση p_1 και την ενέργεια ε_1 όσον αφορά τη θερμοκρασία T_1 , και εξαλείφοντας u_1 μέσω της πρώτης (3.74), παίρνουμε τις σχέσεις που αντιστοιχούν σε (3.72) και (3.73), (στην οποία η ακτινοβολία δεν λαμβάνεται υπόψη):

$$R\rho_0KT_1 + \frac{4\sigma T_1^4}{3c} = \rho_0 D^2 \left(1 - \frac{1}{K}\right), \quad (3.75)$$

$$\frac{\gamma}{\gamma - 1} R\rho_0KT_1 + \frac{16\sigma T_1^4}{3c} = \frac{\rho_0 D^2}{2} K \left(1 - \frac{1}{K^2}\right).$$

Εδώ $K = \rho_1/\rho_0$ είναι ο δείκτης πυκνότητας σε όλο το κρουστικό κύμα. Ίσως εξαλείψουμε το D από αυτές τις εξισώσεις και να λύσουμε την προκύπτουσα έκφραση σε σχέση με το T_1

$$\frac{4\sigma T_1^3}{3Rc\rho_0} = \frac{K(K - K_0)}{(7 - K)}, \quad (3.76)$$

όπου $K_0 = (\gamma + 1)/(\gamma - 1)$ είναι η περιορισμένη αναλογία πυκνότητας σε ένα ισχυρό κύμα χωρίς ακτινοβολία. Αυτή η εξίσωση μπορεί να θεωρηθεί ως μία καθοριστική εξίσωση για K όσον αφορά την αντοχή του κρουστικού κύματος, η οποία χαρακτηρίζεται από την θερμοκρασία T_1 πίσω από το μέτωπο.

Η αριστερή πλευρά του (3,76), που είναι ανάλογη με T_1^3 , αντιπροσωπεύει K φορές τον λόγο της πίεσεως της ακτινοβολίας με την πίεση πίσω από το κρουστικό κύμα p_{v1}/p_1 *. Η εξίσωση (3.76) δείχνει ότι, εάν η πίεση της ακτινοβολίας είναι σχετικά μικρή $p_{v1}/p_1 \ll 1$, τότε $K \sim K_0$, και η αναλογία πυκνότητας είναι σχεδόν ίση με την συνηθισμένη τιμή περιορισμού $K_0 = (\gamma + 1)/(\gamma - 1)$. Στο όριο ενός πολύ ισχυρού κραδασμού,

* Σημείωση του συντάκτη. Η ποσότητα $(K - K_0) / (7 - K)$ είναι ίση με την αναλογία p_{v1}/p_1 χωρίς τον περιορισμό ότι το γ είναι σταθερά, για όσο διάστημα η κρούση είναι ισχυρή και το αέριο αδιαφανή. Η διακύμανση της K

με τη δύναμη κρούσης δεν χρειάζεται να είναι μονότονη στην γενική περίπτωση.

όπου $\rho_{v1}/\rho_1 \sim T_1^3 \rightarrow \infty$, ο λόγος πυκνότητας K τείνει προς $K_\infty = 7$. Αυτό το αποτέλεσμα ήταν αναμενόμενο, καθώς η ακτινοβολία της ισορροπίας από τη θερμοδυναμική άποψη συμπεριφέρεται ως ένα τέλειο αέριο με μια συγκεκριμένη αναλογία θερμότητας $\gamma = 4/3$ (βλέπε κεφάλαιο II, § 3), για τις οποίες ο λόγος περιορισμού πυκνότητας σε όλη την κρούση είναι 7. Μεταξύ των δύο περιπτώσεων περιορισμού $\rho_{v1}/\rho_1 \rightarrow 0$ και $\rho_{v1}/\rho_1 \rightarrow \infty$, ο λόγος πυκνότητας K μεταβάλλεται μονοτονικά* από $K_0 = (\gamma+1)/(\gamma-1)$ στο $K_\infty = 7$ καθώς η δύναμη του κύματος αυξάνεται, ανεξάρτητα από το εάν $K_0 > 7$ ή $K_0 < 7$, δηλαδή, ανεξάρτητα από το εάν η ειδική αναλογία θερμότητας γ (χωρίς να ληφθεί υπόψη η ραδιενέργεια) είναι μικρότερη ή μεγαλύτερη από $4/3$.

Στην οριακή περίπτωση, όταν η ενέργεια ακτινοβολίας και η πίεση είναι πολύ μεγαλύτερη από την ενέργεια και την πίεση του ρευστού, όταν οι δεύτεροι όροι στις αριστερές πλευρές των (3,75) είναι πολύ μεγαλύτεροι από ό,τι οι πρώτοι όροι, η θερμοκρασία πίσω από το μπροστινό $T_1 \sim D^{1/2}$, σε αντίθεση με τη συνήθη περίπτωση χωρίς την ακτινοβολία (σε ένα αέριο με σταθερές ειδικές θερμότητες), όπου το $T_1 \sim D^2$. Σημειώνουμε ότι η σχετική σημασία της ενέργειας και πίεσης της ισορροπίας της ακτινοβολίας είναι μεγαλύτερη, τόσο χαμηλότερη είναι η πυκνότητα του ρευστού, ότι $\rho_v / \rho \sim 1 / \rho$ (σε ένα αέριο του σταθερού αριθμού των σωματιδίων). Για παράδειγμα, στο πλήρως ιονισμένο υδρογόνο, η πίεση της ακτινοβολίας είναι ίση με την πίεση του αερίου σε $T = 10^6 \text{K}$, για έναν αριθμό πυκνότητας (πρωτόνια και ηλεκτρόνια) $n = 10^{19} \text{cm}^{-3}$, ενώ για $n = 10^{16} \text{cm}^{-3}$ οι δύο πιέσεις είναι ίσες στο $T = 10^5 \text{K}$.

2. Αέρια με αλληλεπιδράσεις Coulomb

§11. Αραιά ιονισμένα αέρια

Ας θεωρήσουμε την αποχώρηση ενός ιονισμένου αερίου από ένα ιδανικό ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων Coulomb μεταξύ των φορτισμένων σωματιδίων. Σε αυτή την ενότητα θα περιοριστούμε στην περίπτωση των "ασθενών" ατελών αερίων, όπου οι όροι που αντιπροσωπεύουν τις αλληλεπιδράσεις Coulomb στις θερμοδυναμικές συναρτήσεις μπορούν να θεωρηθούν ως μικρές διορθώσεις στους όρους που περιγράφουν ένα τέλειο αέριο.

Προκειμένου να θεωρηθεί ένα ιονισμένο αέριο ως τέλειο, είναι αναγκαίο ότι η ενέργεια των αλληλεπιδράσεων Coulomb μεταξύ των γειτονικών σωματιδίων να είναι μικρή σε σύγκριση με την θερμική ενέργεια των σωματιδίων, ότι η προϋπόθεση $(Ze)^2 / r_0 \ll kT$ ισχύει. Εδώ, το Z είναι η μέση επιβάρυνση των σωματιδίων (ιόντα και ηλεκτρόνια) και $r_0 \sim n^{-1/3}$ είναι η μέση απόσταση ανάμεσά τους (n είναι ο αριθμός των σωματιδίων ανά κυβικό εκατοστό cm^3). Αυτή η κατάσταση μπορεί να ξαναγραφτεί ως

$$n \ll \left(\frac{kT}{Z^2 e^2} \right)^3 = 2.2 \cdot 10^8 \left(\frac{T^\circ}{Z^2} \right)^3 \text{ cm}^{-3}. \quad (3.77)$$

**Βλέπετε υποσημείωση, σελ. 214*

Για παράδειγμα, αν ο βαθμός του ιονισμού είναι της τάξεως της ενότητας ($Z \sim 1$) και $T \sim 30,000^\circ\text{K}$, το αέριο μπορεί να θεωρηθεί ως τέλειο όταν $n \ll 6.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (για σύγκριση, ας θυμηθούμε ότι ο αριθμός των μορίων στον αέρα σε κανονικές συνθήκες είναι $2.67 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

Οι Coulomb διορθώσεις στις θερμοδυναμικές εξισώσεις στην περίπτωση των ασθενώς ατελών αερίων μπορεί να υπολογισθούν από την Debye-Hückel μέθοδο όπως είχε γίνει στο κείμενο Landau και Lifshitz (1) (βλέπετε επίσης την εργασία του Timan[11]). Ένα σφαιρικά συμμετρικό ανομοιόμορφο φορτισμένο σύννεφο των σωματιδίων όπως η φόρτιση(γόμωση) διαμορφώνεται για κάθε ιόν ή ηλεκτρόνιο. Η κατανομή

της πυκνότητας του φορτίου σε κάθε σύννεφο είναι η κατανομή Boltzmann που αντιστοιχεί στο ηλεκτροστατικό δυναμικό του κεντρικού φορτίου και του συννέφου. Η λύση της εξίσωσης του Poisson για το ηλεκτροστατικό δυναμικό της κατανομής σε σχέση με την ακτίνα r από το κεντρικό ιόν του $Z_i e$ φορτίο οδηγεί σε μία πρώτη προσέγγιση στην εξίσωση

$$\varphi_i = Z_i e r^{-1} e^{-r/d},$$

όπου d είναι η λεγόμενη ακτίνα Debye χαρακτηρίζοντας τις διαστάσεις του νέφους, με

$$d = \left(\frac{4\pi e^2}{kT} \sum n_i Z_i^2 \right)^{-1/2} = 6.90 \left(\frac{T^\circ}{n Z^2} \right)^{1/2} \text{ cm} \quad (3.78)$$

(n_i είναι ο αριθμός των ιόντων με φόρτιση $Z_i e$ ανά cm^3 κυβικό εκατοστό: ηλεκτρόνια εδώ περιλαμβάνονται στην έννοια των 'ιόντων' θέτοντας $Z = -1$ για τα ηλεκτρόνια).

Η στατιστική επεξεργασία χρησιμοποιώντας τη Debye- Hückel μέθοδο δικαιολογείται αν το σύννεφο περιέχει πολλά σωματίδια, δηλαδή, αν η ακτίνα Debye d είναι πολύ μεγαλύτερη από την μέση απόσταση μεταξύ των σωματιδίων $r_0 \sim n^{-1/3}$. Η απαίτηση $d \gg r_0$ οδηγεί στην κατάσταση $n \ll (kT/4\pi e^2 Z^2)^3 = 1.1 \cdot 10^5 (T^\circ/Z^2)^3 \text{ cm}^{-3}$, η οποία είναι ακόμη πιο αυστηρή από την απαίτηση (3.77) για το τέλει φυσικό αέριο. Η προσέγγιση Debye, ως εκ τούτου, αναλαμβάνει ένα πολύ ασθενώς ατελές αέριο.

Κοντά στο κέντρο $r \ll d, \varphi_i = Z_i e / r - Z_i e / d$. Ο πρώτος όρος είναι το δυναμικό του κεντρικού ιόντος, και ο δεύτερος $\varphi_i = - Z_i e / d$ είναι το δυναμικό που οφείλεται σε όλες τις άλλες φορτίσεις του περιβάλλοντος στο σημείο όπου το δεδομένο ιόν βρίσκεται. Η ενέργεια Coulomb του αερίου σε έναν όγκο V , σύμφωνα με την γενική εξίσωση της ηλεκτροστατικής, δίνεται από την

$$E_{\text{coul}} = V \cdot \frac{1}{2} \sum e Z_i n_i \varphi_i' = - V e^3 \left(\frac{\pi}{kT} \right)^{1/2} \left(\sum n_i Z_i^2 \right)^{3/2}. \quad (3.79)$$

Η ελεύθερη ενέργεια διόρθωσης μπορεί να βρεθεί με την ενσωμάτωση της θερμοδυναμικής σχέση $E/T^2 = - \dots T(F/T)$ να δώσει

$$F_{\text{coul}} = \frac{2}{3}E_{\text{coul}} = -\frac{2}{3}e^3 \left(\frac{\pi}{kTV} \right)^{1/2} \left(\sum N_i Z_i^2 \right)^{3/2}, \quad (3.80)$$

όπου $N_i = n_i V$ είναι ο τελικός αριθμός των σωματιδίων των i th ειδών στον όγκο V . Η διόρθωση της πίεσης είναι

$$p_{\text{coul}} = - \left(\frac{\partial F_{\text{coul}}}{\partial V} \right)_{T, N_i} = \frac{E_{\text{coul}}}{3V}. \quad (3.81)$$

Κατά μέσο όρο, οι δυνάμεις ανάμεσα στα σωματίδια είναι ελκτικές, δεδομένου ότι κάθε ιόν περιβάλλει το ίδιο ως επί το πλείστον με τα φορτία του αντίθετου πρόσημου: ως εκ τούτου, τόσο η ενέργεια Coulomb και η πίεση είναι αρνητική. Η αλληλεπίδραση Coulomb επηρεάζει την κατάσταση του αερίου με δύο τρόπους. Πρώτον, μειώνει την ενέργεια και την πίεση (και επίσης η εντροπία, δεδομένου $S_{\text{coul}} = -\partial F_{\text{coul}}/\partial T = E_{\text{coul}}/3T$).

Δεύτερον, και το αποτέλεσμα αυτό είναι το πιο σημαντικό, μετατοπίζει την ισορροπία του ιονισμού προς υψηλότερους βαθμούς ιονισμού. Πράγματι, ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο σε ενός αλληλεπιδρώντος αέριο έχει αρνητική δυναμική ενέργεια, και συμπεριφέρεται σαν να ήταν ασθενώς συνδεδεμένο με τα ιόντα. Συνεπώς, ελαφρώς λιγότερη εργασία απαιτείται για να αφαιρεθεί ένα ηλεκτρόνιο από ένα άτομο ή ένα ιόν, και αυτό αντιστοιχεί σε μία αποτελεσματική μείωση των δυναμικών ιονισμού.

Η εξίσωση της ισορροπίας του ιονισμού λαμβάνοντας υπόψη τις Coulomb αλληλεπιδράσεις προέρχεται κατά τον ίδιο τρόπο όπως στο §5. Η συνολική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος εκφράζεται ως $F = F_{\text{pg}} + F_{\text{coul}}$, όπου F_{pg} δίνεται από (3,41) και από F_{coul} (3,80). Έχουμε υπολογίσει την επόμενη μεταβολή δF σε σχέση με τη διακύμανση του αριθμού των m -ιόντων λόγω ιονισμού. Χρησιμοποιώντας τη συνθήκη $\delta N_m = -\delta N_{m+1} = -\delta N_e$ και θέτοντας τη μεταβολή δF ίση με το μηδέν, παίρνουμε μια διορθωμένη έκφραση για το νόμο της μαζικής δράσης στο χώρο της (3.42). Για να μην συγχέουμε τη

συνάρτηση διαμερισμού με το φορτίο, που χαρακτηρίζει τη συνάρτηση διαμερισμού με περισπωμένη (Z^-). Θα έχουμε στη συνέχεια

$$\frac{N_{m+1}N_e}{N_m} = \frac{\tilde{Z}_{m+1}\tilde{Z}_e}{\tilde{Z}_m} \exp\left(\frac{\Delta I_{m+1}}{kT}\right), \quad (3.82)$$

όπου η ποσότητα ΔI_{m+1} , ίση με την αλλαγή στο Coulomb μέρος των χημικών δυναμικών

$$\Delta I_{m+1} = \mu_{m,\text{coul}} - \mu_{m+1,\text{coul}} - \mu_{e,\text{coul}}; \quad \mu_{i,\text{coul}} = \left(\frac{\partial F_{\text{coul}}}{\partial N_i}\right)_{T,V},$$

μπορεί να αντιμετωπιστεί ως μία μείωση στο δυναμικό ιονισμού των m-ιόντων (ας θυμηθούμε $\tilde{Z}_{m+1}\tilde{Z}_e/\tilde{Z}_m \sim \exp(-I_{m+1}/kT)$).

Ο υπολογισμός δίνει για την διόρθωση του δυναμικού του ιονισμού

$$\Delta I_{m+1} = 2(Z_m + 1)e^3 \left(\frac{\pi}{kT}\right)^{1/2} \left(\sum n_i Z_i^2\right)^{1/2}, \quad (3.83)$$

όπου Z_m είναι η φόρτιση του ενός m-ιόντος: στην πραγματικότητα $Z_m = m$. Υπενθυμίζοντας τον ορισμό της ακτίνας Debye (3.78), μπορούμε να ξαναγράψουμε την (3.83) ως

$$\Delta I_{m+1} = \frac{(Z_m + 1)e^2}{d} = \frac{Z_{m+1}e^2}{d}. \quad (3.84)$$

Η μείωση του δυναμικού ιονισμού ενός m-ιόντος είναι ακριβώς ίση με την ενέργεια αλληλεπίδρασης Coulomb ενός (m + 1)-ιόν, που λαμβάνεται ως αποτέλεσμα του ιονισμού του m-ιόντος, όταν αφαιρεθεί το ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε μία απόσταση ίση με την ακτίνα Debye. Σε συμφωνία με τις προϋποθέσεις για την εγκυρότητα του Debye- Hückel μέθοδο και την

προϋπόθεση για ένα ασθενώς ατελή αέριο (3.84) ισχύει για $d \gg r_0$, ή ισοδύναμα για $\Delta I \ll kT$.

Στην μεμονωμένα ιονισμένη περίπτωση (3.84) γίνεται ($i = 0, 1$, $e: Z_0 = 0, Z_1 = 1, Z_e = -1$)

$$\Delta I_1 = 2e^3 \left(\frac{2\pi n \alpha}{kT} \right)^{1/2}, \quad (3.85)$$

όπου $\alpha = n_e / n = n_1 / n$ είναι ο βαθμός ιονισμού. Για πολλαπλό ιονισμό, αντικαθιστούμε, όπως στην §7, όλα τα ιόντα από ιόντα με μέσο «φορτίο» $\bar{m} = n_e / n$ (n είναι ο αριθμός των πρωτότυπων ιόντων ανά cm^3) και θέτοντας $Z^{-2}_i = \bar{m}^{-2}$, έχουμε για την αλλαγή στο «μέσο» δυναμικό ιονισμού

$$\bar{\Delta I} = 2(\bar{m} + 1)e^3 \left[\frac{\pi \bar{m}(\bar{m} + 1)n}{kT} \right]^{1/2}. \quad (3.86)$$

Ως ένα παράδειγμα, θεωρούμε αέρα σε θερμοκρασία $T=100,000^\circ\text{K}$ και σε μία σταθερή πυκνότητα $n=5.34 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Ο βαθμός του ιονισμού χωρίς να θεωρήσουμε τις αλληλεπιδράσεις, είναι $\bar{m}=2.72$, και το «μέσο» δυναμικό ιονισμού $\bar{I}=60 \text{ eV}$ ($\bar{I}/kT=6.9$). Η διορθωση του «μέσου» δυναμικού ιονισμού αντιστοιχώντας σε αυτήν την τιμή του \bar{m} είναι $\bar{\Delta I}=5.4 \text{ eV}$ ($\bar{\Delta I}/kT=0.63$). Έτσι, οι αλληλεπιδράσεις Coulomb μειώνουν το «μέσο» δυναμικό ιονισμού από σχεδόν 10%, ο οποίος με τη σειρά του αντιστοιχεί σε μια αύξηση του βαθμού ιονισμού κατά περίπου 14%*. Η επίδραση των διορθώσεων Coulomb επί της μετατόπισης στην ισορροπία ιονισμού στο αργό σε $T=45,000^\circ\text{K}$ και $p \sim 10^{-3} - 10^2 \text{ atm}$ έχει θεωρηθεί στο (14). Αυτή η επίδραση βρέθηκε να είναι εμφανής, αν και οι διορθώσεις των θερμοδυναμικών λειτουργιών δεν υπερβαίνουν 1%.

§12. Πυκνά αέρια. Στοιχεία του Fermi-Dirac στατιστικών για ένα ηλεκτρόνιο αέριο

Στη συζήτησή μας των ιονισμένων αερίων πάντα υποθέτουμε ότι ελεύθερα ηλεκτρόνια υπακούουν στην κλασική στατιστική Boltzmann. Για να κυριολεκτήσουμε, ένα αέριο ηλεκτρονίων περιγράφεται από Fermi-Dirac κβαντικά στατιστικά, που μειώνουν τα Boltzmann

** Επισήμως, υπό τις συνθήκες αυτές είμαστε σχεδόν στα όρια της εφαρμογής της μεθόδου, δεδομένου ότι $\Delta I^- = 5.4$ ev είναι μόνο ελαφρά μικρότερη από $kT = 8.6$ ev.*

στατιστικά μόνο στο όριο των επαρκώς υψηλών θερμοκρασιών ή επαρκώς χαμηλών πυκνοτήτων. Η μετάβαση από τα Fermi-Dirac στα Boltzmann στατιστικά συμβαίνει εάν η θερμοκρασία του ηλεκτρονίου του αερίου είναι πολύ μεγαλύτερη από την αποκαλούμενη θερμοκρασία εκφυλισμού T_0 , η οποία καθορίζεται από την πυκνότητα του αριθμού των ηλεκτρονίων n (ανά cm^3) μέσω της σχέσης

$$T_0 = \frac{1}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m_e k} n^{2/3} = 4.35 \cdot 10^{-11} n^{2/3} \text{ deg.} \quad (3.87)$$

Σε συνήθεις πυκνότητες και θερμοκρασίες αερίου, όπου ελεύθερα ηλεκτρόνια είναι παρόντα ως αποτέλεσμα του ιονισμού, η σχέση $T \gg T_0$ πληρείται πάντα. Για παράδειγμα, σε αέρα με ατμοσφαιρική πυκνότητα και με άτομα περίπου μεμονωμένα ιονισμένα, $n = 5.34 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, και η θερμοκρασία εκφυλισμού $T_0 = 610^\circ\text{K}$: σε αυτό το παράδειγμα η αντίστοιχη θερμοκρασία του αερίου είναι $T \sim 35,000^\circ\text{K}$, έτσι ώστε $T/T_0 \approx 60$. Η κατάσταση για την εφαρμογή των στατιστικών του Boltzmann παραβιάζεται μόνο σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ή πολύ υψηλές πυκνότητες του αερίου ηλεκτρονίων. Η πρώτη περίπτωση συνήθως δεν προκύπτουν επειδή τα αέρια δεν ιονίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η δεύτερη περίπτωση είναι, ωστόσο, μεγάλης σημασίας. Υπάρχουν πολλές διεργασίες που συνοδεύονται από τον σχηματισμό ενός πολύ πυκνού,

πολύ θερμού αερίου που περιέχει ηλεκτρόνια. Συνήθως μια τέτοια κατάσταση προκύπτει όταν ένα στερεό θερμαίνεται γρήγορα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των δεκάδων ή εκατοντάδων χιλιάδων βαθμών*: υπό τέτοιες συνθήκες το υλικό γίνεται στην πραγματικότητα ένα πυκνό αέριο, δεδομένου ότι η ενέργεια της θερμικής κίνησης σε αυτές τις θερμοκρασίες συχνά υπερβαίνει την ενέργεια σύνδεσης των ατόμων στο στερεό ή υγρό.

Όταν η πυκνότητα είναι της τάξεως της πυκνότητας του στερεού υλικού και ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων ανά άτομο είναι της τάξης της ενότητας, η θερμοκρασία εκφυλισμός είναι της τάξεως των αρκετών δεκάδων χιλιάδων βαθμών (για παράδειγμα, για $n=5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $T_0=59,000^\circ\text{K}$). Τότε, ακόμη και σε μια θερμοκρασία των $100,000^\circ\text{K}$ τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να περιγραφούν από τα Boltzmann στατιστικά. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε πυκνότητες κοντά με την πυκνότητα των στερεών και θερμοκρασίες της τάξεως δεκάδων ή εκατοντάδων χιλιάδων βαθμών, η ενέργεια Coulomb της αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα φορτισμένα σωματίδια (ηλεκτρόνια και ιόντα) είναι συγκρίσιμη με την κινητική τους ενέργεια, και το ηλεκτρόνιο-ιόν αέριο είναι πραγματικά ατελές.†

**Για παράδειγμα, ταχεία θέρμανση λαμβάνει χώρα κατά την επίδραση των μετεωριτών που ταξιδεύουν σε υψηλές ταχύτητες (της τάξης αρκετών δεκάδων χιλιομέτρων /δευτερόλεπτα) με την επιφάνεια ενός πλανήτη: στην έκρηξη αγωγών με ηλεκτρικά ρεύματα: κατά τη θέρμανση της ανόδου βελόνας σε παλμό-τύπου χ- ακτίνων σωλήνες με πρόσκρουση ηλεκτρονίου (βλ. Tsukerman και Manakova (28)): με τη θέρμανση των στερεών από έναν πολύ ισχυρό κρουστικό κύμα, και ούτω καθεξής. Δεν θα συζητήσουμε εδώ, όπως κλασικά παραδείγματα όπως η εφαρμογή της κβαντικής στατιστικής ελεύθερα ηλεκτρόνια στα μέταλλα κάτω από κανονικές συνθήκες.*

† Για παράδειγμα, για $n=5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ και $Z=1$, η ενέργεια Coulomb $e^2/r \approx e^2 n^{1/3}$ είναι ίσο του kT στο $T=60,000^\circ\text{K}$. Η κινητική ενέργεια των ελεύθερων ηλεκτρονίων, που καθορίζεται όχι απλά από την θερμοκρασία αλλά επίσης

από τη θερμοκρασία εκφυλισμό T_0 , είναι επίσης συγκρίσιμη με την ενέργεια Coulomb, αφού T_0 είναι σε αυτήν την περίπτωση ίσο με 59,000 °K.

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του ενός αερίου υπό αυτές τις συνθήκες μπορούν να καθοριστούν περίπου από μία μέθοδο που είναι η γενίκευση της Thomas-Fermi στατιστική μέθοδος που περιλαμβάνει την περίπτωση της μη μηδενικής θερμοκρασίας. Για να παρουσιάσουμε την ουσία αυτής της μεθόδου ας θυμηθούμε τις βασικές έννοιες των Fermi-Dirac στατιστικών (για μία πιο λεπτομερή συζήτηση βλ., για παράδειγμα, [1]). Σκεφτείτε ένα ελεύθερο* αέριο ηλεκτρονίων σε θερμοκρασία μηδέν (το λεγόμενο εκφυλισμένο αέριο). Ο αριθμός των κβαντικών καταστάσεων σε ένα στοιχείο όγκου dV με απόλυτες τιμές των ηλεκτρονίων ορμών από p σε $p+dp$, ο αριθμός των κυττάρων στο χώρο των φάσεων των συντεταγμένων και ορμών, είναι ίσος με $4\pi p^2 dp dV/h^3$. Κάθε κύτταρο μπορεί να περιέχει δύο ηλεκτρόνια με αντίθετες περιστροφές, έτσι ώστε ο συνολικός αριθμός των κβαντικών καταστάσεων στο στοιχείο $dp dV$ είναι $8\pi p^2 dp dV/h^3$. Σύμφωνα με την αρχή του Pauli, όχι περισσότερο από ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να είναι σε οποιαδήποτε κβαντική κατάσταση με μία δεδομένη κατεύθυνση της περιστροφής. Τα ηλεκτρόνια N περιέχονται στο όγκο V ($n = N/V$ είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου) πληρούν όλες τις καταστάσεις χαμηλότερης ενέργειας με ορμές που κυμαίνονται από 0 έως p_0 , έτσι ώστε

$$N = V \int_0^{p_0} \frac{8\pi p^2 dp}{h^3} = \frac{8\pi p_0^3}{3h^3} V.$$

Η εξίσωση αυτή οδηγεί στην έκφραση για την μέγιστη κινητική ενέργεια $\epsilon_0 = p_0^2/2m_e$ των ηλεκτρονίων σε μηδέν θερμοκρασία, τη λεγόμενη Fermi περιορισμένη ενέργεια

$$\epsilon_0 = \frac{1}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m_e} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} = \frac{1}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m_e} n^{2/3}. \quad (3.88)$$

Η θερμοκρασία εκφυλισμού (3.87) ορίζεται ως $T_0 = \epsilon_0/k$. Η κινητική ενέργεια των N ηλεκτρονίων στον όγκο V είναι

$$E_k = V \int_0^{p_0} \frac{p^2}{2m_e} \frac{8\pi p^2 dp}{h^3} = \frac{3}{5} \epsilon_0 N \sim N^{5/3} V^{-2/3}. \quad (3.89)$$

Η μέση κινητική ενέργεια του ενός ηλεκτρονίου είναι $3/5 \epsilon_0$. Αφού υποτίθεται ότι τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα, η κινητική ενέργεια είναι ίση με την συνολική ενέργεια $E_k = E$ και, λόγω της θερμοδυναμικής σχέσης $TdS = dE + PdV$ που εφαρμόστηκε σε μηδενική θερμοκρασία, η πίεση ενός εκφυλισμένου ελεύθερου αερίου ηλεκτρονίων είναι

$$P = - \frac{dE}{dV} = \frac{2}{3} \frac{E_k}{V} = \frac{2}{5} \epsilon_0 n = \frac{1}{20} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m_e} n^{5/3}. \quad (3.90)$$

Η πίεση είναι ανάλογη στα $3/5$ ισχύς της πυκνότητας. Η σχέση ανάμεσα στην πίεση και στην κινητική ενέργεια, $P = 2/3 E_k/V$, είναι η ίδια για ένα

**Το αέριο είναι ελεύθερο με την έννοια ότι καμία δύναμη δεν δρα πάνω στα ηλεκτρόνια. Την ίδια στιγμή υποτίθεται το ηλεκτρόνιο του αερίου δεν διαχέεται. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ηλεκτρικά ουδέτερο μίγμα από ιόντα και ηλεκτρόνια, στο οποίο το μέσο αυτο-συνεπή πεδίο υποτίθεται ότι είναι μηδέν (παντού, εκτός από το όριο).*

μονοατομικό Boltzmann αέριο. Ότι αυτό θα πρέπει να είναι τόσο εμφανή, δεδομένου ότι η <<κινητική>> πίεση καθορίζεται από την ορμή που μεταφέρεται από τα σωματίδια, και η σχέση του με την κινητική ενέργεια των σωματιδίων είναι ένα καθαρά μηχανικό και είναι ανεξάρτητο από το είδος των στατιστικών που τηρούνται από τα σωματίδια.

Καθώς η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων αυξάνεται, τα ηλεκτρόνια που έχουν γεμίσει νωρίτερα τα χαμηλότερα επίπεδα ενέργειας ξεκινούν να καταλαμβάνουν τις υψηλότερες κβαντικές καταστάσεις. Αυτό φαίνεται στην στατιστική του Fermi-Dirac ότι η συνάρτηση κατανομής των σωματιδίων πάνω από τις κβαντικές καταστάσεις, δηλαδή, ο μέσος αριθμός των ηλεκτρονίων σε μια κβαντική κατάσταση της ενέργειας, είναι

$$f = \frac{1}{e^{(-\mu + \varepsilon)/kT} + 1}. \quad (3.91)$$

Οι στατιστικές μπορεί επίσης να εφαρμοστούν σε ένα αέριο ηλεκτρονίων σε ένα πεδίο δυναμικού. Φυσικά, η χωρική μεταβολή του δυναμικού πρέπει να είναι αρκετά αργή, ώστε ένας επαρκής αριθμός των σωματιδίων που περιέχονται σε έναν στοιχειώδη όγκο dV στον οποίο το πεδίο μπορεί να ληφθεί να είναι σταθερό. Διαφορετικά, η εφαρμογή της στατιστικής του Fermi-Dirac για τα σωματίδια δεν έχει νόημα*. Αν υποδηλώνουν το ηλεκτροστατικό δυναμικό σε ένα σημείο r με $\varphi(r)$, τότε η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου ε μπορεί να γραφεί

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m_e} - e\varphi(r). \quad (3.95)$$

Η στατιστική μηχανική δείχνει ότι αν είναι ένα αέριο σε ένα πεδίο δυναμικού, τότε σε χημική ισορροπία μ του δυναμικού πρέπει να είναι η ίδια σε όλα τα σημεία. Αν δεν ισχύει αυτή η περίπτωση, το αέριο θα μετακινηθεί.

Αν θεωρήσουμε ένα αέριο ηλεκτρονίων σε μηδενική θερμοκρασία σε ένα πεδίο δυναμικού, στη συνέχεια, σύμφωνα με το (3,91) και (3,95), η συνάρτηση f διανομής είναι ίση με 1 για $\varepsilon = p^2/2m_e - e\phi(r) < \mu$, και είναι ίση με το 0 για $\varepsilon = p^2/2m_e - e\phi(r) > \mu$, όπως πριν. Η μέγιστη κινητική ενέργεια του ενός ηλεκτρονίου σε ένα δεδομένο σημείο r είναι επομένως ίση με $\varepsilon_0(r) = \mu + e\phi(r)$. Αυτή η ενέργεια είναι τώρα μία συνάρτηση της θέσης, ενώ η συνολική μέγιστη ενέργεια του ηλεκτρονίου $p^2_0/2m_e - e\phi(r) = \varepsilon_0 - e\phi(r) = \mu$, η οποία είναι ίση με το χημικό δυναμικό, είναι ανεξάρτητη από τη θέση: αν αυτή η ποσότητα μεταβάλλεται με τη θέση των ηλεκτρονίων να κινούνται από σημεία υψηλότερης μέγιστης ενέργειας προς τα σημεία της χαμηλότερης μέγιστης ενέργειας.

Οι εξισώσεις (3.92)-(3.94) ισχύουν επίσης για το φυσικό αέριο που τοποθετείται σε ένα δυναμικό πεδίο, αν η ε είναι κατανοητό να δηλώνει την ποσότητα που προκύπτει από (3,95). Η εξίσωση (3.93), στη συνέχεια δίνει μια αναμφισβήτητη σχέση που συνδέει την πυκνότητα του αερίου στο σημείο r , $n(r)$ με την ποσότητα $\varepsilon_0(r) = \mu + e\phi(r)$, με το δυναμικό στο δεδομένο σημείο και θερμοκρασία T . Σε $T = 0$, αυτή η σχέση και πάλι εκφράζεται από (3,88).

§13. Το μοντέλο Thomas-Fermi του ενός ατόμου και υψηλής συμπίεσης ψυχρά υλικά

Όταν ένα πυκνό αέριο περιγράφεται από τη Thomas-Fermi μέθοδο, δεν γίνεται καμία διάκριση μεταξύ «ελεύθερα» και «δεσμευμένα» ηλεκτρόνια. Η άποψη αυτή λαμβάνει ότι το αέριο δεν αποτελείται από ιόντα και ηλεκτρόνια, όπως κανονικά υποτίθεται σε χαμηλές πυκνότητες, αλλά μάλλον από τους πυρήνες και τα ηλεκτρόνια. Οι πυρήνες υπακούουν στις Boltzmann στατιστικές και συμβάλλουν χωριστά στην ολική πίεση και ειδική εσωτερική θερμική ενέργεια. Σε υψηλές θερμοκρασίες η συνεισφορά αυτή αντιστοιχεί σε εκείνη ενός συνήθους μονοατομικού αερίου

$$P_a = n_a kT, \quad \varepsilon_a = \frac{3}{2} \frac{n_a}{\rho} kT$$

** Το πεδίο θα πρέπει επίσης να ποικίλλει, αλλά πολύ λιγότερο από μία απόσταση της τάξεως του μήκους κύματος de Broglie του ηλεκτρονίου.*

(n_a είναι ο αριθμός του πυρήνα ανά μονάδα όγκου και ρ η πυκνότητα του μέσου). Η συνολική ενέργεια αλληλεπίδρασης των σωματιδίων σχετίζεται με τα ηλεκτρόνια μόνο. Για τον υπολογισμό της συμβολής των ηλεκτρονίων στην ενέργεια και στην πίεση, το αέριο χωρίζεται σε κύτταρα ατόμων, καθένα από τα οποία περιέχει ένα πυρήνα με ένα φορτίο Ze και Z ηλεκτρόνια. Για απλότητα, το κύτταρο λαμβάνεται να είναι σφαιρικό και V ο όγκος του να ληφθεί ίσος με το μέσο όγκο του υλικού ανά πυρήνα, έτσι, $V = 1/n_a$ και η ακτίνα $r_0 = (3V/4\pi)^{1/3} = (3/4\pi n_a)^{1/3}$.

Δεν υπάρχουν δυνάμεις μεταξύ σύζευξης ατομικών κυττάρων που λαμβάνονται υπόψη στο Thomas-Fermi μοντέλο, και συνεπώς αυτό το μοντέλο δεν περιγράφει την σύζευξη των ατόμων στα στερεά. Τα κύτταρα ασκούν μία θετική πίεση το ένα με το άλλο, ίση με την πίεση του αερίου ηλεκτρονίων: το μοντέλο περιγράφει μόνο τις απωθητικές δυνάμεις και την «θερμική πίεση». Ως εκ τούτου, το μοντέλο αυτό αποδίδει λογικά αποτελέσματα, είτε σε υψηλές πυκνότητες, για ισχυρά συμπιεσμένα στερεά στα οποία οι απωθητικές δυνάμεις κυριαρχούν πάνω από τις δυνάμεις έλξης μεταξύ των ατόμων, ή σε υψηλές θερμοκρασίες, για τα οποία οι δυνάμεις ζεύξης μπορεί να αγνοηθούν. Στη συνέχεια, προκύπτει ότι οι ενέργειες, "ιονισμός", "διέγερση", και "θερμική κίνηση", των ηλεκτρονίων δεν είναι πλέον υπολογίσιμες ξεχωριστά στο Thomas-Fermi μοντέλο, όπως ήταν και στην περίπτωση των αραιών αερίων. Αυτές οι ενέργειες συμπεριλαμβάνονται αυτόματα στην συνολική ενέργεια του "θερμικού" μέρους της ενέργειας, μία ειδικώς σχετισμένη με την ύπαρξη μιας πεπερασμένης θερμοκρασίας, είναι απαραίτητο να αφαιρεθεί από την ενέργεια ενός κυττάρου του ίδιου όγκου, αλλά που αντιστοιχεί σε μηδενική θερμοκρασία. Το ίδιο ισχύει επίσης και για την πίεση.

Ας εξετάσουμε ένα ατομικό κελί σε μηδενική θερμοκρασία, σύμφωνα με το κλασσικό Thomas-Fermi στατιστικό μοντέλο ενός ατόμου *. Η βασική παραδοχή του μοντέλου είναι ότι σε άτομα με μεγάλο αριθμό ηλεκτρονίων η πλειοψηφία των ηλεκτρονίων έχουν μεγάλο κύριο κβαντικό αριθμό, και, κατά συνέπεια, ότι η κίνησή τους είναι σχεδόν κλασική. Τα ηλεκτρόνια στο άτομο θεωρούνται ως ένα αέριο τοποθετημένα σε ένα αυτο-συνεπή ηλεκτροστατικό πεδίο† $\varphi(r)$ το οποίο μεταβάλλεται αρκετά αργά σε σχέση με την ακτίνα: το πεδίο καθορίζεται από τις επιβαρύνσεις του πυρήνα και τα ηλεκτρόνια, αντιπροσωπεύοντας έτσι το γεγονός ότι το ηλεκτρόνιο αέριο δεν είναι τέλειο. Οι Fermi-Dirac στατιστικές ισχύουν για αυτό το αέριο.

Η μέγιστη κινητική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου σε μια δεδομένη απόσταση r από τον πυρήνα $\epsilon_0(r) = \mu + e\varphi(r)$ σχετίζεται με την πυκνότητα ηλεκτρονίων σε αυτό το σημείο μέσω (3,88), έτσι ώστε η πυκνότητα μπορεί να εκφραστεί από την άποψη του δυναμικού από

$$n(r) = \frac{8\pi}{3} 2^{3/2} \frac{m_e^{3/2}}{h^3} [e\varphi(r) + \mu]^{3/2}. \quad (3.96)$$

* Μια λεπτομερής επεξεργασία του θέματος αυτού μπορεί να βρεθεί στο βιβλίο του Gombás (29). Landau και Lifshitz (30) δίνουν επίσης μια σύντομη αλλά σαφή παρουσίαση.

+ Η δυνατότητα της στατιστικής περιγραφής ενός αερίου ηλεκτρονίων σε δυναμικό πεδίο συζητήθηκε στην προηγούμενη ενότητα.

Το ηλεκτροστατικό δυναμικό $\varphi(r)$ ικανοποιεί τη Poisson's εξίσωση

$$\Delta\varphi = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r\varphi(r)] = 4\pi en(r), \quad (3.97)$$

όπου, αφού αντικαταστήσουμε (3.96) και εισάγουμε ένα νέο «δυναμικό» $\psi = \varphi + \mu/\epsilon$ (το δυναμικό προσδιορίζεται με μία πρόσθετη σταθερά), γίνεται

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\psi) = \frac{32 \cdot 2^{2/3} \pi^2 e^{5/2} m_e^{3/2}}{3 h^3} \psi^{3/2}. \quad (3.98)$$

Οι οριακές συνθήκες πρέπει επίσης να προστεθούν στο (3.98). Στο κέντρο, όπως $r \rightarrow 0$, το πεδίο προσεγγίζει το πεδίο Coulomb του πυρήνα, και

$$\varphi(r) = \frac{Ze}{r} \quad \text{as } r \rightarrow 0. \quad (3.99)$$

Δεδομένου ότι το κύτταρο είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, το ηλεκτρικό πεδίο στο όριο του είναι μηδέν (το δυναμικό έξω από το κύτταρο είναι σταθερό), έτσι ώστε

$$\frac{d\varphi}{dr} = 0 \quad \text{at } r = r_0. \quad (3.100)$$

Η προϋπόθεση αυτή είναι ισοδύναμη με την προφανή σχέση

$$Z = \int_0^{r_0} n(r) 4\pi r^2 dr. \quad (3.101)$$

Παρουσιάζοντας τις αδιάστατες μεταβλητές

$$x = \frac{r}{a}, \quad a = \frac{1}{4} \left(\frac{9\pi^2}{2} \right)^{1/3} \frac{a_0}{Z^{1/3}} = \frac{0.885 a_0}{Z^{1/3}}, \quad (3.102)$$

όπου $a_0 = h^2/4\pi^2 m_e e^2 = 0.529 \cdot 10^{-8}$ εκατοστά cm είναι η Bohr ακτίνα, και

έχουμε

$$\chi = \frac{r}{Ze} \left(\varphi + \frac{\mu}{e} \right) = \frac{r}{Ze} \psi, \quad (3.103)$$

η εξίσωση (3.98) μειώνει την καθολική μορφή

$$x^{1/2} \frac{d^2 \chi}{dx^2} = \chi^{3/2}. \quad (3.104)$$

Οι οριακές συνθήκες (3.99) και (3.100) γίνονται

$$\chi(0) = 1; \quad \chi(x_0) = x_0 \left(\frac{d\chi}{dx} \right)_{x_0}.$$

Η αδιάστατη μορφή των εξισώσεων αυτών δείχνει την ομοιότητα του προβλήματος σε σχέση με τον αριθμό των ηλεκτρονίων Z . Ειδικότερα,

η κατανομή πυκνότητας σε σχέση με την ακτίνα μπορεί να γραφεί, σύμφωνα με (3,96), (3.102), και (3,103), όπως

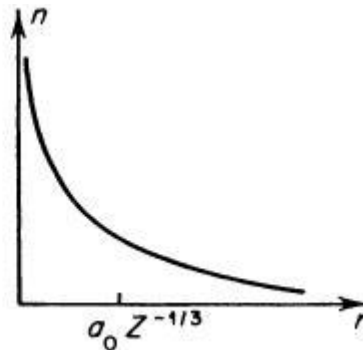
$$n(r) = Z^2 f \left(\frac{rZ^{1/3}}{b} \right), \quad b = 0.885a_0, \quad (3.105)$$

όπου η συνάρτηση f είναι ανάλογη με $(\chi/x)^{3/2}$.

Το διάλυμα του (3,104) υπό κατάλληλες οριακές συνθήκες (αυτό πραγματοποιείται με τη βοήθεια μίας αριθμητικής ολοκλήρωσης) αποδίδει το δυναμικό ηλεκτρονίων και κατανομές της πυκνότητας ως συνάρτηση της ακτίνας. Με αυτές τις δύο ποσότητες που είναι γνωστές, μπορούμε να υπολογίσουμε όλες τις άλλες ποσότητες που μας ενδιαφέρουν. Οι λύσεις δείχνουν ότι η πυκνότητα ηλεκτρονίων σε ένα ελεύθερο ουδέτερο άτομο,

ένα το οποίο δεν συμπιέζεται από εξωτερικές δυνάμεις, εκτείνεται στο άπειρο: βρίσκουμε ότι $\chi \rightarrow 0$ και $n \rightarrow 0$ καθώς $\chi \rightarrow \infty^*$

Fig. 3.3. Electron density distribution, (schematic) in a free atom.



Αν θεωρήσουμε μηδενική δυναμική ενέργεια για την κατάσταση κατά την οποία όλες οι επιβαρύνσεις είναι σε διαχωρισμό στο άπειρο, τότε προκύπτει ότι το δυναμικό ψ στο άπειρο θα πρέπει να ισούται με το μηδέν. Το χημικό δυναμικό στην περίπτωση αυτή είναι μηδέν. Η πίεση στο όριο ενός τέτοιου ελεύθερου ατόμου, και ως αποτέλεσμα επίσης η πίεση αυτή \dagger , είναι ίση με μηδέν. Σύμφωνα με το virial θεώρημα για ένα πεδίο Coulomb άπειρου βαθμού, οι συνολικές κινητικές και δυναμικές ενέργειες των σωματιδίων συνδέονται μέσω της σχέσης $2E_k^\infty = -E_p^\infty$. Η συνολική ενέργεια ενός ατόμου είναι $E^\infty = E_k^\infty + E_p^\infty = -E_k^\infty = 1/2 E_p^\infty$. Το virial θεώρημα σε αυτήν την περίπτωση εκφράζει το γεγονός ότι η κινητική απόκρουση των ηλεκτρονίων είναι ακριβώς ίση με την έλξη Coulomb στον πυρήνα και, επομένως, η συνολική πίεση (η οποία είναι ίση με το άθροισμα της "κινητικής" και "δυναμικής" πίεσης) είναι ίση με μηδέν παντού.

Σχ.3.3 Κατανομή πυκνότητας ηλεκτρονίου, (σχηματική) σε ένα ελεύθερο άτομο

* Δεδομένου ότι το πεδίο του ενός ηλεκτρικά ουδέτερου ατόμου πρέπει να μειωθεί στο άπειρο ταχύτερα από το r^{-2} , το «δυναμικό» ψ μειώνεται γρηγορότερα από το r^{-1} : στην περίπτωση αυτή η εξωτερική οριακή συνθήκη λαμβάνει τη μορφή $r\psi \sim \chi \rightarrow 0$ καθώς $r \rightarrow \infty$.

\dagger Η πίεση σε ένα σύστημα αποτελούμενο από αλληλεπιδρώντα σωματίδια αποτελείται από δύο τμήματα: την "κινητική" πίεση, που σχετίζεται με την κίνηση των σωματιδίων και την κινητική τους ενέργεια από τη συνήθη σχέση $P_k = 2n\epsilon_k/3$, όπου n είναι ο αριθμός πυκνότητας και ϵ_k η μέση κινητική τους

ενέργεια: και τη "δυναμική" πίεση, ισοδύναμες με τις δυνάμεις που επενεργούν επί των σωματιδίων (Coulomb δυνάμεις στην δεδομένη περίπτωση). Επισημώς, ο διαχωρισμός αυτός προκύπτει από τη σχέση (σε μηδενική θερμοκρασία) $P = -\partial E / \partial V = -\partial E_k / \partial V - \partial E_p / \partial V = P_k + P_p$. Η κινητική πίεση είναι πάντα θετική, ενώ η δυναμική πίεση $P_p > 0$, αν τα σωματίδια είναι απωθητικά, και $P_p < 0$, αν τα σωματίδια είναι ελκυστικά.

Ενώ η πυκνότητα ηλεκτρονίων εκτείνεται στο άπειρο καταρχήν,

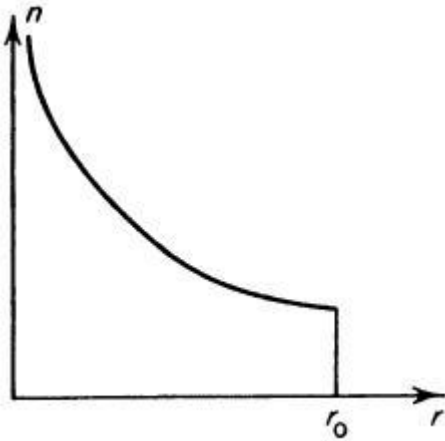
το κύριο φορτίο είναι συγκεντρωμένο σε έναν πεπερασμένο όγκο V_{ef} . Σύμφωνα με (3.105) η Bohr ακτίνα a_0 χρησιμεύει ως χαρακτηριστική κλίμακα για την περιοχή αυτή και $V_{ef} \sim Z^{-1}$ (βλ. Σχ.3.3). Αυτό το αποτέλεσμα επίσης ακολουθεί το virial θεώρημα. Η τάξη μεγέθους της δυναμικής ενέργειας ενός ατόμου είναι $E_p^\infty \sim -e^2 Z^2 / V_{ef}^{1/3}$. Η κινητική ενέργεια, σύμφωνα με (3.88) και (3.89), δίνεται στην τάξη μεγέθους από

$$E_k^\infty \sim \epsilon_0 Z \sim \frac{\hbar^2}{m_e} Z \left(\frac{Z}{V_{ef}} \right)^{2/3}.$$

Από την κατάσταση της μηχανικής ισορροπίας ή από το θεώρημα virial βρίσκουμε $V_{ef} \sim (m_e e^2 / \hbar^2)^3 Z^{-1} \sim \alpha_0^3 Z^{-1}$. Η συνολική ενέργεια του ατόμου $E^\infty = E_p^\infty / 2$ είναι της τάξης του $-e^2 Z^{7/3} / \alpha_0 \sim -1_H Z^{7/3}$. Η ακριβής τιμή είναι $E^\infty = -20.8 Z^{7/3}$ εν: αυτή είναι η απόλυτη τιμή της ενέργειας που απαιτείται για την απομάκρυνση όλων των φορτίων στο άπειρο (η ολική ενέργεια ιονισμού του ατόμου).

Ας θεωρήσουμε τώρα ένα "συμπιεσμένο" άτομο, σε ένα ατομικό κελί με έναν πεπερασμένο όγκο V . Τώρα, η πίεση (η οποία είναι ίση με την "εξωτερική" δύναμη που επενεργεί ανά μονάδα εμβαδού της επιφάνειας του κυττάρου) διαφέρει από το μηδέν και είναι θετική. Κατά συνέπεια, η πυκνότητα ηλεκτρονίων στο όριο του κυττάρου είναι επίσης πεπερασμένη (Εικ. 3,4).

Εικ.3.4 Κατανομή πυκνότητας ηλεκτρονίου (σχηματική) σε ένα "πεπιεσμένο" άτομο, ένα που είναι σε ένα ατομικό κελί της ακτίνας r_0 .



Δεν υπάρχει πεδίο στο όριο του κυττάρου. Τα ηλεκτρόνια στο όριο συμπεριφέρονται ως ελεύθερα ηλεκτρόνια, έτσι ώστε όλη η πίεση στο όριο είναι "κινητικής" προέλευσης. Εξ ορισμού, η "κινητική" πίεση είναι ίση με την κανονική συνιστώσα της ορμής που μεταφέρεται ανά μονάδα εμβαδού της κυτταρικής επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου. Δεδομένου ότι η κατανομή ηλεκτρονίων είναι ισότροπη σε σχέση με την κατεύθυνση της κίνησης

$$P = \int_0^{\infty} \rho(p, r_0) p \frac{v}{3} dp, \quad (3.106)$$

όπου $\rho(p, r_0)$ είναι η συνάρτηση κατανομής της ορμής στο r_0 ορίου του κυττάρου, και $u = p/m_e$ είναι η ταχύτητα των ηλεκτρονίων. Η πίεση, όπως θα περίμενε κανείς, είναι

$$P = \frac{2}{3}n(r_0)\varepsilon_k(r_0) = \frac{2}{3}n(r_0)\varepsilon_0(r_0), \quad (3.107)$$

όπου $\epsilon_k(r_0) = 3/5 \epsilon_0(r_0)$ είναι η μέση κινητική ενέργεια του ενός ηλεκτρονίου στο όριο του κυττάρου. Η πίεση είναι η ίδια παντού, δηλαδή, $P = P_k + P_p = \text{όρισμα const}$, ενώ τα στοιχεία της "κινητικής" και του "δυναμικού" αλλάζουν από σημείο σε σημείο. Η "κινητική" P_k πίεση σε οποιοδήποτε σημείο δίνεται από την άποψη της κινητικής ενέργειας από μία εξίσωση παρόμοια με (3.107).

Εκφράζοντας τη συνολική κινητική και πιθανές ενέργειες του ολόκληρου κυττάρου E_k και E_p , από την άποψη της πυκνότητας της ενέργειας των ολοκληρωμάτων (που είναι ανάλογη προς την πυκνότητα των ηλεκτρονίων) που λαμβάνονται επί του όγκου του κυττάρου, ο άμεσος υπολογισμός δείχνει ότι

$$PV = \frac{2}{3}E_k + \frac{1}{3}E_p. \quad (3.108)$$

Κατά τον υπολογισμό της δυναμικής ενέργειας το δυναμικό θα πρέπει να χωριστεί σε δύο μέρη, το ένα που θα αντιστοιχεί στο δυναμικό του πυρήνα και το άλλο στο δυναμικό των ηλεκτρονίων $\varphi = \varphi_a + \varphi_e$: $\varphi_a = Ze/r$:

$$\begin{aligned} E_p &= E_{pe} + E_{pa} = -\frac{1}{2}4\pi e \int_0^{r_0} r^2 dr n(r)\varphi_e(r) - 4\pi e \int_0^{r_0} r^2 dr n(r)\varphi_a(r) \\ &= -\frac{1}{2}4\pi e \int_0^{r_0} r^2 dr n(r) \left[\varphi(r) + \frac{Ze}{r} \right]. \end{aligned} \quad (3.109)$$

Ο παράγοντας 1/2 σε E_{pe} απαιτείται, επειδή η ενέργεια αλληλεπίδρασης του κάθε ζεύγους ηλεκτρονίων εμφανίζεται δύο φορές στο ολοκλήρωμα. Προκειμένου να μετρηθεί το δυναμικό ενέργειας από μία τιμή αναφοράς που αντιστοιχεί στην απομάκρυνση όλων των ηλεκτρονίων στο άπειρο, το δυναμικό $\varphi(r_0)$ στο όριο ενός ουδέτερου κυττάρου θα πρέπει να τεθεί ίσο με μηδέν. Δεδομένου ότι η πυκνότητα στο όριο ενός συμπιεσμένου ατόμου είναι διαφορετική από μηδέν (είναι ανάλογη με την πίεση), (3,96), με την ιδιότητα $\varphi(r_0) = 0$ δείχνει ότι το χημικό δυναμικό είναι μη μηδενικό και θετικό.

Η εξίσωση (3.108) μπορεί να προέρχεται από το θεώρημα virial, εφαρμόζεται σε ένα σύστημα σωματιδίων που καταλαμβάνουν έναν πεπερασμένο όγκο σε ένα πεδίο Coulomb. Το virial θεώρημα για την κίνηση ενός συστήματος σωματιδίων σε ένα πεδίο Coulomb ορίζει: $2E_k = I = -\overline{\sum_i r_i F_i}$ όπου το r_i είναι το διάνυσμα ακτίνας του i th ηλεκτρονίων, και F_i είναι η δύναμη που ασκείται σε αυτό. Η μέση τιμή εκτελείται σε σχέση με όλες τις θέσεις των ηλεκτρονίων (ή ώρα). Διασπώντας την virial I σε τρία μέρη που αντιστοιχούν στις δυνάμεις που ασκούνται επί του ηλεκτρονίου από το άλλο ηλεκτρόνιο I_{ee} , από τον πυρήνα I_{ea} , και από το όριο I_0 , αντίστοιχα, και αναδιατάσσοντας τους όρους (βλέπε [31]), παίρνουμε την

$$I_0 = r_0 \overline{\sum_i |F_{\text{bound}}|} = 4\pi r_0^3 P = 3PV,$$

$$I_{ea} = \overline{\sum_i \frac{Ze^2}{r_i}} = -E_{pa},$$

$$I_{ee} = -e^2 \overline{\sum_i \sum_j \frac{r_i(r_i - r_j)}{|r_i - r_j|^3}} = -\frac{e^2}{2} \overline{\sum_i \sum_j \frac{1}{|r_i - r_j|}} = -E_{pe}.$$

Αντικαθιστώντας το σύνολο αυτών των όρων στο virial θεώρημα, έχουμε την (3.108). Κατά την εφαρμογή (3,108) στην περίπτωση ενός ελεύθερου ατόμου, θέτουμε $P = 0$ και βρίσκουμε $2E_k = -E_p$, όπως έχει ειπωθεί πιο πάνω.

Κατά τη συμπίεση ενός ατόμου η πίεση και η πυκνότητα στο όριο αυξάνονται. Λόγω της σχέσης $dE = -PdV$ ($P > 0$), η ενέργεια του κυττάρου αυξάνεται επίσης. Αυτό είναι εμφανές φυσικώς από την παρατήρηση ότι το σύννεφο ηλεκτρονίου κατά την απουσία εξωτερικών δυνάμεων τείνει να καταλαμβάνει μια κατάσταση που αντιστοιχεί στην ελάχιστη ενέργεια του συστήματος, και επομένως διαχέεται έξω στο άπειρο. Εάν η ενέργεια συμπίεσης του κυττάρου είναι του ενδιαφέροντος, τότε θα πρέπει να

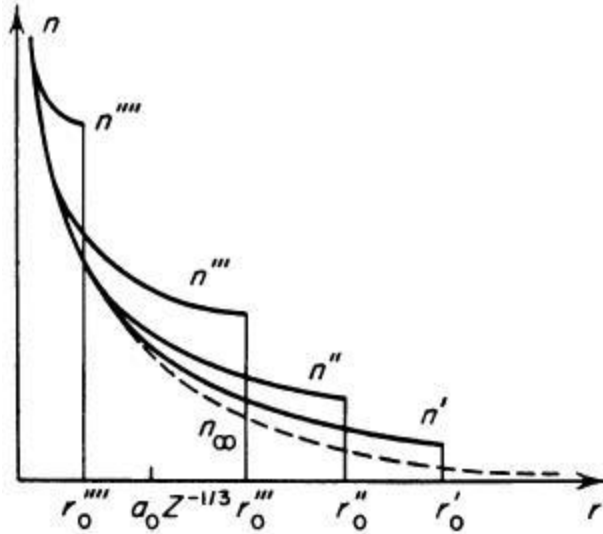
μετράται σε σχέση με την ενέργεια ενός ελεύθερου ατόμου, δηλαδή, η ενέργεια του ελεύθερου ατόμου E^∞ θα πρέπει να αφαιρείται από τη συνολική ενέργεια του κυττάρου $E(V)$. Δεδομένου ότι η πίεση σε ένα ελεύθερο άτομο είναι ίση με το μηδέν δεν είναι απαραίτητο να αφαιρεθεί τίποτα από την πίεση.

Θα πρέπει να τονίσουμε εδώ, ότι το Thomas-Fermi μοντέλο περιγράφει ουσιαστικά μόνο τις απωθητικές δυνάμεις που ενεργούν μεταξύ των ατόμων (ατομικά κύτταρα), που ισοδυναμούν με θετική πίεση: το μοντέλο δεν περιγράφει τις ελκτικές δυνάμεις, οι οποίες εμφανίζονται μόνο όταν η ενέργεια ανταλλαγής λαμβάνεται υπόψη. Ως εκ τούτου, το μοντέλο αυτό δεν μπορεί να εξηγήσει τη σύνδεση των ατόμων σε ένα στερεό.

Προκειμένου να συμπιεστεί το ατομικό κύτταρο του Thomas-Fermi μοντέλου για τις διαστάσεις του σε ένα στερεό σώμα, η εργασία πρέπει να γίνει κατά των δυνάμεων πίεσης: συνεπώς, η ενέργεια ενός τέτοιου κυττάρου είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ενός ελεύθερου ατόμου, ενώ στην πραγματικότητα, η πίεση σε ένα στερεό σε θερμοκρασία μηδέν είναι μηδέν και η ενέργεια ενός ατόμου στην δεσμευμένη κατάσταση είναι μικρότερη από την ενέργεια ενός ελεύθερου ατόμου.

Όταν το ελεύθερο άτομο στο Thomas-Fermi μοντέλο είναι μόνο ελαφρώς συμπιεσμένο, έτσι ώστε ο όγκος $V \gg V_{ef}$, η πυκνότητα ηλεκτρονίων κατανέμεται μόνο κοντά στο όριο (Σχ.3.5) και η πίεση και η ενέργεια $\Delta E = E - E^\infty$ δεν είναι υπερβολικά μεγάλη. Μια προσεγγιστική σχέση μεταξύ της πίεσεως και του όγκου των κυττάρων μπορεί να ληφθεί με την παραδοχή ότι η πυκνότητα στο όριο r_0 είναι, σε πρώτη προσέγγιση, το ίδιο όπως την πυκνότητα στο σημείο $r = r_0$ στο ελεύθερο άτομο. Όπως μπορεί εύκολα να ελεγχθεί, η ασυμπτωτική λύση $x \rightarrow \infty$ της (3.104) για ένα ελεύθερο άτομο δίνεται από $\chi = 144 x^{-3}$.

Σχ.3.5 Ανακατανομή της πυκνότητας ηλεκτρονίων με τη συμπίεση ενός ατόμου. n' , n'' , n''' , και n'''' αντιπροσωπεύουν την κατανομή στα κύτταρα των ακτίνων r'_0 , r''_0 , r'''_0 και r''''_0 : n_∞ είναι η κατανομή σε ένα ελεύθερο άτομο ($r_0=\infty$).



Σύμφωνα με την (3.105) και την (3.102) η πυκνότητα στο όριο είναι

$$n(r_0) \sim Z^2 \left(\frac{\chi}{x} \right)^{3/2} \sim Z^2 x^{-6} \sim Z^2 r_0^{-6} Z^{-2} \sim r_0^{-6} \sim V^{-2},$$

και η πίεση σύμφωνα με την (3.107) είναι $P \sim n \epsilon_0 \sim n^{5/3} \sim V^{-10/3}$ και είναι ανεξάρτητη από το Z .

Μια σημαντική αύξηση στην πίεση και την ενέργεια λαμβάνει χώρα σε μεγάλες πυκνότητες, όπου ο όγκος του ατομικού κυττάρου γίνεται της τάξεως ή μικρότερης από τον πραγματικό όγκο V_{ef} που καταλαμβάνεται σε χαμηλές πυκνότητες από τα περισσότερα από τα ηλεκτρόνια στο άτομο. Υπό αυτές τις συνθήκες τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν ολόκληρο τον όγκο του κυττάρου (βλέπε Σχ.3.5), και η μέση απόσταση r^- μεταξύ των σωματιδίων είναι της τάξης των $V^{1/3}$: η μέση πυκνότητα είναι $n^- \sim Z/V$. Σε αυτήν την περίπτωση, $E_k \sim Z n^{-2/3} \sim Z^{5/3} V^{-2/3}$, και $E_p \sim Z^2 / r^- = Z^2 V^{-1/3}$. Αυτές οι εκτιμήσεις δείχνουν ότι η κινητική ενέργεια αυξάνεται με συμπίεση πιο

γρήγορα από ό, τι κάνει το δυναμικό ενέργειας και στο όριο των μικρών όγκων, δηλαδή μεγάλες πυκνότητες του μέσου, $E_k \gg E_p$, $E \sim E_k$, $P \sim E_k/V$. Η όλη πίεση γίνεται "κινητική", και η οριακή σχέση έχει τη μορφή

$$P \sim Z^{5/3} V^{-5/3} \sim \bar{n}^{5/3}. \quad (3.110)$$

Η πίεση ενός εξαιρετικά συμπιεσμένου ψυχρού μέσου είναι ανάλογη προς $\rho^{5/3}$, ακριβώς όπως στην περίπτωση ενός ελεύθερου εκφυλισμένου αερίου ηλεκτρονίων. Εδώ ρ είναι η πυκνότητα του μέσου, ανάλογο προς τη μέση πυκνότητα ηλεκτρονίων \bar{n} . Επομένως, η ειδική ενέργεια ϵ είναι ανάλογη προς το $\rho^{2/3}$. Πρέπει να τονιστεί ότι αυτές οι σχέσεις είναι περιορισμένες και εφαρμόζονται μόνο σε πολύ υψηλές πυκνότητες, που υπερβαίνουν τις πυκνότητες των απλών στερεών, τουλάχιστον κατά έναν παράγοντα 10. Η πραγματική εξάρτηση από την πίεση και την ενέργεια των εν ψυχρώ συμπιεσμένων στερεών κατά πυκνότητα θα συζητηθεί στο Κεφάλαιο XI.

§14. Υπολογισμός των θερμοδυναμικών συναρτήσεων ενός θερμού πυκνού αερίου από τη Thomas-Fermi μέθοδο

Η γενική διαδικασία που χρησιμοποιείται για να περιγράψει ένα πυκνό αέριο σε υψηλές θερμοκρασίες εντός του πλαισίου του Thomas-Fermi μοντέλου παρουσιάστηκε στην αρχή του προηγούμενου τμήματος. Οι εξισώσεις που λαμβάνονται για το μοντέλο ενός ψυχρού ατομικού κτύπαρου μπορεί εύκολα να γενικευτούν σε περίπτωση που οι θερμοκρασίες είναι διαφορετικές από το μηδέν. Η βάση για αυτή τη γενίκευση είναι η εξίσωση Poisson (3.97) για το ηλεκτροστατικό δυναμικό $f(r)$ στο κύτταρο*.

**Σημειώνουμε ότι η εξίσωση Poisson μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στην Debye-Hückel μέθοδο, όπου αποτελεί τη βάση για τον υπολογισμό της αλληλεπίδρασης Coulomb μεταξύ ενός δεδομένου ιόντος και του ηλεκτρονίου ιόντος του νέφους που δημιουργείται γύρω από αυτό. Σε αντίθεση με τη μέθοδο αυτή, ωστόσο, η ενέργεια Coulomb εδώ δεν θεωρείται ότι είναι μικρή σε σύγκριση με την κινητική ενέργεια, και μία ακριβής έκφραση χρησιμοποιείται για την πυκνότητα του φορτίου. Επιπλέον, η Fermi-Dirac, αντί του Boltzmann, συνάρτηση κατανομής χρησιμοποιείται για να περιγράψει τα ηλεκτρόνια.*

Όπως πριν το δυναμικό ικανοποιεί τις οριακές συνθήκες (3.99) και (3.100), και θέτεται ίσο με το μηδέν στο όριο του κυττάρου για ένα βολικό επίπεδο αναφοράς για την δυναμική ενέργεια.

Ωστόσο, η απλή έκφραση (3.96) η οποία αφορά τη πυκνότητα ηλεκτρονίων $n(r)$ με το δυναμικό έχει πλέον αντικατασταθεί από το ολοκλήρωμα της σχέσης (3.93) το οποίο περιέχει τη συνάρτηση διανομής $f(p)$.

Η συνάρτηση κατανομής έχει την εξάρτηση της θερμοκρασίας που δίνεται από την (3.91), στην οποία η ενέργεια των ηλεκτρονίων και πάλι δίνεται από την (3.95).

Η κατάσταση ομαλοποίησης (3.101) ισχύει επίσης και στην περίπτωση αυτή. Η συνολική κινητική ενέργεια του κυττάρου προσδιορίζεται με την ενσωμάτωση του κινητικής ενεργειακής πυκνότητας (3.94) επί του όγκου του κυττάρου, και η δυναμική ενέργεια δίνεται από την άποψη της πυκνότητας των ηλεκτρονίων και του δυναμικού μέσω της (3.109). Η εξίσωση (3.106) δίνει την πίεση : με $\rho(p, r_0)$ εννοείται ότι υποδηλώνουν την συνάρτηση κατανομής της ορμής, η εξάρτηση από τη θερμοκρασία αυτής της συνάρτησης της διανομής δίνεται από (3,92). Όπως και πριν το θεώρημα virial στέκει εδώ και οδηγεί σε (3.108), το οποίο μπορεί επίσης να ληφθεί απευθείας από την έκφραση για P , E_k , και E_p .

Ορισμένες δυσκολίες προκύπτουν κατά τον υπολογισμό της εντροπίας των κυττάρων. Ο Brachman [32] προσδιόρισε την εντροπία άμεσα χρησιμοποιώντας τις σχέσεις θερμοδυναμικής και τις εκφράσεις για την ενέργεια E και την πίεση P του ενός κυττάρου. Latter [31] βρήκε την εντροπία από μια λιγότερο αυστηρή διαδικασία μέσα από μια κατά προσέγγιση εκτίμηση της συνάρτησης διαμερισμού.

Η εντροπία ενός κυττάρου είναι

$$S = \frac{1}{T} \left[\frac{5}{3} E_k + 2E_{pe} + E_{pa} - Z\mu \right], \quad (3.111)$$

όπου E_{pe} και E_{pa} είναι οι πιθανές ενέργειες αλληλεπίδρασης μεταξύ των ηλεκτρονίων και μεταξύ των ηλεκτρονίων και του πυρήνα (βλέπε (3.109)). Η προϋπόθεση εξομάλυνσης (3.101) καθορίζει το χημικό δυναμικό μ ως συνάρτηση του T και V . Είναι δυνατόν να αποδειχθεί ότι καθώς $T \rightarrow 0$, η έκφραση σε παρένθεση (3.111) τείνει στο μηδέν ταχύτερα από T , έτσι ώστε $S \rightarrow 0$ σε συμφωνία με το θεώρημα του Nernst.

Το σύστημα των εξισώσεων για τις συναρτήσεις $\phi(r)$ και το $n(r)$ και, επίσης, οι εκφράσεις για την ενέργεια, την πίεση, και την εντροπία μπορούν να εκφραστούν ως αδιάστατοι μεταβλητές (το κύτταρο ακτίνας r_0 χρησιμοποιείται ως κλίμακα μήκους). Εδώ, όπως και στην περίπτωση της μηδενικής θερμοκρασίας, το μοντέλο επιτρέπει σε έναν μετασχηματισμό ομοιότητας σε σχέση με Z . Σε μηδενική θερμοκρασία η κατανομή πυκνότητας δόθηκε από (3.105), από την οποία προκύπτει ότι η πυκνότητα στο όριο ενός κυττάρου μπορεί να εκφραστεί ως $n(r_0) = Z^2 F(VZ)$ (σημειώνουμε ότι $r_0 Z^{1/3} \rightarrow VZ$), η πίεση από (3.107) καθώς $P = Z^{10/3} F_1(VZ)$, και την ενέργεια από (3.108) καθώς $E = Z^{7/3} F_2(VZ)$. Σε θερμοκρασίες διαφορετικές του μηδενός, οι σχέσεις αυτές ομοιότητας μπορεί να γενικευθούν με τέτοιο τρόπο ώστε η θερμοκρασία να εμφανίζεται πάντα στις εξισώσεις στο συνδυασμό $TZ^{-4/3}$, έτσι ώστε

$$PZ^{-10/3} = f(VZ, TZ^{-4/3}), \quad EZ^{-7/3} = f_1(VZ, TZ^{-4/3}).$$

Η εντροπία και το χημικό δυναμικό εμφανίζεται πάντα στον συνδυασμό SZ^{-1} και $\mu Z^{-4/3}$, αντίστοιχα.

Οι εξισώσεις για το Thomas-Fermi μοντέλο λύθηκαν αριθμητικά με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή και τις θερμοδυναμικές συναρτήσεις να απεικονίζονται (βλέπε Latter [31] *) σε ένα ευρύ φάσμα των μεταβλητών VZ και $TZ^{-4/3}$ (μειωμένη πυκνότητα και θερμοκρασία). Στο

άρθρο του Latter η ενέργεια ενός ψυχρού ελεύθερου ατόμου E^∞ είχε αφαιρεθεί από την ενέργεια E (E_k^∞ και E_p^∞ έχουν αφαιρεθεί από E_k και E_p , αντίστοιχα).

Οι υπολογισμοί δείχνουν ότι καθώς η θερμοκρασία σε ένα κύτταρο ενός δεδομένου όγκου αυξάνεται, η κινητική ενέργεια, η ολική ενέργεια, και η πίεση αυξάνονται μονοτονικά. Το δυναμικό ενέργειας αλλάζει πολύ αργά και μόνο ως αποτέλεσμα της ανακατανομής της πυκνότητας του ηλεκτρονίου : η πυκνότητα του ηλεκτρονίου πλησιάζει μια ομοιόμορφη κατανομή σε όλο το κύτταρο καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται. Στο όριο των πολύ υψηλών θερμοκρασιών, όταν η αλλοίωση του ηλεκτρονίου αερίου εξαφανίζεται (στο $kT \gg (h^2/m_e)(Z/V)^{2/3}$:βλέπετε (3.87)), η ενέργεια και η πίεση πλησιάζουν τις κλασικές αξίες τους

$$E \approx E_k \approx \frac{3}{2}ZkT ; \quad P \approx \frac{Z}{V} kT = \bar{n}kT.$$

Αν το ατομικό κύτταρο είναι συμπιεσμένο ισόθερμα, τότε η πίεσή του θα αυξάνεται μονότονα με ρυθμό βραδύτερο από ό, τι στην περίπτωση της μηδενικής θερμοκρασίας: αυτό είναι σαφές από το γεγονός ότι στο όριο των υψηλών θερμοκρασιών $P \sim 1/V$, ενώ σε $T = 0$ και $V \rightarrow 0$, $P \sim 1/V^{5/3}$. Σε μέτριες θερμοκρασίες η ενέργεια ως μία συνάρτηση του όγκου έχει ένα ελάχιστο επίπεδο: η αύξηση της ενέργειας κατά τη διαστολή που προκαλείται από το γεγονός ότι με την αύξηση των διαστάσεων του κυττάρου τα ηλεκτρόνια επιχειρούν να καταλαμβάνουν ένα ελαφρά μεγαλύτερο όγκο από ό, τι στην περίπτωση του ψυχρού κυττάρου (ως αποτέλεσμα της θερμοκρασίας και "θερμικής" πίεσης). Αυτό με τη σειρά του, οδηγεί σε κάποια αύξηση στο δυναμικό ενέργειας.

Ως ένα παράδειγμα της εξάρτησης της θερμοκρασίας της ενέργειας σημειώνουμε ότι η ενέργεια ενός κυττάρου το οποίο περιλαμβάνει ένα άτομο σιδήρου (στην κανονική πυκνότητα του στερεού σιδήρου) μπορεί να προσεγγιστεί στην περιοχή θερμοκρασίας από $20,000^\circ \text{K}$ έως $30,000^\circ \text{K}$ από τον τύπο παρεμβολής

$$E = 0.865 T_{\text{ev}}^{1.8} \text{ ev/atom}$$

(η ενέργεια E^∞ έχει αφαιρεθεί από την ενέργεια κυττάρου: η θερμοκρασία μετράται σε εν).

Σε πυκνότητες χαμηλότερες από εκείνες στην στερεή κατάσταση, η ενέργεια είναι μόνο ασθενώς όγκου-εξαρτώμενη, και σε γενικές γραμμές $E \sim V^{0.15}$.

** Ακόμη και πριν την εργασία του Latter , αρκετοί συγγραφείς προσπάθησαν να εξετάσουν τη διόρθωση στο μηδέν διάλυμα θερμοκρασίας με τη βοήθεια μιας μεθόδου διαταραχής. Μια τέτοια διαδικασία, ωστόσο, περιλαμβάνει αριθμητικούς υπολογισμούς που είναι σχεδόν τόσο περίπλοκοι , όπως για την ακριβή λύση των εξισώσεων, και ισχύει μόνο για ένα πολύ στενότερο εύρος θερμοκρασιών.*

Η συνολική ενέργεια και πίεση του υλικού

μπορεί να ληφθεί με την προσθήκη των πυρηνικών συνεισφορών στις ηλεκτρονικές συνεισφορές E και P που αντιστοιχούν σε ένα ατομικό κελί (βλέπε την αρχή του §13): θέτουμε

$$\begin{aligned} P_{\text{tot}} &= P_a + P = n_a kT + P_e(V, T), & P_e &\equiv P, \\ E_{\text{tot}} &= E_a + E = \frac{3}{2}kT + E_e(V, T) \text{ per atom.} & E_e &\equiv E. \end{aligned}$$

Αυτά τα αποτελέσματα μπορούν να είναι ελαφρά βελτιωμένα, όταν η πυκνότητα του υλικού είναι ίση με την πυκνότητα στην χαλαρή στερεά κατάσταση. Για να το κάνουμε αυτό, αφαιρούμε από την πίεση και την ενέργεια τις αντίστοιχες ποσότητες που συνδέονται με ένα κρύο κύτταρο με τον ίδιο όγκο. (Αυτό είναι αποδεκτό, δεδομένου ότι στην πραγματικότητα η πίεση σε ένα στερεό σε θερμοκρασία μηδέν είναι μηδέν.)

Τέλος, προσθέτουμε στην ενέργεια την ενέργεια σύνδεσης των ατόμων στο στερεό (η θερμότητα εξάτμισης U)

$$P_{\text{tot}} = n_a kT + P_e(V, T) - P_e(V, 0),$$
$$E_{\text{tot}} = \frac{3}{2}kT + E_e(V, T) - E_e(V, 0) + U$$

Στην περίπτωση αυτή, η ενέργεια μετράται στην κανονική κατάσταση του στερεού.

IV. Σωλήνες κρούσης

§1. Η χρήση των σωλήνων κρούσης για τη μελέτη της κινητικής στη χημική φυσική

Στα προηγούμενα κεφάλαια έχουμε συζητήσει διάφορες χημικές-φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα αέρια σε θερμοκρασίες της τάξεως των χιλιάδων ή αρκετές χιλιάδες βαθμούς και υψηλότερες, όπως η διέγερση των μοριακών δονήσεων, η διάσπαση των μορίων, χημικών αντιδράσεων, ο ιονισμός, και η εκπομπή ακτινοβολίας. Έχουμε εξετάσει τις επιδράσεις αυτών των διαδικασιών για τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των αερίων, χωρίς να ασχοληθούμε με την κινητική τους, τους ρυθμούς αντίδρασης, ή το χρόνο που απαιτείται για τη δημιουργία της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Στην πραγματικότητα, ωστόσο, η κινητική έχει μία μεγάλη και συχνά αποφασιστική επίδραση, όταν ο ρυθμός της δυναμικής του αερίου διαδικασίας είναι τόσο υψηλή, ώστε ανεπαρκής χρόνος είναι διαθέσιμος για τη δημιουργία της θερμοδυναμικής ισορροπίας και τα σωματίδια του αερίου παραμένουν ουσιαστικά σε κατάσταση μη ισορροπίας. Αυτές οι ερωτήσεις είναι ιδιαίτερα επίκαιρες σε σχέση με τα προβλήματα από την έναρξη των πυραύλων και των τεχνητών δορυφόρων στην ατμόσφαιρα, υπερηχητικής ροής σε υψηλή ισχύ κινητήρων, ισχυρές εκρήξεις, ισχυρές ηλεκτρικές εκκενώσεις, και ούτω καθεξής.

Σε αντίθεση με τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των αερίων, οι οποίες μπορεί να υπολογιστούν εύκολα από συγκριτικά θεωρητικά μέσα, η γνώση μας για τις διατομές για στοιχειώδεις διαδικασίες και των ποσοστών των διαφόρων αντιδράσεων της χημικής φυσικής επιτυγχάνεται κυρίως από το πείραμα. Προς το παρόν ο σωλήνας κρούσης είναι το πιο βολικό και ευρέως χρησιμοποιούμενο μέσο για την επίτευξη υψηλών θερμοκρασιών στο εργαστήριο και για τη μελέτη της φυσικής χημικής των αερίων. Ο σωλήνας κρούσης χρησιμοποιείται για να δημιουργήσει ένα κρουστικό κύμα σε ένα αέριο το οποίο θερμαίνει το αέριο στην απαιτούμενη θερμοκρασία *. Όπως γνωρίζουμε, ένα αρχικά ψυχρό αέριο θερμαίνεται πρακτικά ακαριαία με μία κρούση σε υψηλότερη † θερμοκρασία, η οποία μπορεί να ελέγχεται μεταβάλλοντας τη δύναμη του κρουστικού κύματος. Μετά από αυτή την ταχεία θέρμανση, διάφορες διαδικασίες λαμβάνουν χώρα στο θερμό αέριο, συμπεριλαμβανομένων τη διέγερση των μοριακών δονήσεων, τη διάσπαση, ο ιονισμός, κλπ, του οποίου η σχετική σημασία και οι τιμές εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και την πυκνότητα. Σταδιακά αυτές οι διεργασίες χαλάρωσης οδηγούν στη δημιουργία της θερμοδυναμικής ισορροπίας που αντιστοιχεί στην δεδομένη αντοχή της κρούσης.

**Τα κύματα κρούσης μπορούν να ληφθούν με άλλες μεθόδους, όπως εκρήξεις, ισχυρές ηλεκτρικές εκκενώσεις, κλπ.*

†Εδώ, ο όρος "θερμοκρασία" υποδηλώνει τη θερμοκρασία των μεταγραφικών βαθμών ελευθερίας των ατόμων και των μορίων.

Το στρώμα καμιάς ισορροπίας πίσω από τη συμπίεση κρούσης

όπου οι διαδικασίες χαλάρωσης λαμβάνουν μέρος (και οι οποίες μπορεί εννοιολογικά να περιλαμβάνονται εντός του οχυρού κρούσης) είναι το στρώμα που έχει μελετηθεί πειραματικά. Οι κατανομές πυκνότητας και θερμοκρασίας στο στρώμα χαλάρωσης μπορεί να είναι θεωρητικά σχετισμένες με τους ρυθμούς αντίδρασης. Συνεπώς, η πειραματική μέτρηση αυτών των κατανομών καθιστά δυνατό τον προσδιορισμό των

ποσοστών των διεργασιών χαλάρωσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι δυνατόν να καταγράψει η κινητική της αντιδράσεως άμεσα.

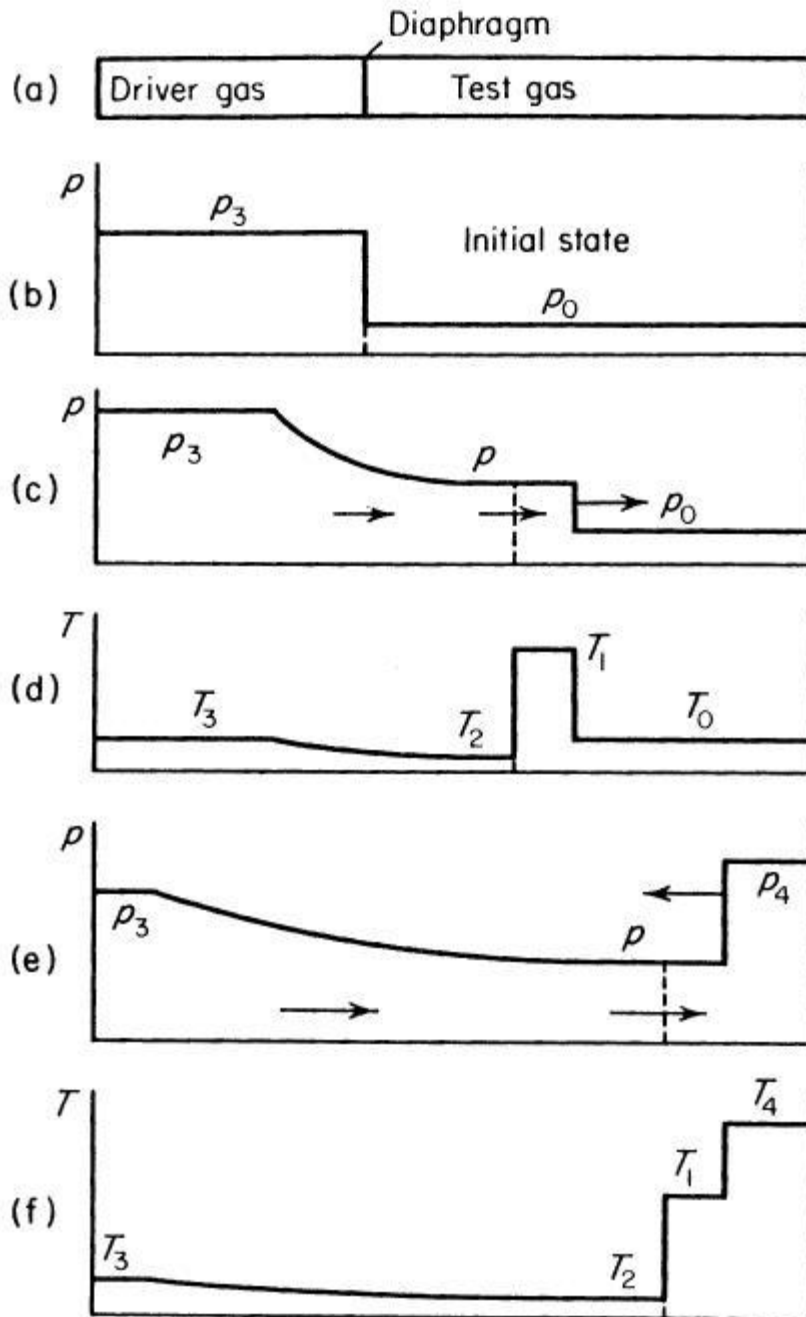
Η δομή του στρώματος χαλάρωσης πίσω από ένα μέτωπο κρούσης θα συζητηθεί αναλυτικά στο κεφάλαιο VII, ενώ το κεφάλαιο VI θα αφιερωθεί σε διάφορες φυσικο-χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε θερμά αέρια, μαζί με τις εκτιμήσεις των ποσοστών τους. Δεδομένου ότι πάρα πολλές μετρήσεις ρυθμού έχουν ληφθεί σε σωλήνες κρούσης, είναι σημαντικό να εξοικειωθεί ο αναγνώστης με το σχεδιασμό και τις μεθόδους λειτουργίας της σημαντικής αυτής συσκευής. Θα ήθελα να επισημάνω, ωστόσο, ότι η παρουσίασή μας είναι καθαρά συμπληρωματική και, επομένως, θα είναι εξαιρετικά σύντομη. Η διάταξη αυτή ουδόλως αντικατοπτρίζει την πραγματική ποσότητα της πειραματικής εργασίας, η οποία είναι στην πραγματικότητα εξαιρετικά μεγάλη. Πιο λεπτομερείς παρουσιάσεις του σχεδιασμού και της λειτουργίας των σωλήνων κρούσης καθώς και τις συναφείς μεθόδους για τη μέτρηση των διαφόρων ποσοτήτων μπορούν να βρεθούν στις κριτικές [1,2] και στα βιβλία [3,4,18,19]. Σε αυτές τις αναφορές που παρατίθενται, ο αναγνώστης θα βρει επίσης πολλά πρωτότυπα στοιχεία, σε αντίθεση με εδώ, όπου οι αναφορές στο πρωτότυπο έργο είναι λίγες και κάπως τυχαίες.

Αν και δεν θα σταθούμε σε άλλες μεθόδους απόκτησης υψηλών θερμοκρασιών (βλ.[16]), θα θέλαμε να σημειώσουμε την πολύ ενδιαφέρουσα δουλειά του Ryabinin [17] σχετικά με την αδιαβατική συμπίεση των αερίων. Σε αυτή τη μέθοδο αερίου που περιλαμβάνεται σε ένα σωλήνα και συμπιέζεται από ένα ταχέως κινούμενο ελεύθερο έμβολο από έναν παράγοντα αρκετών εκατοντάδων, μέχρι πιέσεις της τάξεως των 10,000 atm, και έτσι αδιαβατικά θερμαίνεται σε θερμοκρασίες της τάξης των 9000°K. Χρησιμοποιώντας την πειραματική συσκευή που σχεδιάστηκε από τον εαυτό του, ο Ryabinin μελέτησε τις θερμοδυναμικές και της ακτινοβολίας ιδιότητες και την ηλεκτρική αγωγιμότητα των αερίων σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

§2. Αρχή της λειτουργίας

Ένας σωλήνας κρούσης αποτελείται από ένα μακρύ σωλήνα, συνήθως κυκλικής ή ορθογώνιας διατομής, το οποίο διαχωρίζεται από ένα λεπτό διάφραγμα σε δύο μέρη. Ένα από αυτά, το θάλαμο χαμηλής πίεσης, γεμίζεται με το αέριο δοκιμής. Το αέριο οδήγησης συμπιεσμένο τροφοδοτείται μέσα στο δεύτερο μέρος, το θάλαμο υψηλής πίεσης. Οι διαστάσεις του σωλήνα μπορεί να ποικίλλουν. Συνήθως, πάντως, ο σωλήνας είναι μερικά μέτρα μακρύτερος και η εσωτερική διάμετρος είναι της τάξης των μερικών εκατοστών. Ο θάλαμος χαμηλής πίεσης είναι αρκετές φορές μεγαλύτερος από το θάλαμο υψηλής πίεσης. Κατά κανόνα, η πίεση του αερίου δοκιμής δεν υπερβαίνει την ατμοσφαιρική πίεση, και συνήθως είναι μικρότερη, της τάξεως των αρκετών εκατοστών του υδραργύρου. Στο θάλαμο υψηλής πίεσης δημιουργείται όσο υψηλή πίεση όσο το δυνατόν, της τάξεως των δεκάδων ή εκατοντάδων ατμοσφαιρών.

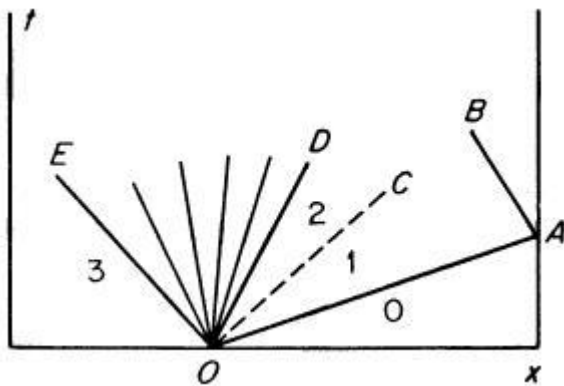
Σε μια δεδομένη στιγμή το διάφραγμα ταχέως σκάει μέσω μιας ειδικής συσκευής, και το άκρως συμπιεσμένο αέριο οδηγού ρέει μέσα στο θάλαμο χαμηλής πίεσης. Ένα κρουστικό κύμα στη συνέχεια πολλαπλασιάζεται μέσω του αερίου δοκιμής. Οι κατανομές πιέσεως πριν και μετά τη διάρρηξη του διαφράγματος και, επίσης, η κατανομή της θερμοκρασίας μετά την εκρηκτική δείχνεται σχηματικά στο Σχ.. 4.1.



Στην εικόνα αυτή δεν εμφανίζονται οι λεπτομέρειες της κατανομής των διαφόρων φυσικών παραμέτρων διαμέσου του οχρού της κρούσης, το οποίο είναι απλά ως το "κλασικό" άλμα. Αφού το κρουστικό κύμα φθάσει στο άκρο του σωλήνα (το οποίο είναι συνήθως κλειστό με ένα σταθερό καπάκι) αυτό αντανακλάται και ταξιδεύει προς το αέριο οδηγού. Η πίεση και

η θερμοκρασία πίσω από την αντανακλώμενη κρούση αυξάνουν απότομα τις τιμές πίσω από το προσπίπτον κύμα. Το αέριο πίσω από το αντανακλώμενο κύμα κρούσης είναι

σε ηρεμία σε σχέση με τα τοιχώματα του σωλήνα. Ένα διάγραμμα x,t για τη διαδικασία φαίνεται στο Σχ. 4.2.



Σχ.4.2. Ένα διάγραμμα x,t για τη ροή στον σωλήνα που φαίνεται στην κρούση Σχ.4.1. OA είναι το κρουστικό κύμα, OC είναι η ασυνέχεια επαφής, ο ανεμιστήρας μεταξύ O.E. και OD είναι το κύμα αραιώσης του αερίου του οδηγού, και AB είναι το ανακλώμενο κύμα κρούσης.

§3. Στοιχειώδης θεωρία σωλήνα κρούσης

Οι φυσικές μεταβλητές πίσω από το κρουστικό κύμα συμβάν εύκολα υπολογίζονται θεωρώντας τη διάλυση μίας αυθαίρετης αρχικής ασυνέχειας (βλέπε κεφάλαιο I, § 24). Για απλότητα, υποθέτουμε ότι τόσο το αέριο δοκιμής όσο και το αέριο οδηγός έχουν σταθερές συγκεκριμένες αναλογίες γ και γ' , αντίστοιχα, και θεωρούμε μόνο ισχυρά κύματα κρούσεων*. Ποσότητες σε αδιατάρακτο αέριο δοκιμής θα συμβολίζονται με το δείκτη 0, οι ποσότητες πίσω από την κρούση από το δείκτη 1, οι ποσότητες του αερίου του οδηγού που έχουν περάσει μέσα από το κύμα αραιώσης από το δείκτη 2, και ποσότητες στο τμήμα του αερίου οδηγού που δεν διαταραχθεί από το κύμα αραιώσης από το δείκτη 3.

Σύμφωνα με τις σχέσεις (1.111) για ένα ισχυρό κύμα, έχουμε

$$\rho_1 = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \rho_0, \quad p_1 = \frac{2}{\gamma + 1} \rho_0 D^2, \quad u_1 = \frac{2}{\gamma + 1} D, \quad p = \frac{\mathcal{R}}{\mu_0} \rho T \quad (4.1)$$

(μ_0 είναι το μοριακό βάρος του αερίου δοκιμής). Η πίεση και η ταχύτητα στην επιφάνεια επαφής που χωρίζει τα δύο αέρια στις καταστάσεις "1" και "2" είναι συνεχείς, ώστε να $p_2=p_1=p$ και $u_2=u_1=u$ (η πυκνότητα και η θερμοκρασία είναι ασυνεχή κατά μήκος της επιφάνειας επαφής). Η επιφάνεια επαφής κινείται με τη ταχύτητα u και ενεργεί ως "έμβολο" σπρώχνοντας το κρουστικό κύμα. Σύμφωνα με τις χαρακτηριστικές εξισώσεις που παρέχονται στο 10 κεφάλαιο I, η ταχύτητα του αερίου του οδηγού που έχει περάσει μέσα από το κύμα αραιώσης είναι

$$u = \frac{2}{\gamma' - 1} (c_3 - c_2) = \frac{2}{\gamma' - 1} c_3 \left(1 - \frac{c_2}{c_3}\right), \quad (4.2)$$

όπου η ταχύτητα του ήχου c_2 και c_3 συνδέονται με τον ισεντροπική σχέση

$$\frac{c_2}{c_3} = \left(\frac{p}{p_3}\right)^{(\gamma' - 1)/2\gamma'}$$

* Θεωρούμε ότι η μάζα του διαφράγματος μπορεί να αγνοηθεί, ώστε να θεωρούμε μόνο αρκετές φορές μακρύ ότι το κρουστικό κύμα έχει διαγράψει μια αρκετά μεγάλη μάζα του αερίου δοκιμής.

Εκφράζοντας $p = p_1$ ως προς το $u = u_1$ μέσω (4.1), παίρνουμε μια έμμεση εξίσωση για την ταχύτητα του "εμβόλου" από την άποψη των γνωστών αρχικών τιμών των μεταβλητών

$$\frac{u}{c_3} = \frac{2}{\gamma' - 1} \left\{ 1 - \left[\frac{\gamma'(\gamma + 1)}{2} \frac{\rho_0}{\rho_3} \frac{u^2}{c_3^2} \right]^{(\gamma' - 1)/2\gamma'} \right\}. \quad (4.3)$$

Η ταχύτητα του ήχου c_3 δίνεται από $c_3 = [\gamma'(\mathcal{R}/\mu'_0)T_3]^{1/2}$, όπου μ'_0 είναι το μοριακό βάρος του αερίου οδηγού. Η δύναμη του κρουστικού κύματος είναι

εντελώς καθορισμένη από το "έμβολο" ταχύτητας u . Ειδικότερα, η θερμοκρασία πίσω από το μέτωπο είναι $T_1 = 1/2(\gamma - 1)\mu_0 u^2 / \mathcal{R}$.

Όλες οι άλλες συνθήκες είναι οι ίδιες, η ισχυρότερη δυνατή κρούση αναπτύσσεται όταν η αναλογία των αρχικών πυκνοτήτων ρ_0/ρ_3 είναι αμελητέα, έτσι ώστε μετά την διάρρηξη του διαφράγματος, το αέριο οδηγού ρέει ουσιαστικά εντός του κενού κατά την μέγιστη ταχύτητα εξάτμισης

$$u_{\max} = \frac{2}{\gamma' - 1} c_3 = \frac{2}{\gamma' - 1} \left(\gamma' \frac{\mathcal{R}}{\mu'_0} T_3 \right)^{1/2}. \quad (4.4)$$

Το αντίστοιχο άνω όριο της θερμοκρασίας πίσω από την κρούση είναι

$$T_{1\max} = \frac{2\gamma'(\gamma - 1)}{(\gamma' - 1)^2} \frac{\mu_0}{\mu'_0} T_3. \quad (4.5)$$

Αυτή η εξίσωση δείχνει ότι ένα ελαφρύ αέριο οδηγός θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υψηλών θερμοκρασιών, και ότι οι υψηλότερες θερμοκρασίες είναι εφικτές σε βαριά μονοατομικό αέρια δοκιμής (όσο χαμηλότερη είναι η ειδική θερμότητα, τόσο υψηλότερη είναι η ποσότητα $(\gamma - 1)\mu_0 = \mathcal{R} c_u$ εμφανίζονται στον αριθμητή). Είναι πολύ πιο βολικό να χρησιμοποιηθεί το υδρογόνο ($\mu'_0 = 2$, $\gamma' = 7/5$, $T_{1\max} = 8.75(\gamma - 1)\mu_0 T_3$) ως αέριο οδηγός, παρόλο που το ήλιο ($\mu'_0 = 4$, $\gamma' = 5/3$, $T_{1\max} = 1.87(\gamma - 1)\mu_0 T_3$) χρησιμοποιείται επίσης.

Για να ληφθεί η μέγιστη δυνατή ταχύτητα (4,4) απαιτείται ότι η αναλογία των αρχικών πυκνοτήτων αερίου ρ_0/ρ_3 είναι εξαιρετικά μικρή (η πτώση πίεσης p_3/p_0 είναι εξαιρετικά μεγάλο μέγεθος). Για τιμές της πτώσης της πίεσης εφικτή στην πράξη, το αέριο δοκιμής προσφέρει σημαντικές «αντιστάσεις» στην ροή του αερίου του οδηγού, και η ταχύτητα u υπολογίζεται από (4,3) βρίσκεται να είναι αρκετές φορές μικρότερη από την ταχύτητα εξάτμισης σε κενό. Η θερμοκρασία πίσω από το κρουστικό κύμα μειώθηκε ακόμη πιο έντονα. Ας δούμε ένα πραγματικό παράδειγμα. Ας πάρουμε το υδρογόνο ως το αέριο οδηγού και το αργό ($\mu_0 = 40$, $\gamma = 5/3$) είναι το αέριο δοκιμής. Και τα δύο αέρια υποτίθεται ότι είναι αρχικά σε θερμοκρασία δωματίου $T_0 = T_3 = 300^\circ\text{K}$. Η αρχική αναλογία πίεσης $p_3/p_0 =$

7600, ας πούμε, $p_0 = 5 \text{ mm Hg}$ και $p_3 = 50 \text{ atm}$. Ο υπολογισμός δίνει τότε $u = 2,78 \text{ km / sec}$, $D = 3,7 \text{ km / sec}$, ο αριθμός Mach $M = D/c_0 = 11,5$, $T_1 = 41T_3 = 12.300^\circ \text{ K}$, και $p_1 = 164p_0 = 2,1 \text{ atm}$. Η μέγιστη ταχύτητα εξάτμισης $u_{\max} = 6,65 \text{ km / sec}$ *. Στην πραγματικότητα, η θερμοκρασία πίσω από το κρουστικό κύμα θα είναι κάπως μικρότερη από 12.300° K , επειδή η

** Η υπολογιζόμενη αξία του $T_{1\max}$ από (4,5) δεν έχει νόημα, δεδομένου ότι δίνει 70.000° K με μια συγκεκριμένη αναλογία θερμότητας $\gamma=5/3$. Σε τέτοιες υψηλές θερμοκρασίες ο ιονισμός είναι πολύ σημαντικός: επομένως η πραγματική θερμοκρασία είναι πολύ χαμηλότερη.*

η απορροφημένη ενέργεια που ιονίζει το αργό είναι αισθητή ακόμα και σε αυτή τη θερμοκρασία, και η αποτελεσματική αδιαβατική έκφραση του αργού γ έχει κάπως μειωθεί. Για περισσότερους ακριβείς υπολογισμούς είναι απαραίτητο να χρησιμοποιήσει κανείς τις πραγματικές καμπύλες Hugoniot για το αέριο δοκιμής, στο οποίο ο ιονισμός λαμβάνεται υπόψη. Οι ταχύτητες του αερίου u υπολογισμένες από την (4.3), οι τιμές της ταχύτητας του κραδασμού (εκρηκτικού), η πίεση, και η εσωτερική ενέργεια πίσω από τον κραδασμό εξαρτώνται πολύ λίγο από τις τιμές που έχουν θεωρηθεί για τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του αερίου δοκιμής. Ωστόσο, η θερμοκρασία που υπολογίζεται χωρίς να ληφθεί υπόψη η ενέργεια που απορροφάται στον ιονισμό, στη διάσταση (διαχωρισμό), κλπ, μπορεί να είναι πολύ πιο υψηλή.

Όταν ο αέρας που χρησιμοποιείται ως το αέριο δοκιμής σε έναν σωλήνα κραδασμού με το υδρογόνο ως το αέριο οδηγό, οι ταχύτητες κραδασμού μέχρι τα 4 km/sec (χλμ/δευτ) (σε Mach αριθμούς της τάξεως του 12) και οι θερμοκρασίες πίσω από τον κραδασμό της τάξεως των 4000° K μπορούν να γίνουν. Διαφορετικές μεθόδους υπάρχουν για την αύξηση της αποτελεσματικότητας ενός σωλήνα κραδασμού, δηλαδή, για την αύξηση της δύναμης του κραδασμού. Συγκεκριμένα, μία βολική μέθοδος είναι να αυξήσει την αρχική θερμοκρασία του αερίου οδηγό T_3 (βλέπετε (4.5)). Για να γίνει αυτό ένα εκρηκτικό μείγμα υδρογόνου και οξυγόνου (το οποίο είναι

συνήθως αραιωμένο με ένα ελαφρύ αδρανές αέριο όπως το ήλιο) χρησιμοποιείται συχνά ως αέριο οδηγό (gas driver). Σε δεδομένη χρονική στιγμή το μίγμα αναφλέγεται και το φυσικό αέριο οδηγό θερμαίνεται, ως αποτέλεσμα της αντίδρασης. Με αυτόν τον τρόπο ταχύτητες κραδασμού D της τάξης του 5km/sec και θερμοκρασίες της τάξης των 6000°K είναι εφικτές στον αέρα. Σωλήνες κραδασμού ποικίλης διατομής και άλλων σχεδίων έχουν επίσης αναπτυχθεί(βλέπετε (4)).

Ας υπολογίσουμε τώρα τις φυσικές μεταβλητές πίσω από το ανακλώμενο κύμα κραδασμού, με την προϋπόθεση και πάλι ότι οι ειδικές θερμότητες είναι σταθερές. Οι ποσότητες πίσω από το ανακλώμενο κύμα που θα συμβολίζονται με το δείκτη 4, ενώ οι ποσότητες πίσω από το περιστατικό κύμα πάλι θα συμβολίζονται με το δείκτη 1. Εφαρμόζουμε(1.69) σχετικά με τις διαφορές στην πίεση, τον ειδικό όγκο και την ταχύτητα σε όλο το ωστικό κύμα. Η διαφορά στην ταχύτητα, η οποία αντιπροσωπεύει τη σχετική ταχύτητα του αερίου πίσω από τον κραδασμό σε σχέση με το φυσικό αέριο μπροστά του, είναι η ίδια για το περιστατικό και το ανακλώμενο κύμα. Υποθέτοντας ότι το περιστατικό κύμα είναι ισχυρό, τότε έχουμε αποκτήσει

$$u^2 = (p_4 - p_1)(V_1 - V_4) = p_1(V_0 - V_1).$$

Η Hugoniot εξίσωση (1.76) για το ανακλώμενο κύμα (όχι απαραίτητα δυνατό) είναι

$$\frac{V_4}{V_1} = \frac{(\gamma + 1)p_1 + (\gamma - 1)p_4}{(\gamma - 1)p_1 + (\gamma + 1)p_4}.$$

Σημειώνοντας ότι $V_0/V_1 = (\gamma + 1)(\gamma - 1)$ και εξαλείφοντας V_4/V_1 από τις προηγούμενες δύο εξισώσεις, μπορούμε να βρούμε την αναλογία πίεσης p_4/p_1 πίσω από το ανακλώμενο κύμα, μετά από αυτήν οι αντίστοιχες αναλογίες πυκνότητας και θερμοκρασίας μπορούν να ληφθούν. Τα αποτελέσματα είναι

$$\frac{p_4}{p_1} = \frac{3\gamma - 1}{\gamma - 1}, \quad \frac{\rho_4}{\rho_1} = \frac{\gamma}{\gamma - 1}, \quad \frac{T_4}{T_1} = \frac{3\gamma - 1}{\gamma}. \quad (4.6)$$

Προσοχή θα πρέπει να ασκείται στην χρήση των παραπάνω σχέσεων για την πραγματοποίηση αριθμητικών εκτιμήσεων. Οι θερμοκρασίες πίσω από το ανακλώμενο κύμα είναι συνήθως τόσο υψηλές ώστε οι ειδικές θερμότητες δεν είναι σταθερές, λόγω της διάστασης, του ιονισμού, κλπ. Για να κυριολεκτήσουμε, οι ποσότητες πίσω από το ανακλώμενο κύμα θα πρέπει να υπολογίζονται με βάση τις πραγματικές θερμοδυναμικές συναρτήσεις του φυσικού αερίου. Για μια πρόχειρη εκτίμηση, όμως, μπορεί κανείς να χρησιμοποιήσει (4.6) με κάποια ενεργή τιμή για την συγκεκριμένη αναλογία θερμότητας. Για παράδειγμα, για ένα διαχωριζόμενο ή ιονισμένο αέριο χαμηλής πυκνότητας μπορεί κανείς να λάβει $\gamma = 1,20$ για μια εκτίμηση. Αυτό δίνει $p_4/p_1 \approx 13$, $\rho_4/\rho_1 \approx 6$, και $T_4/T_1 \approx 2,17$. Για τα βαρέα μονοατομικά αέρια μπορούμε να επιτύχουμε θερμοκρασίες της τάξης των δεκάδων χιλιάδων βαθμών πίσω από το ανακλώμενο κύμα κραδασμών. Στον αέρα, για μία αρχική πίεση $p_0 = 10 \text{ mm Hg}$ και με ταχύτητα ενός τυχαίου κύματος $D \approx 5 \text{ km/sec}$, με $T_1 \approx 5800^\circ \text{K}$ και $\rho_1/\rho_0 \approx 10$, βρίσκουμε (χρησιμοποιώντας τις πραγματικές ιδιότητες ισορροπίας) ότι πίσω από το ανακλώμενο κύμα $T_4 \approx 8600^\circ$ και $\rho_4/\rho_1 \approx 7$. Οι πραγματικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε ένα σωλήνα κραδασμών είναι πολύ πιο περίπλοκες από ό,τι αναφέρεται στο παραπάνω εξιδανικευμένο πρόγραμμα. Το ωστικό κύμα πλησιάζει μια σταθερή ταχύτητα όχι αμέσως μετά την έκρηξη του διαφράγματος, αλλά μόνο μετά από ένα πεπερασμένο χρονικό διάστημα. Τριβές τοίχου, οριακές αλληλεπιδράσεις στρώματος (κυρίως με το ανακλώμενο κύμα κραδασμών), μη ομοιόμορφη θέρμανση σε όλη τη διατομή του σωλήνα, οι απώλειες ενέργειας από τους τοίχους και από την ακτινοβολία (σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες), η ανάμειξη των αερίων στην επιφάνεια επαφής, και πολλά άλλα αποτελέσματα μπορούν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο (βλέπετε (2,4,5,19) και τις πολλές παρεπιθέμενες παραπομπές).

4. Ηλεκτρομαγνητικοί σωλήνες κραδασμών

Οι σωλήνες κραδασμών στους οποίους το ωστικό κύμα στο αέριο δοκιμής προκαλείται από την απότομη διαστολή του συμπιεσμένου οδηγού αερίου, χρησιμοποιούνται ευρέως στη μελέτη των διάφορων διεργασιών υψηλής θερμοκρασίας. Ωστόσο, οι μέγιστες ταχύτητες κραδασμών (Mach αριθμοί)

και ως εκ τούτου οι θερμοκρασίες που μπορούν να ληφθούν ακόμη και σε άκρως αποδοτικές συσκευές που λειτουργούν σε αυτή την αρχή, είναι αρκετά περιορισμένες.

Οι νεότερες μορφές των σωλήνων κρούσεως, που βασίζονται σε διαφορετικές αρχές λειτουργίας, εισήχθησαν πρόσφατα. Σε αυτές τις συσκευές, συχνά αναφέρονται ως ηλεκτρομαγνητικοί ή μαγνητικοί σωλήνες **κρούσεως(ή κραδασμών)**, αναπτύσσονται ισχυρά κύματα κλονισμού από τη θέρμανση ενός αερίου με τη βοήθεια μιας ηλεκτρικής εκκένωσης και επιτάχυνσης από τις μαγνητικές δυνάμεις. Η πρώτη τέτοια συσκευή, που φτιάχτηκε από τον Fowler και τους συναδέλφους του(6), αποτελείται από έναν T-σωλήνα και παρουσιάζεται σχηματικά στο σχήμα.4.3. Ο σωλήνας είναι γεμάτος

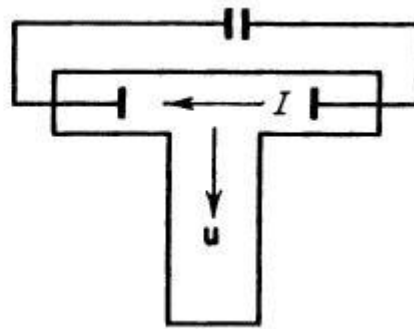


Fig. 4.3. Sketch of the Fowler T-tube.

με το αέριο δοκιμής σε χαμηλή πίεση, της τάξεως του ενός χιλιοστού του υδραργύρου. Ηλεκτροδία τοποθετούνται στο οριζόντιο τμήμα της " T" και μια τράπεζα συμπυκνωτή αποφορτίζεται μέσω του φυσικού αερίου μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το φυσικό αέριο στην περιοχή αποφόρτισης θερμαίνεται ταχεία σε υψηλή θερμοκρασία, και αποβάλλεται με υψηλή ταχύτητα από την μεγάλη πίεση στο "κατακόρυφο" τμήμα του T-σωλήνα, ωθώντας ένα κρουστικό κύμα μπροστά του

Σε αντίθεση με το σωλήνα Fowler, όπου η ηλεκτρική εκκένωση χρησιμοποιείται για να θερμάνει το αέριο γρήγορα, ένα T-σωλήνα που κατασκευάστηκε από Kolb (7) χρησιμοποιεί την ηλεκτρομαγνητική αλληλεπίδραση μεταξύ των ρευμάτων για την επιτάχυνση ενός αερίου πλάσμα. Ο μόλυβδος(the lead) που μεταφέρει την επιστροφή ρεύματος

στο κύκλωμα απαλλαγής είναι εξαιρετικά κοντά στο να απαλλαγεί μέρος του σωλήνα, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.4.

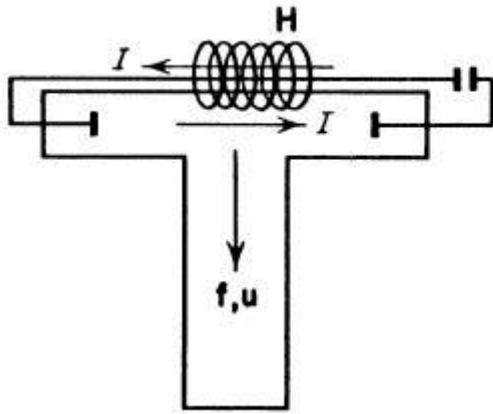


Fig. 4.4. Sketch of Kolb's electromagnetic shock tube.

Όπως είναι γνωστό, μια απωστική δύναμη μεταξύ παράλληλων αγωγών μεταφέρει αντίθετα κατευθυνόμενα ρεύματα. Αυτή η δύναμη μπορεί να θεωρηθεί ως το αποτέλεσμα της δράσης του μαγνητικού πεδίου ενός ρεύματος πάνω στο άλλο ρεύμα-που μεταφέρεται από τον αγωγό. Η δύναμη που ασκείται ανά μονάδα όγκου του μεταφερόμενου ρεύματος του αγωγού καθορίζεται από το φορέα του προϊόντος της τρέχουσας πυκνότητας \mathbf{j} και την ένταση του μαγνητικού πεδίου \mathbf{H} , με $\mathbf{f} = (1 / \mu_0) \mathbf{j} \times \mathbf{H}$ (η μαγνητική διαπερατότητα του πλάσματος είναι πολύ κοντά στην ενότητα). Αυτή η δύναμη είναι κάθετη προς την κατεύθυνση του ρεύματος και του μαγνητικού πεδίου. Στην περίπτωση αυτή το μαγνητικό πεδίο του ρεύματος που διαρρέει στην επιστροφή τον μόλυβδο απωθεί το πλάσμα, μεταφέρει το ρεύμα διαφυγής προς την κατεύθυνση του κάθετου τμήμα του σωλήνα, έτσι προσδίδει πρόσθετη επιτάχυνση στο πλάσμα. Το πλάσμα ως εκ τούτου υπόκειται στη δράση του λεγόμενου «μαγνητικού πιστονιού», και ένα κρουστικό κύμα που παράγεται στο κάθετο μέρος του σωλήνα που είναι πολύ ισχυρότερο από εκείνο που παράγεται στην απουσία μαγνητικού πεδίου. Οι διαστάσεις αυτού του μαγνητικού κρουστικού σωλήνα δεν είναι μεγάλες; η ακτίνα του είναι περίπου 1.5 εκατοστά, ενώ το μήκος του κάθετου τμήματος είναι 12 εκατοστά. Σε ένα τυπικό σωλήνα από τα πειράματά του Kolb, ο σωλήνας ήταν γεμάτος με δευτέριο σε μια αρχική πίεση των 0,7 χιλιοστών Hg. Η χωρητικότητα του συμπυκνωτή ήταν $C = 0.52 \mu\text{f}$ και χρεώθηκε με το $V = 50 \text{ kv}$. Η καταγραφή που γίνεται από έναν παλμογράφο (oscillogram) της τρέχουσας απαλλαγής έδειξε ότι η

συχνότητα απαλλαγής είναι $v = 700 \text{kc/sec}$. Για αυτές τις συνθήκες η μέγιστη ταχύτητα κραδασμού $D = 90 \text{km/sec}$ επιτεύχθηκε, σε απόσταση 3,5 εκατοστών από την περιοχή απαλλαγής του κύματος του σωλήνα. Το κύμα είναι εξασθενημένο κατά τη διάρκεια του ταξιδιού του, έτσι ώστε για παράδειγμα, η ταχύτητά του μειώθηκε σε 75km/sec σε απόσταση 9cm . Η θερμοκρασία πίσω από τον κραδασμό στο $D = 90 \text{km/sec}$ είναι περίπου 120.000°K^* .

Μέσω μίας απλής εκτίμησης μπορούμε να δείξουμε ότι για τις δεδομένες συνθήκες η μαγνητική δύναμη είναι ικανή να επιταχύνει το πλάσμα σε μια τέτοια μεγάλη ταχύτητα. Παραμελώντας την εξασθένηση (η οποία δεν είναι τόσο μεγάλη) το ρεύμα διαφυγής από τη στιγμή της βλάβης ποικίλλει ημιτονοειδή $I = I_{\max} \sin \omega t$, όπου $\omega = 2\pi v$ και $I_{\max} = V(C/L)^{1/2} = V C \omega$ (L είναι η αυτοεπαγωγή της διαμόρφωσης που ισούται με 0.1mh). Το μέγιστο ρεύμα $I_{\max} = 115.000 \text{amp} = 1.15 \cdot 10^5 c / 10$ σε esu μονάδες. Το ρεύμα I που ρέει μέσω της επιστροφής του μολύβδου, προκαλεί ένα μαγνητικό πεδίο $H = 2I/cr$, με r την απόσταση από τον μόλυβδο. Η ακτίνα του σωλήνα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως η μέση απόσταση μεταξύ του μολύβδου και του πλάσματος. Το μαγνητικό πεδίο δρα στο πλάσμα ως έμβολο ασκώντας πίεση $H^2/8\pi \approx \rho u^2$, όπου ρ είναι η πυκνότητα : ως εκ τούτου $u = H/(8\pi\rho)^{1/2} = I/cr(2\pi\rho)^{1/2}$. Το μέσο ρεύμα λαμβάνεται ως $I = (I^2)^{1/2} = I_{\max}/\sqrt{2}$. Αντικαθιστώντας $r = 1,5$ εκατοστά, $\rho = 0,74 \cdot 10^{-7} \text{g/cm}^3$ (η πυκνότητα από το δευτέριο σε μία πίεση $p_0 = 0.7 \text{mm Hg}$ και σε θερμοκρασία δωματίου) και το ρεύμα μέσα στην εξίσωση για την ταχύτητα, παίρνουμε $u = 80 \text{χλμ/δευτ}$. Το μαγνητικό έμβολο (ή πιστόνι), ωστόσο, θα πρέπει να επιταχύνει το πλάσμα σε μια ταχύτητα που να είναι της τάξεως που να μπορεί να παρατηρηθεί πειραματικά ($D_{\max} \approx 90 \text{χλμ/δευτ}$). Σημειώνουμε ότι ο χρόνος κατά τον οποίο το μαγνητικό πιστόνι δρα είναι της τάξεως του $t \approx r/u \approx 1.9 \cdot 10^{-7} \text{δευτ}$. που είναι λιγότερο από το ένα τέταρτο της περιόδου απαλλαγής $T/4 \approx 1/4v = 3.6 \cdot 10^{-7} \text{δευτ}$. Ολόκληρη η διαδικασία της επιτάχυνσης του πλάσματος λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του πρώτου τετάρτου της περιόδου απαλλαγής, πριν το ρεύμα αυξηθεί στη μεγαλύτερή του τιμή. Στους υπολογισμούς μας, απορρίψαμε την επιτάχυνση που προκλήθηκε από την καθαρή θερμική διαστολή του πλάσματος που θερμαίνεται από το ρεύμα απαλλαγής. Οι

εκτιμήσεις δείχνουν ότι ο κύριος παράγοντας που προκαλεί την επιτάχυνση του πλάσματος είναι η μαγνητική και όχι η θερμική πίεση. Προκειμένου να αυξηθεί η μαγνητική πίεση που ενεργεί στο πλάσμα, ένα πρόσθετο εξωτερικό πεδίο (~15,000 oersteds) εφαρμόστηκε σε κάποια πειράματα. Το εξωτερικό πεδίο είχε την ίδια κατεύθυνση με το μαγνητικό πεδίο της επιστροφής του ρεύματος, η οποία με $I = I_{\max}/\sqrt{2} = 80,000 \text{ amp}$ και $r = 1.5$ εκατοστά ήταν σχεδόν ίση με 11,000 oersteds. Στον KolbΤα-σωλήνα είναι πολύ σημαντικό να αποκτηθεί ένας μεγάλος ρυθμός αύξησης του τρέχοντος ρεύματος και ένα μεγάλο ύψος του ρεύματος (υψηλής συχνότητας απαλλαγής) και είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν ειδικές τεχνικές για τη μείωση της αυτό-επαγωγής του κυκλώματος στο ελάχιστο†.

**Η θερμοκρασία αυτή υπολογίζεται από την ταχύτητα κρούσης χρησιμοποιώντας την εξίσωση Hugoniot λαμβάνοντας υπόψη τις επιπτώσεις διάσπασης και ιονισμού, αλλά παραβλέποντας τη ροή της ακτινοβολίας από μπροστά (ή από το μέτωπο): αυτή η ροή είναι μικρή λόγω της διαφάνειας του φυσικού αερίου.*

† Επισημαίνουμε ότι στην [8] περιγράφεται η παραγωγή πολλών ισχυρών κρουστικών κυμάτων σε έναν T-σωλήνα γεμάτο με υδρογόνο ή ήλιο, με μετρήσεις της έντασης των διαφορετικών φασματικών γραμμών στο θερμαινόμενο πλάσμα.

Η αρχή του « μαγνητικού εμβόλου» χρησιμοποιείται επίσης και σε άλλο σωλήνα κρούσης, που αναπτύχθηκε από τον Kholev και Poltavchenko [9] και φαίνεται σχηματικά στο Σχ.4.5. Το ρεύμα απαλλαγής ρέει ακτινωτά μεταξύ των ηλεκτροδίων, ένα από τα οποία είναι μία ράβδος που τοποθετείται κατά μήκος του άξονα του σωλήνα και από την άλλη ένας κύλινδρος κοντά στην επιφάνεια του σωλήνα. Η ακτινική απαλλαγή του ρεύματος αλληλεπιδρά με το μαγνητικό πεδίο ομόκεντρα επαγόμενη από την ροή του ρεύματος στο κεντρικό ηλεκτρόδιο.

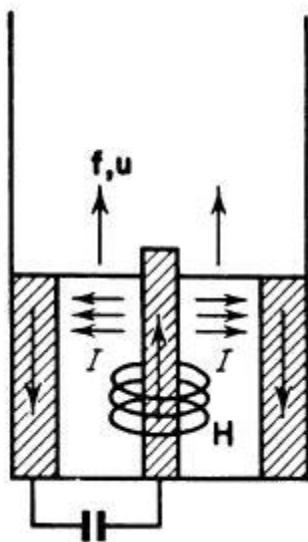


Fig. 4.5. Sketch of the Kholev and Poltavchenko shock tube. The electrodes are cross-hatched.

Η δύναμη ponderomotive δρα κατά μήκος του άξονα του σωλήνα και επιταχύνει το πλάσμα προς αυτήν την κατεύθυνση. Ένα κρουστικό κύμα διαδίδεται στο σωλήνα. Ένα χαρακτηριστικό αυτής της διαδικασίας είναι η εκδίωξη του πλάσματος από την περιοχή μεταξύ των ηλεκτροδίων και ο διαχωρισμός του από το « κάτω μέρος» του σωλήνα με τη δράση του μαγνητικού πεδίου, που στην προκειμένη περίπτωση λειτουργεί σαν ένα έμβολο.

Τα πειράματα του Kholev και Poltavchenko διεξήχθησαν με αέρα. Η ισχυρότερη κρούση είχε έναν αριθμό Mach $M \approx 250$, $D \approx 80$ χλμ./δευτ, και $T_1 \approx 130,000^\circ\text{K}$: είχε ληφθεί με $C = 2400 \mu\text{f}$, $V = 5 \text{ kV}$, και $I \approx 560,000 \text{ amp}$ (οι σωλήνες από πλεξιγκλάς και είχαν διαμέτρους από 2 ως 5 εκατοστά και μήκη ύψους από 50 μέχρι 90 εκατοστά). Η κρούση ήταν ραγδαία εξασθετισμένη, καθώς ταξίδεψε στον σωλήνα. Ασθενώς εξασθετισμένα κρουστικά κύματα με μικρότερα πλάτη ($D < 10$ χλμ./δευτ) ελήφθησαν σε έναν σωλήνα σχεδιασμένο από τους Kholev και Krestnikova [10]. Η αρχή λειτουργίας του σωλήνα κρούσης των Kholev και Poltavchenko είναι στενά συνδεδεμένη με εκείνον του μαγνητικού δακτυλοειδή σωλήνα κρούσης από τον Patrick [11].

Ο Josephson [12] περιέγραψε έναν σωλήνα κρούσης, αναφέροντάς τον ως έναν « κωνικό σωλήνα» που αποτελείται από ένα κωνικό τμήμα ενωμένο με έναν κυλινδρικό σωλήνα (Σχ. 4.6). Το ηλεκτρόδιο κέντρου βρίσκεται στο μικρό άκρο του κωνικού τμήματος. Ένας δακτύλιος στη διασταύρωση του

κυλινδρικού σωλήνα και μεγάλο άκρο του κωνικού τμήματος χρησιμεύει ως δεύτερο ηλεκτρόδιο. Το ρεύμα επιστροφής ρέει μέσω ηλεκτροδίων που τοποθετούνται κατά μήκος του κώνου. Η απαλλαγή αυτή συνοδεύεται από μία μαγνητική συμπίεση του πλάσματος προς τον άξονα, το λεγόμενο «pinch effect» (φαινόμενο τσίμπημα). Η ακτινική σύνθλιψη ξεκινά από το μικρό τέλος, πρώτα και περιλαμβάνει γειτονικά στρώματα αερίου σε διαδοχή.

Τέλος, το καυτό πλάσμα συμπιεσμένο εκτινάσσεται στον κυλινδρικό σωλήνα, όπου δημιουργεί ένα κρουστικό κύμα. Στην [13] αναφέρεται η χρήση του εν λόγω σωλήνα για την επιτάχυνση της πολύς χαμηλής πυκνότητας του αέρα με ταχύτητες της τάξεως των 12χλμ/δευτ ($M=40$, $T_1=12.000^{\circ}K$) και να μελετήσει τα προηγούμενα μοντέλα κώνου της ροής.

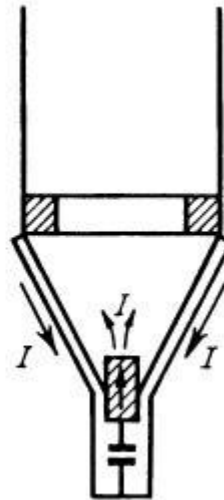


Fig. 4.6. Sketch of a “taper tube”.
The electrodes are cross-hatched.

Επιπρόσθετες λεπτομέρειες στο σχέδιο και στη λειτουργία του ηλεκτρομαγνητικού σωλήνα κρούσης ίσως βρείτε στη συλλογή[14].

§5. Μέθοδοι μέτρησης των διαφόρων ποσοτήτων

Διάφορες μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για την παρακολούθηση των ραγδαίων διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στους σωλήνες κρούσης και

για την μέτρηση των διαφόρων ποσοτήτων , όπως η ταχύτητα κρούσης , πυκνότητα, θερμοκρασία κλπ. Περιγραφές των μεθόδων αυτών και συζήτηση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν μπορούν να βρεθούν σε μια μάλλον εκτεταμένη βιβλιογραφία. Κάποιος μπορεί, ωστόσο, να εξοικειωθεί με πολλά από τα προβλήματα μέσα από τα άρθρα ανασκόπησης [1,2] και τα βιβλία [3,4, 18, 19], τα οποία περιέχουν πολλές αναφορές στα πρωτότυπα άρθρα στα περιοδικά.

Δεν θα εξετάσουμε τις πειραματικές μεθόδους με κάθε λεπτομέρεια, αλλά θα δώσουμε μία σύντομη λίστα με τις πιο σημαντικές . Η παρουσίασή μας θα ακολουθήσει την ταξινόμηση των μεθόδων που δίνονται στο [2].

(1) Υψηλής ταχύτητας φωτογραφία. Η διαδικασία δυναμικής αερίου μπορεί να φωτογραφηθεί, χρησιμοποιώντας είτε τη φωτεινότητα που προκύπτει από την θέρμανση του φυσικού αερίου σε πολύ υψηλή θερμοκρασία ή το φωτισμό από μία εξωτερική πηγή. Οι κάμερες για την κινηματογράφηση υψηλής ταχύτητας διαδικασιών με τη χάραξη (ή διαμόρφωση) ταχυτήτων ως και ένα εκατομμύριο καρέ ανά δευτερόλεπτο έχουν αναπτυχθεί *. Μια άλλη ευρέως εφαρμοσμένη φωτογραφική μέθοδος χρησιμοποιεί μια περιστρεφόμενη κάμερα –καθρέφτη . Ο καθρέφτης αντανακλά μια συνεχή πηγή φωτός που περνάει πάνω από την ταινία και περιστρέφεται σε τέτοιο βαθμό, ώστε το κινούμενο φωτεινό αντικείμενο (όπως μία κρούση μπροστά) περιγράφει μια συνεχή κεκλιμένη γραμμή στην ταινία. Από την κλίση της γραμμής αυτής, μπορεί να καθοριστεί η ταχύτητα του αντικειμένου.

**Αναφορές στα έργα των Σοβιετικών επιστημόνων και σχεδιαστών που έχουν αναπτύξει μοναδικές κάμερες υψηλών ταχυτήτων, θα βρείτε στο Κεφάλαιο XI.*

