

Abb. 10. Einfluß einer GALILEI-Transformation auf die Form der Lösung. Es wurden die gleichen Anfangsbedingungen, jedoch mit verschiedenen v_s gerechnet. Für $t \leq 30$ ist der Verlauf der Amplituden praktisch derselbe. Für spätere Zeiten entsteht eine in der Abbildung gezeigte Phasendifferenz. Der Fall $v_s=2$ ist ausgezogen, $v_s=0$ ist gestrichelt gezeichnet.

Zeit ist der relative Unterschied der Feldstärken ca. 8%, was nur durch die Phasenverschiebung hervorgerufen wird. Ein Blick auf die Anfangsbedingungen lehrt, daß $F_0(w, 0)$ für $v_s=2$ im Mittel stärker gekrümmmt ist als für $v_s=0$. Es ist deshalb anzunehmen, daß im ersten Fall bei der Berechnung des dritten Terms in (34) für $K \neq 0$ etwas größere Fehler entstehen als im letzteren Fall. So erscheint es plausibel, daß ΔE_{tot} für $v_s=2$ etwas größer ausfällt, was auch tatsächlich der Fall ist.

Herrn Prof. Dr. A. SCHLÜTER schulde ich Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und für fördernd-kritische Diskussionen. Herrn Dr. D. PFIRSCH danke ich für zahlreiche klärende Gespräche. — Frau BANIK bin ich für das Anfertigen der zahlreichen Zeichnungen, Fräulein STEIGER für das Schreiben des Manuskriptes sehr verbunden.

Stationäre Strömungen chemisch reagierender Gase und Plasmen*

Von W. GEIGER **

Aus dem Institut für Hochtemperaturforschung an der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforschg. 18 a, 1315—1331 [1963]; eingegangen am 27. Februar 1963)

Zweck der vorgelegten Untersuchungen ist es, die Besonderheiten zu diskutieren, die bei der Strömung reagierender Gase und Plasmen auftreten. Dabei interessiert besonders der Einfluß chemischer Reaktionen auf die Strömungsstabilität und auf Übergänge bei Verdichtungsstößen. Die stationäre Strömung reagierender Gase und Plasmen hat charakteristische Eigenschaften, welche sich bei teilionisiertem bzw. teildissoziiertem Wasserstoff in besonders einfacher Weise aufzeigen lassen. Zur Beschreibung der Erscheinungen werden zwei verschiedene MACH-Zahlen eingeführt, die von den Schallgeschwindigkeiten für hohe und tiefe Frequenzen abgeleitet sind und wechselweise verwendet werden. Durch die beiden Schallgeschwindigkeiten und eine weitere charakteristische Geschwindigkeit wird der gesamte MACH-Zahlbereich in einzelne Gebiete unterteilt, die sich besonders durch das Verhalten der Strömung gegenüber kleinen Störungen unterscheiden.

Die theoretische Untersuchung hat gezeigt, daß im Bereich mittlerer MACH-Zahlen der Stoßübergang aufgeteilt werden kann in einen Hauptstoß, bei welchem der Einfluß der Reaktionen im wesentlichen vernachlässigbar ist, und eine Relaxationszone hinter dem Hauptstoß, was auch experimentell bekannt ist. Im Bereich kleiner MACH-Zahlen, nach unten begrenzt durch die MACH-Zahl 1 für relaxationsfreie Gleichgewichtseinstellung, nach oben begrenzt durch die MACH-Zahl 1 bei eingefrorem Gleichgewicht, ist als Besonderheit ein Stoßübergang möglich, der im wesentlichen allein durch den Dissipationsmechanismus der chemischen Reaktion bestimmt wird. Bei sehr großen MACH-Zahlen können Hauptstoß und Relaxationsgebiet nicht mehr als getrennte Zonen eingeführt werden. Hier laufen die dissipativen Mechanismen gleichzeitig ab und die Gleichgewichtseinstellung der Reaktion erfolgt außerordentlich schnell. Typische Fälle werden numerisch durchgerechnet.

Die Stabilität von schallnaher und Überschallströmung wird untersucht. Der Beitrag der Reaktion zur Entropieproduktion im Stoßübergang wird abgeleitet und ihre Auswirkung auf die Dicke des Verdichtungsstoßes diskutiert.

In aerodynamischen Problemen kann bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten die Reibung zwischen Gas und umströmtem Körper zu so hohen Tempera-

turen führen, daß chemische Reaktionen im Gas stattfinden, die den Strömungsverlauf in unübersichtlicher Weise beeinflussen. Ähnliche Erscheinungen tre-

* Als Dissertation genehmigt von der Technischen Hochschule Stuttgart.

** Wissenschaftl. Assistent am Recheninstitut der Technischen Hochschule Stuttgart.



ten bei der Strömung heißer Gase und Plasmen in Düsen auf. Einen wichtigen Strömungstyp stellen dabei Stoßwellen dar, die in dem Temperaturgebiet, in dem Reaktionen stattfinden, auch zur Ermittlung von Daten der Kinetik chemischer Prozesse und zur Aufheizung von Gasen und Plasmen herangezogen werden können. Im Falle elektrisch leitender Gase, den Plasmen, können große Strömungsgeschwindigkeiten durch magnetische Beschleunigung erzielt werden. Es läßt sich auf diese Weise eine magnetisch getriebene Stoßwelle erzeugen. Magnetisch getriebene Stoßwellen zeichnen sich durch eine besonders starke Verdichtung aus. Man erreicht höhere MACH-Zahlen, als dies mit den üblichen mechanischen Möglichkeiten zu erzielen wäre. Legt man zusätzlich ein äußeres Magnetfeld an das Plasma, so bilden sich sogenannte hydromagnetische Stoßwellen aus. Bei den Bemühungen um die thermonukleare Fusion werden vielfach solche magnetisch getriebene Stoßwellen zur Aufheizung von Plasmen verwendet. Dabei ist jedoch die Vorheizung des Plasmas oft noch recht unvollständig, d. h. in solchen Fällen läuft die Stoßwelle in ein teilionisiertes Plasma hinein. Für das Studium des Verhaltens von Plasmen, insbesondere bei der Aufheizung, ist deshalb der Einfluß chemischer Reaktionen, d. h. in diesem Falle ionisierender Reaktionen im teilionisierten Plasma, von außerordentlichem Interesse, vor allem ihr Einfluß auf den Strömungsverlauf und auf das Kompressionsverhältnis beim Durchgang einer Stoßwelle.

Die vorliegende Arbeit möchte auf charakteristische Eigenschaften der Gas- und Plasmaströmungen mit endothermen chemischen Reaktionen hinweisen. Behandelt werden stationäre Strömungen von Wasserstoff in einem größeren Temperaturbereich, wobei besonders auf Verdichtungsstöße eingegangen wird. Bei der Strömung von Wasserstoff werden die Erscheinungen wegen der geringen Zahl von Reaktionen besonders durchsichtig, doch lassen sich die abgeleiteten Beziehungen für komplizierter gebaute Moleküle und Atome verallgemeinern.

In Abschn. A werden die Grundgleichungen für die Strömung von teilionisiertem bzw. teildissoziiertem Wasserstoff im eindimensionalen Fall aufgestellt. Bei vielen aerodynamischen Problemen bedeutet die eindimensionale Behandlung zwar eine starke Einschränkung, doch wird zumindest das qualitative

Verhalten richtig wiedergegeben. Von den Grundgleichungen ausgehend wird in Abschn. B untersucht, wie sich die Strömung im Reaktionsgleichgewicht gegenüber kleinen Störungen verhält. Es lassen sich so die Stabilitätsverhältnisse klären und charakteristische Eigenschaften für bestimmte Geschwindigkeitsbereiche aufzeigen. In Abschn. C wird die Struktur von Stoßwellen in reagierenden Medien behandelt. Mit Hilfe der in Abschn. B erzielten Ergebnisse lassen sich zusätzlich zu den z. B. von GREENE und TÖNNIES¹ sowie BOND² genannten Strukturen noch weitere angeben und allgemeine Gesetzmäßigkeiten feststellen.

A. Grundgleichungen

1. Allgemeines Gleichungssystem

Die in Gasen und Plasmen hoher Temperatur ablaufenden chemischen Reaktionen sind bei Wasserstoff wegen dessen einfacher Atomstruktur besonders leicht überschaubar. In einem größeren Temperaturbereich ($1000 - 25\,000\text{ }^{\circ}\text{K}$) sind Dissoziation und Ionisierung mit den zugehörigen Rekombinationsprozessen die wesentlichen chemischen Reaktionen. Die Zahl der gleichzeitig ablaufenden Prozesse ist unter vereinfachenden Annahmen klein, insbesondere finden Dissoziation und Ionisierung in getrennten Temperaturbereichen statt. Besonders eingehend werden die Verhältnisse im volldissozierten, teilionisierten Zustand betrachtet, zu dem nach ELWERT³ analytische Ausdrücke für die Reaktionsgeschwindigkeiten vorliegen. Die Resultate lassen sich aber für Anregungs-, Dissoziations- und Ionisierungsprozesse in Gasen und Plasmen mit komplizierter gebauten Molekülen bzw. Atomen verallgemeinern.

Bei Temperaturen über $6000\text{ }^{\circ}\text{K}$ kann Wasserstoff für nicht zu hohe Drucke praktisch als volldissoziert betrachtet werden. Für $T = 6000\text{ }^{\circ}\text{K}$ beträgt der Dissoziationsgrad selbst bei einem Druck von 10 atm immer noch 0,98, bei 100 atm allerdings nur noch 0,8. Der Ionisierungsgrad ist nur zwischen 10 000 und $25\,000\text{ }^{\circ}\text{K}$ wesentlich von 0 bzw. 1 verschieden. Bei einem Druck von 10 atm beträgt der Ionisierungsgrad 0,4% für $10\,000\text{ }^{\circ}\text{K}$, 0,005% für $8000\text{ }^{\circ}\text{K}$. Im folgenden sei angenommen, daß oberhalb $6000\text{ }^{\circ}\text{K}$ nur die Ionisierung, unterhalb nur die Dissoziation eine Rolle spielt. Im eindimensio-

¹ E. F. GREENE u. J. P. TOENNIES, Chemische Reaktionen in Stoßwellen, Steinkopff; Darmstadt 1959.

² J. W. BOND, Phys. Rev. **105**, 1683 [1957].

³ G. ELWERT, Z. Naturforschg. **7a**, 432 [1952].

nalen, stationären Fall (Strömung in x -Richtung) lautet das Gleichungssystem nach der Kontinuums-theorie (siehe z. B. GREENE und TÖNNIES¹⁾ für $T > 6000^{\circ}\text{K}$:

Kontinuitätsgleichung:

$$\varrho v = \varrho_0 v_0, \quad (1)$$

Bewegungsgleichung:

$$\varrho v^2 + p + q = \varrho_0 v_0^2 + p_0, \quad (2)$$

Energiegleichung:

$$\frac{v^2}{2} + h + \frac{q}{\varrho} = \frac{v_0^2}{2} + h_0, \quad (3)$$

Zustandsgleichung:

$$\frac{p}{\varrho} = (1 + \alpha) R T, \quad (4)$$

Reaktionsgleichung:

$$\frac{d\alpha}{dx} = F_1(\alpha, \varrho, T). \quad (5)$$

Dazu treten die Gleichungen für die spezifische Enthalpie

$$h = \frac{\chi}{\chi - 1} \cdot \frac{p}{\varrho} + \frac{\chi}{m_H} \cdot \alpha \quad (6)$$

und den Beitrag der inneren Reibung

$$q = \frac{4}{3} \eta \cdot (dv/dx). \quad (7)$$

In den Gleichungen ist v die Strömungsgeschwindigkeit, ϱ die Massendichte, p der hydrostatische Druck, η die Scherviskosität, R die individuelle Gaskonstante für atomaren Wasserstoff ($= R_0/1,008$), T die absolute Temperatur, χ und m_H die Ionisierungsenergie bzw. Masse des Wasserstoffatoms und α der Ionisierungsgrad, definiert durch

$$\alpha = n_i/\bar{n}$$

($\bar{n} = n_i + n_H$, wo n_i und n_H die Anzahldichte der Ionen bzw. Atome ist). $\chi = c_p/c_v$ ist das Verhältnis der spezifischen Wärmen. Der Index „0“ auf der rechten Seite der Gleichungen kennzeichnet den Zustand im thermodynamischen Gleichgewicht ($q = 0$, $F_1 = 0$).

In Gl. (7) ist die Volumviskosität in der Weise berücksichtigt, daß der Ansatz für einatomige Gase gültig ist. Bei mehratomigen Gasen mit inneren Freiheitsgraden ergeben sich zusätzliche Beiträge zur Volumviskosität, die durch eine Abänderung von Gl. (7) zu berücksichtigen wären. Davon soll jedoch bei den hier behandelten Vorgängen abgesehen werden, weil die innere Reibung nur in einem eng be-

grenzten Gebiet eine Rolle spielt und der Strömungsverlauf gerade in diesem Gebiet weniger interessiert (s. u.).

Für Temperaturen unter 6000°K findet Anregung innerer Freiheitsgrade und Dissoziation statt. Die Gln. (4) bis (6) sind hier zu ersetzen durch

$$p/\varrho = \frac{1}{2}(1 + \beta) R T, \quad (4')$$

$$d\beta/dx = F_2(\beta, f_i, \varrho, T), \quad (5 \text{ a})$$

$$df_i/dx = F_3(\beta, f_i, \varrho, T), \quad (5 \text{ b})$$

$$h = \frac{5+f_i+\beta(5-f_i)}{2(1+\beta)} \cdot \frac{p}{\varrho} + \frac{\beta}{2} \cdot \frac{D}{m_H}. \quad (6')$$

In Gl. (6') ist für Atome, Ionen und Elektronen bereits $\chi = 5/3$ eingesetzt. β ist der Dissoziationsgrad, $\beta = n_H/(n_H + n_M)$ (n_M Anzahldichte der Wasserstoffmoleküle), D die Dissoziationsenergie je Molekül und f_i die mittlere Zahl der inneren Freiheitsgrade je Molekül infolge Anregung von Rotation und Schwingung, definiert durch

$$\frac{1}{2}f_i k T = u_{\text{rot}} + u_{\text{osc}}$$

(u_{rot} und u_{osc} mittlere Rotations- und Schwingungsenergie pro Molekül). Von Zimmertemperatur bis 6000°K (vollständige Dissoziation) variiert f_i von 1,93 bis 3,85, das zugehörige $\chi = (5 + f_i)/(3 + f_i)$ von 1,41 bis 1,29.

Spielen sich die Strömungsvorgänge in einem Ionisierung und Dissoziation umfassenden Temperaturbereich ab, so gilt das erweiterte System der Gln. (1) bis (3), (5), (5 a), (7) und

$$p/\varrho = \frac{1}{2}(1 + \beta + 2\alpha\beta) R T, \quad (4'')$$

$$h = \frac{5+f_i+\beta(5-f_i)+10\alpha\beta}{2(1+\beta+2\alpha\beta)} \cdot \frac{p}{\varrho} + \frac{\beta D}{2m_H} + \alpha\beta\frac{\chi}{m_H}. \quad (6'')$$

Die Gln. (1) bis (6'') entstammen einer Einflüssigkeitstheorie. Es ist angenommen, daß die Komponenten (Atome, Ionen usw.) sich wie ideale Gase verhalten, daß ihre mittleren Geschwindigkeiten einzeln gleich der Strömungsgeschwindigkeit sind (was Quasineutralität bedingt), und daß alle Komponenten gleiche Temperatur haben. Ferner wird lokales thermisches Gleichgewicht vorausgesetzt (für die Bedingungen s. MEIXNER⁴⁾). Das ist bei genügend hohen Temperaturen, nicht zu kleinen Teilchendichten und bei Abwesenheit äußerer Felder sicher erfüllt, solange die Gradienten der Strömung nicht zu groß sind.

⁴ J. MEIXNER, Z. Phys. Chem. (B) 53, 235 [1943].

Bei Verdichtungsstößen ist zwischen zwei kinetischen Vorgängen mit stark verschiedener Dauer zu unterscheiden. Die Gleichgewichtseinstellung der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade ist sehr schnell gegenüber der Schwingungsrelaxation und chemischen Reaktionen. Die oben genannten Voraussetzungen werden in der engen Zone, in der Translation und Rotation ins Gleichgewicht kommen, nicht erfüllt sein, so daß man dort nur ungenaue Ergebnisse erhält, die allerdings qualitativ richtig sind, vgl. COURANT und FRIEDRICH⁵ sowie GREENE und TÖNNIES¹ (S. 56). Die Struktur dieser nur wenige freie Weglängen breiten Zone ist aber für die hier behandelten, relativ ausgedehnten Strömungsverläufe mit chemischen Reaktionen weniger von Interesse. Innere Reibung und Wärmeleitung sind außerhalb der Zone vernachlässigbar. Die innere Reibung wurde vor allem aus mathematischen Gründen in die Gleichungen eingeschlossen (s. Abschn. B 2).

2. Behandelte Reaktionen

Stationäre eindimensionale Strömungen mit chemischen Reaktionen in einem unendlich ausgedehnten Medium bilden im nichttrivialen Falle den Übergang zwischen zwei Gleichgewichtszuständen. In Sonderfällen sind diese Zustände im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht, welches durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben wird. Im allgemeinen Fall kann man jedoch nur das Bestehen eines Reaktionsgleichgewichts (im folgenden mit RG bezeichnet) annehmen. Dieses ist dadurch gekennzeichnet, daß die Zahl der hin- und rücklaufenden Elementarreaktionen für einen bestimmten Reaktionstyp gleich groß ist, dagegen brauchen die durch die Reaktionen erzeugten Besetzungen nicht dem Massenwirkungsgesetz zu entsprechen. Die das RG beschreibende Gleichung erhält man durch Nullsetzen der rechten Seite der Reaktionsgleichung. Zur Aufstellung der Reaktionsgleichung für das Übergangsgebiet ist die Kenntnis der Elementarprozesse erforderlich.

Im Gebiet $T > 6000^{\circ}\text{K}$ sind Ionisation durch Elektronenstoß, Dreierstoßrekombination und Photorekombination die wesentlichen Prozesse. Die Berechnung der Reaktionsraten nach ELWERT ergibt (vgl. Abb. 1), daß die Photorekombination im allgemeinen nicht vernachlässigt werden darf, beson-

ders nicht bei kleinen α . Die Besetzung angeregter Atomzustände, ebenso die Photoionisation, ist vernachlässigbar, die Rekombination in angeregte Zustände wird berücksichtigt.

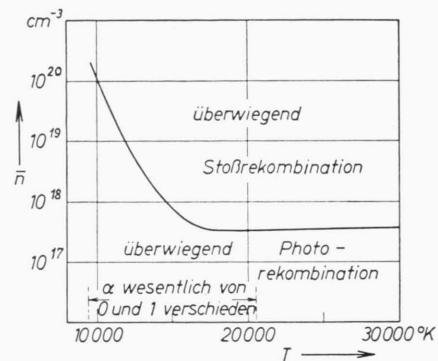


Abb. 1. Bereiche der Stoßrekombination und Photorekombination in Abhängigkeit von Dichte und Temperatur.

In Gl. (5) gilt dann explizit:

$$F_1(\alpha, \varrho, T) = \frac{1}{\varrho v} [6,15 \cdot 10^{13} \cdot \alpha(1-\alpha) \varrho^2 \sqrt{T} e^{-z/kT}] - 7,6 \cdot 10^{21} \frac{\alpha^3 \varrho^3}{T} - 2,56 \cdot 10^{13} \frac{\alpha^2 \varrho^2}{\sqrt{T}}. \quad (8)$$

Die Terme rechts stellen die Produktion bzw. Neutralisation der Ionen durch Stoßionisation, Dreierstoßrekombination und Photorekombination dar. Die Gleichung für das RG lautet in diesem Fall

$$6,15 \cdot 10^{13} \alpha(1-\alpha) \varrho^2 T^{3/2} e^{-z/kT} - 7,6 \cdot 10^{21} \alpha^3 \varrho^3 - 2,56 \cdot 10^{13} \alpha^2 \varrho^2 T^{1/2} = 0. \quad (8 \text{ a})$$

Für verschwindende Photorekombination (3. Term) entspricht Gl. (8 a) der SAHA-Gleichung.

Die Photorekombination müßte wegen der Rekombinationsstrahlung auch im Energiesatz (3) berücksichtigt werden. Es läßt sich aber zeigen, daß während der betrachteten Zeiten die abgestrahlte Energie ($\sim n^2$) gegenüber der Gesamtenergie ($\sim n$) bei Teilchendichten unter 10^{18} cm^{-3} vernachlässigbar und damit eine stationäre Behandlung vertretbar ist, s. Abschn. C 3. Die frei-frei-Strahlung ist bei Wasserstoff erst oberhalb von $3 \cdot 10^5^{\circ}\text{K}$ größer als die Rekombinationsstrahlung. Die meisten Beispiele wurden für den Bereich $\bar{n} = 10^{17}$ bis 10^{18} cm^{-3} gerechnet, wo die wesentliche Änderung der makroskopischen Variablen auf Strecken erfolgt, die geeignete Dimensionen für die Beobachtung haben.

Die Reaktionsgleichungen im Temperaturbereich $T < 6000^{\circ}\text{K}$ sind komplizierter als Gl. (8). Sie werden hier nicht explizit behandelt, doch sind auch für diesen Bereich einige quantitative Aussagen möglich.

⁵ R. COURANT u. K. O. FRIEDRICH, Supersonic Flow and Shock Waves, Interscience Publishers, New York 1948, S. 135.

B. Strömungsverhalten bei Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht

1. Schallgeschwindigkeiten im teilionisierten Gas

Wichtige Parameter der Strömung sind die Schallgeschwindigkeiten a_f und a_e , die sich ergeben, wenn die chemischen Reaktionen und inneren Freiheitsgrade eingefroren sind, bzw. sich relaxationsfrei ins Gleichgewicht einstellen⁶. a_f und a_e haben also die Bedeutung von Schallgeschwindigkeiten für sehr hohe bzw. sehr tiefe Frequenzen.

Für ein teilionisiertes Wasserstoffplasma ($\chi = 5/3$) gilt

$$a_f^2 = \frac{5}{3} p/\varrho \quad (9)$$

und

$$a_e^2 = (dp/d\varrho)_{ad}. \quad (10)$$

Die Differentiation von (8 a) liefert

$$\left[\frac{1-2\alpha}{\alpha(1-\alpha)} d\alpha + 2 \frac{d\varrho}{\varrho} + \left(\frac{3}{2} + \frac{\chi}{kT} \right) \cdot \frac{dT}{T} \right] \cdot X - \left(3 \frac{d\alpha}{\alpha} + 3 \frac{d\varrho}{\varrho} \right) \cdot Y - \left(2 \frac{d\alpha}{\alpha} + 2 \frac{d\varrho}{\varrho} + \frac{1}{2} \frac{dT}{T} \right) \cdot Z = 0. \quad (14)$$

X, Y, Z sind die 3 Terme der Stoßionisation, Stoß- und Photorekombination in Gl. (8 a). Unter Benützung von

$$X - Y - Z = 0 \quad \text{und mit der Abkürzung} \quad \gamma = Y/X$$

folgt als differenzierte Form der Gleichung für das RG

$$\left(\frac{1}{1-\alpha} + \gamma \right) \cdot \frac{d\alpha}{\alpha} + \gamma \cdot \frac{d\varrho}{\varrho} - \left[\left(\frac{3}{2} + \frac{\chi}{kT} \right) - \frac{1-\gamma}{2} \right] \cdot \frac{dT}{T} = 0. \quad (14 a)$$

γ ist das Verhältnis der Zahl der Stoßrekombinationen und der Zahl der Stoßionisationen im Gleichgewicht ($0 \leq \gamma \leq 1$). Eliminiert man aus (13), (14 a) und der differenzierten Gl. (4) die Differentiale $d\alpha$ und dT , so folgt

$$a_e^2 = (dp/d\varrho)_{ad} = \frac{5+\alpha(1-\alpha) \cdot \left[\left(\frac{5}{2} + \frac{\chi}{kT} \right)^2 - \frac{1-\gamma}{2} \cdot \left(\frac{15}{2} + \frac{5}{\alpha} - 3 \frac{\chi}{kT} \right) \right]}{3+\alpha(1-\alpha) \cdot \left[\frac{3}{2} + \left(\frac{3}{2} + \frac{\chi}{kT} \right)^2 - \frac{1-\gamma}{2} \cdot \left(\frac{9}{2} + \frac{3}{\alpha} + \frac{\chi}{kT} \right) \right]} \cdot \frac{p}{\varrho}. \quad (15)$$

Für $\alpha \rightarrow 0$ oder 1 geht $a_e \rightarrow a_f$, im Zwischengebiet ist $a_e < a_f$. Für $0,1 < \alpha < 0,9$ (das entspricht einem Temperaturbereich von etwa $13\,000 - 20\,000\text{ K}$) hängt a_e wenig von α ab. Hier gilt angenehmt

$$a_e = 0,85 a_f, \quad M_f = 0,85 M_e. \quad (15 a)$$

Für $\gamma = 1$ (SAHA-Gleichgewicht) ergibt sich in Übereinstimmung mit PETERS⁷

$$a_e^2 = \frac{5+\alpha(1-\alpha) \cdot \left(\frac{5}{2} + \frac{\chi}{kT} \right)^2}{3+\alpha(1-\alpha) \cdot \left[\frac{3}{2} + \left(\frac{3}{2} + \frac{\chi}{kT} \right)^2 \right]} \cdot \frac{p}{\varrho}. \quad (16)$$

⁶ Die Indizes f („frozen“) und e („equilibrium“) wurden in Anlehnung an die übliche amerikanische Bezeichnungsweise gewählt, weil eine entsprechende deutsche bisher fehlt.

Für das Folgende ist es zweckmäßig, dazu die Machzahlen M_f und M_e gemäß

$$M = v/a \quad (11)$$

einzuführen. $(dp/d\varrho)_{ad}$ wird aus der differenzierten Gleichung für das RG (8 a) und der Zustandsgleichung (4) zusammen mit der Gleichung für adiabatische Zustandsänderungen ermittelt. Letztere lautet

$$du + p d\tau = 0, \quad (12)$$

wo u die spezifische innere Energie und τ das spezifische Volumen bedeuten. Mit

$$u = \frac{3}{2}(1+\alpha) R T + (\chi/m_H) \alpha$$

erhält man

$$\frac{3}{2} \frac{dT}{T} + \left(\frac{3}{2} + \frac{\chi}{kT} \right) \cdot \frac{d\alpha}{1+\alpha} - \frac{d\varrho}{\varrho} = 0. \quad (13)$$

Für den Fall $\gamma < 1$ gibt Gl. (16) zu große Werte für a_e , die Abweichung ist aber klein ($\leq 4\%$). Ein weiterer Fehler, besonders groß bei kleinen α , entsteht, wenn man in Gl. (15) oder (16) für α den Wert aus der SAHA-Gleichung statt des kleineren Werts aus dem allgemeineren RG unter Einschluß der Photorekombination setzt.

Wird ein Magnetfeld B senkrecht zur x -Richtung angelegt, so gilt für die Ausbreitungsgeschwindigkeit a^* niederfrequenter longitudinaler Störungen

⁷ TH. PETERS, Mitt. Forschungsinst. für Physik der Strahlantriebe Nr. 6, Stuttgart 1956.

senkrecht zum Feld in einem teilionisierten Plasma

$$a^{*2} = a_e^2 + A^2. \quad (17)$$

Gl. (17) gilt allerdings wegen der Voraussetzung gleicher Auslenkung für Ionen und Neutralatome nur für relativ großen Ionisierungsgrad.

$$A = B / (4 \pi \mu \varrho)^{1/2}$$

ist die ALFVÉN-Geschwindigkeit.

Bezeichnet $\beta_M = \frac{p}{B^2/8\pi\mu}$ das Verhältnis von Gas- und Magnetdruck, so kann man Gl. (17) für Wasserstoff im Gültigkeitsbereich von Gl. (15 a) auch schreiben als

$$a^{*2} = \left(0,85^2 + \frac{2}{\chi \beta_M}\right) \cdot a_f^2. \quad (17 \text{ a})$$

Für schwache Magnetfelder (β_M groß) ist $a^* < a_f$. Mit wachsendem Magnetfeld wird a^* größer. Es wird bei $\chi = 5/3$

$$a^* = a_f \quad \text{für } \beta_M = 4,3. \quad (18)$$

Bei noch größerem Magnetfeld ($\beta_M < 4,3$) ist $a^* > a_f$.

Für das vollionisierte Plasma ($a_e = a_f$) ist dagegen $a^* > a_f$ für alle β_M .

2. Stabilität der Strömung

Im thermodynamischen Gleichgewicht verschwinden alle Ableitungen. Das stellt mathematisch einen singulären Punkt des Differentialgleichungssystems dar. Die Entwicklung der Lösung um den singulären Punkt liefert Aufschlüsse über die Stabilität der Strömung. Das Verfahren wird am System der Gln. (1) bis (7) durchgeführt.

Die rechten Seiten der Gln. (1) bis (3) seien, wie allgemein üblich, mit m, P, Q bezeichnet. Nach Elimination von ϱ, p, q mittels Gl. (1), (4), (7) gehen die Gln. (2), (3), (5) über in

$$m v + \frac{m}{v} (1 + \alpha) R T - \frac{4}{3} \eta \frac{dv}{dx} = P, \quad (19)$$

$$\frac{v^2}{2} + \frac{5}{2} (1 + \alpha) R T + \frac{\chi}{m_H} \alpha - \frac{4}{3} \eta \frac{v}{m} \frac{dv}{dx} = Q, \quad (20)$$

$$\frac{d\alpha}{dx} = F_1 \left(\alpha, \frac{m}{v}, T \right). \quad (21)$$

Mit Gl. (19) kann T in (20), (21) eliminiert werden, so daß zwei Gleichungen für v und α entstehen. Setzt man in der Umgebung des singulären Punkts

$$v = v_0 + \tilde{v}, \quad \alpha = \alpha_0 + \tilde{\alpha}, \quad T = T_0 + \tilde{T}, \quad (22)$$

so lautet die aus (19), (20), (22) resultierende

Gleichung unter Benutzung der Definition (11):

$$\frac{d\tilde{v}}{dx} = \frac{3}{4\eta} m \left(1 - \frac{1}{M_{f,0}^2}\right) \tilde{v} - \frac{1}{2\eta} \frac{p_0}{1+\alpha_0} \frac{\chi}{kT_0} \tilde{\alpha}. \quad (23)$$

Zur Elimination von T aus (21) wird F_1 zunächst um den singulären Punkt entwickelt. Mit Gl. (8) ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\alpha}}{dx} = & \left(\frac{1-2\alpha_0}{1-\alpha_0} X - 3Y - 2Z \frac{\tilde{\alpha}}{\alpha_0} \right. \\ & \left. + (-2X+3Y+2Z) \right) \frac{\tilde{v}}{v_0} \\ & + \left(\frac{X}{2} + \frac{\chi}{kT_0} X + Y + \frac{Z}{2} \right) \frac{\tilde{T}}{T_0}. \end{aligned} \quad (24)$$

Es muß nun noch \tilde{T}/T_0 als Funktion von $\tilde{\alpha}$ und \tilde{v}/v_0 bestimmt und in (24) eingesetzt werden. Eliminiert man $d\tilde{v}/dx$ in (19) mittels (23), so folgt für \tilde{T}/T_0

$$\frac{\tilde{T}}{T_0} = -\frac{2}{3} \frac{\tilde{v}}{v_0} - \frac{1}{1+\alpha_0} \left(1 + \frac{2}{3} \frac{\chi}{kT_0}\right) \tilde{\alpha}. \quad (25)$$

Nach Einsetzen in (24) folgt

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\alpha}}{dx} = & -\frac{2}{3} \left(\frac{\chi}{kT_0} + 1 - \gamma \right) X \cdot \frac{\tilde{v}}{v_0} \\ & - \frac{1}{1+\alpha_0} \cdot \left[\frac{2}{\alpha_0(1-\alpha_0)} + \frac{5}{2} + 2 \frac{\chi}{kT_0} + \frac{2}{3} \left(\frac{\chi}{kT_0} \right)^2 \right. \\ & \left. - (1-\gamma) \cdot \left(\frac{3}{2} + \frac{1}{\alpha_0} + \frac{1}{3} \frac{\chi}{kT_0} \right) \right] X \tilde{\alpha}. \end{aligned} \quad (26)$$

Die Gln. (23), (26) stellen ein lineares, homogenes System von Differentialgleichungen für $\tilde{\alpha}$ und \tilde{v} dar. Der Lösungsansatz $\tilde{v} \sim e^{\lambda x}$, $\tilde{\alpha} \sim e^{\lambda x}$ liefert eine quadratische Gleichung in λ . Je nach den Vorzeichen der charakteristischen Wurzeln λ_1, λ_2 werden Störungen gedämpft oder aufgeschaukelt. Es ist

$$\lambda_1 > 0, \quad \lambda_2 < 0 \quad (\text{Sattelpunkt}) \quad \text{für } v > a_e,$$

$$\lambda_1 < 0, \quad \lambda_2 < 0 \quad (\text{stabiler Knoten}) \quad \text{für } v < a_e.$$

Es tritt also gerade dann, wenn die Strömungsgeschwindigkeit gleich der adiabatischen Schallgeschwindigkeit [nach Gl. (15)] ist, ein Umschlag des Stabilitätsverhaltens ein. Für $M_e > 1$ ist die Strömung instabil, für $M_e < 1$ stabil.

Zwar kann nach GRAD⁸ aus dem Typ der Singularität nicht ohne weiteres auf die physikalische Stabilität geschlossen werden, doch wird obiges Ergebnis durch die Betrachtungen in Abschnitt C 1 und C 4 bestätigt. Tatsächlich würde die Einführung der Wärmeleitung in Gl. (3) dazu führen, daß die Sta-

⁸ H. GRAD, Commun. Pure Appl. Math. 5, 275 [1952].

bilität des Differentialgleichungssystems nicht mehr der physikalischen Stabilität entspricht, was die Behandlung sehr erschwert.

Für die weitere Behandlung ist es zweckmäßig, das System der Gln. (1) bis (7) in ein System von Differentialgleichungen 1. Ordnung umzuschreiben:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dx} &= F_1(\alpha, \varrho, T), \\ \frac{dp}{dx} &= -(\varkappa - 1) \varrho \frac{\chi}{m_H} \cdot F_1 + \frac{q}{4 \eta/3} \cdot \frac{\varkappa p + (\varkappa - 1) q}{v}, \\ \frac{d\varrho}{dx} &= \frac{q}{4 \eta/3} \cdot \frac{\varrho}{v}, \\ \frac{dv}{dx} &= -\frac{q}{4 \eta/3}, \\ \frac{dT}{dx} &= \frac{1}{1+\alpha} \cdot \left[\frac{1}{R} \frac{q}{4 \eta/3} \frac{\varkappa - 1}{\varrho v} (p + q) \right. \\ &\quad \left. - \left(1 + (\varkappa - 1) \frac{\chi}{kT} \right) F_1 T \right], \\ \frac{dq}{dx} &= (\varkappa - 1) \varrho \frac{\chi}{m_H} \cdot F_1 \\ &\quad - \varrho v \frac{q}{4 \eta/3} \cdot \left[\frac{1}{M_f^2} - 1 + (\varkappa - 1) \frac{q}{\varrho v^2} \right]. \end{aligned} \quad (27)$$

Zur Klärung der Frage, in welchen Fällen die innere Reibung vernachlässigt werden kann, wurde auch die Stabilitätsrechnung mit den Gleichungen ohne in-

nere Reibung durchgeführt. Für $M_f < 1$ ($M_e < 1,18$) sind die Ergebnisse unverändert gegen früher, dagegen findet man für $M_f > 1$ Stabilität. Man wird also annehmen, daß für Strömungen mit $M_f < 1$ die innere Reibung vernachlässigt werden kann. Das geht auch aus der Gleichung für dq/dx im System (27) hervor, wo der zweite Term auf der rechten Seite für $M_f < 1$ exponentiell abklingt, $dq/dx \sim d^2 v / dx^2$ also allein durch den Reaktionsterm bestimmt wird.

Das Gleichungssystem (27) geht bei Vernachlässigung innerer Reibung über in:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dx} &= F_1(\alpha, \varrho, T), \\ \frac{dp}{dx} &= (\varkappa - 1) \varrho \frac{\chi}{m_H} \frac{M_f^2}{1-M_f^2} \cdot F_1, \\ \frac{d\varrho}{dx} &= (\varkappa - 1) \frac{\varrho}{v^2} \frac{\chi}{m_H} \frac{M_f^2}{1-M_f^2} \cdot F_1, \\ \frac{dv}{dx} &= -(\varkappa - 1) \frac{1}{v} \frac{\chi}{m_H} \frac{M_f^2}{1-M_f^2} \cdot F_1, \\ \frac{dT}{dx} &= \frac{1}{1+\alpha} \left[(\varkappa - 1) \frac{\chi}{kT} \frac{M_f^2 - 1/\varkappa}{1-M_f^2} - 1 \right] T \cdot F_1. \end{aligned} \quad (28)$$

Für die weitere Diskussion sei vom entsprechenden Gleichungssystem für teildissozierte Strömungen die Gleichung für dT/dx angegeben:

$$\frac{dT}{dx} = 2 \cdot \frac{1 - [1 - (\varkappa M_f^2)^{-1}] \cdot \left[\frac{5-f_1}{2} + \frac{1-\beta}{2} \cdot \frac{df_1}{d\beta} + \frac{D}{kT} \right]}{[1 - (\varkappa M_f^2)^{-1}] \cdot [5 + f_1 + \beta(5-f_1)] - 2(1+\beta)} T \cdot F_2. \quad (29)$$

3. Charakteristische Geschwindigkeiten der Strömung

In der Strömung reagierender Gase treten besondere Effekte auf, wenn die Strömungsgeschwindigkeit gleich einer der beiden Schallgeschwindigkeiten a_f und a_e ist ($M_f = 1$ bzw. $M_e = 1$).

Für $M_f \approx 1$ ergeben sich besonders große Gradienten von p , ϱ , v , T . Man sieht das sofort bei Vernachlässigung der inneren Reibung, also bei Verwendung von Gl. (28). Hier werden bei $M_f = 1$ die Gradienten unendlich, die Strömung hat an dieser Stelle eine Diskontinuität.

$M_e = 1$ trennt die Gebiete stabiler und instabiler Strömung. Bei Geschwindigkeiten mit $M_e > 1$ können sich Stoßwellen ausbilden, s. Abschn. C. Außerdem ist bei $M_e = 1$ die Strömungsgeschwindigkeit gleich der kritischen Geschwindigkeit reagierender Gase in Rohren oder Düsen, wie sich nach STÜMKE⁹ zeigen läßt.

Bei Anwendung eines äußeren Magnetfeldes tritt nach GEIGER, KÄPPELER und MAYSER¹⁰ an die Stelle von a_e die Größe a^* nach Gl. (17), während große Gradienten der Strömung weiterhin für $v \approx a_f = (\varkappa p / \varrho)^{1/2}$ auftreten. Ohne Magnetfeld ist die Geschwindigkeit $v = a_f$ stets größer als die Ausbreitungsgeschwindigkeit a_e niederfrequenter Störungen, d. h. die für eine reibungsfreie Strömung an der Stelle $M_f = 1$ mögliche Diskontinuität liegt im instabilen Bereich. Für kleine Magnetfeldstärken ($\beta_M > 4,3$) sind die Verhältnisse ähnlich, für größere Feldstärken dagegen ($\beta_M < 4,3$) rückt die Diskontinuität in den stabilen Bereich.

Neben den Schallgeschwindigkeiten für hohe und tiefe Frequenzen läßt sich eine weitere charakteristische Geschwindigkeit v_r angeben. Das ist diejenige Strömungsgeschwindigkeit, bei der

$$\frac{1}{F_1} \cdot \frac{dT}{dx} = \frac{dT}{d\alpha} = 0$$

¹⁰ W. GEIGER, H. J. KÄPPELER u. B. MAYSER, Nuclear Fusion, Suppl. 2, 403 [1962].

⁹ H. STÜMKE, Ing.-Archiv 24, 282 [1956].

ist. M_T sei die dazugehörige MACH-Zahl. Die Diskussion wird zunächst unter Vernachlässigung innerer Reibung geführt, gilt also für Strömungen im Bereich $M_f < 1$, wo die Reaktion das Strömungsverhalten bestimmt. Für teilionisierten Wasserstoff gilt dann nach Gl. (28) unabhängig vom Ionisierungsgrad

$$(\chi - 1) \frac{\chi}{kT} \frac{M_{f,T}^2 - 1/\chi}{1 - M_{f,T}^2} - 1 = 0,$$

oder

$$M_{f,T}^2 = \frac{1 + [(\chi - 1)/\chi] \cdot \chi/kT}{1 + (\chi - 1) \chi/kT}. \quad (30)$$

In dem Temperaturgebiet $10\,000 < T < 20\,000 \text{ }^\circ\text{K}$ ist

$$M_{f,T} = 0,805 \pm 0,01. \quad (30 \text{ a})$$

Für $M_{f,T} < M_f < 1$ ist $dT/d\alpha$ positiv, für $M_f < M_{f,T}$ negativ, während $dp/d\alpha$, $d\varrho/d\alpha$ im gesamten Bereich positiv sind. Ist der Ionisierungsgrad kleiner als der Gleichgewichtswert, so ist also der differentielle Zuwachs $d\alpha > 0$ im Gebiet $M_{f,T} < M_f < 1$ bemerkenswerterweise von einer Temperaturerhöhung begleitet trotz der für die Ionisierung aufzubringenden Energie. Aus dem Reservoir der Strömungsenergie wird hier neben der Lieferung der Ionisierungsenergie die thermische Energie erhöht, während für $M_f < M_{f,T}$ die Ionisierung auf Kosten auch der thermischen Energie erfolgt. Ein analoges Phänomen gibt OSWATITSCH¹¹ für die beheizte Rohrströmung an, wo eine Energiezufuhr bei expandierenden Strömungen im MACH-Zahlbereich $(1/\chi)^{1/2} < M < 1$ zu einer Temperatursenkung führt.

Tatsächlich tritt der Effekt immer auf, wenn der Energiesatz für Neutralgase durch zusätzliche Glieder erweitert wird. Es gilt jedoch nur dann $M_T = (1/\chi)^{1/2}$, wenn die zusätzlichen Terme nicht auch die Zustandsgleichung modifizieren. Bei Strömungen teilionisierter Plasmen ist nach Gl. (30) $M_{f,T} \approx (1/\chi)^{1/2}$ erst für $\chi/kT \gg 1$. (Im Fall von Wasserstoff ist $\chi/kT = 10$ für $T = 15\,800 \text{ }^\circ\text{K}$.)

Für stationäre Strömungen im Bereich $M_{f,T} < M_f < 1$ sind bei Gasen und Plasmen mit endothermen Reaktionen nur Verdichtungen möglich, wie in Abschnitt C gezeigt wird. Die Verhältnisse sind also gerade umgekehrt wie bei der beheizten Rohrströmung. Ein zusätzlicher Unterschied ist, daß dort die Energiezufuhr und damit der Strömungsverlauf frei wählbar ist, während der Verbrauch von Energie für

die Reaktion und der Strömungsverlauf durch die Reaktionsgleichung bestimmt ist.

Für $M_f > 1$ bestimmt die innere Reibung das Strömungsverhalten. Geht man bei Gl. (27) von einem durch kleine Größen $q > 0$ und F_1 gestörten Gleichgewichtszustand aus, so ist in der Differentialgleichung für q das zweite Glied auf der rechten Seite positiv für $M_f > 1$, q wächst also exponentiell an, während F_1 sich zunächst nicht wesentlich ändert. Es folgt für die Strömungsvariablen

$$dq/dx, \quad dp/dx, \quad dT/dx > 0.$$

Das Vorzeichen von $d\alpha/dx$ läßt sich ermitteln, indem man die Beziehung

$$d\varrho/\varrho = \frac{3}{2} dT/T,$$

welche bei eingefrorener Reaktion gilt, in Gl. (14 a) einsetzt und so die zum Erreichen des RG notwendige Änderung $d\alpha$ als Funktion von dT berechnet. Man erhält

$$\left(\frac{1}{1-\alpha} + \gamma \right) \frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dx} = \left(\frac{\chi}{kT} + 1 - \gamma \right) \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} > 0.$$

Das tatsächliche $d\alpha/dx$ ist wegen der verzögerten Gleichgewichtseinstellung kleiner ($d\alpha/dx = F_1$), hat aber dasselbe Vorzeichen. Damit folgt

$$dT/d\alpha > 0.$$

In nachstehender Tabelle sind die wichtigsten Ergebnisse des Abschnitts B zusammengefaßt.

$M_{f,T} \approx 0,80$	$\approx 0,85$	1	$\approx 1,18$	M_f
$M_{e,T} \approx 0,95$	1	$\approx 1,18$	$\approx 1,18$	M_e
Temperaturgradient Null	kritische Geschwindigkeit	große Gradienten	große Gradienten	
— Strömung stabil — —	— Strömung instabil — —			
$\frac{dT}{d\alpha} < 0$	$\frac{dT}{d\alpha} > 0$			
	$\frac{dp}{d\alpha} > 0, \frac{d\varrho}{d\alpha} > 0$			

Tab. 1. Strömungscharakteristiken in Abhängigkeit von der MACH-Zahl.

Die angegebenen Zahlenwerte an den beiden MACH-Zahlskalen beziehen sich auf teilionisierten Wasserstoff im Bereich $0,1 < \alpha < 0,9$. Hat die Strömung im Unterschallgebiet sehr große Gradienten infolge eines Verdichtungsstoßes mit $M_{f,0} > 1$, so daß die innere Reibung nicht mehr vernachlässigbar ist, so rückt M_T zu etwas kleineren Werten als angegeben.

Bei Strömungen von teildisssoziiertem Wasserstoff mit inneren Freiheitsgraden treten große Gradienten

¹¹ K. OSWATITSCH, Gasdynamik, Verlag Springer, Wien 1952, S. 60.

etwas oberhalb von $M_f = 1$ auf. Das ergibt sich aus dem Verschwinden des Nenners in Gl. (29) für

$$M_f^2 = \frac{1 + \beta(5 - f_i)/(5 + f_i)}{1 + \beta(3 - f_i)/(3 + f_i)} \approx 1 + \frac{\beta}{4}.$$

Die Näherung gilt im interessierenden Temperaturbereich; sie ist exakt für $f_i = 3$ ($T \approx 2200^\circ\text{K}$). Die Beziehung für $M_{f,T}$ wird durch das Verschwinden von dT/dx in Gl. (29) gegeben:

$$1 - [1 - (\alpha M_{f,T}^2)^{-1}] \cdot \left(\frac{5-f_i}{2} + \frac{1-\beta}{2} \cdot \frac{df_i}{d\beta} + \frac{D}{kT} \right) = 0. \quad (31)$$

Da β im Dissoziationsgebiet viel schneller mit der Temperatur zunimmt als f_i , ist $df_i/d\beta$ vernachlässigbar für $0,1 < \beta < 0,9$. Wegen $D/kT \gg 1$ folgt erwartungsgemäß

$$M_{f,T}^2 \approx 1/\alpha.$$

Zahlenmäßig ist für teildissoziierten Wasserstoff mit $0,1 < \beta < 0,9$

$$M_{f,T} = 0,79 \pm 0,01. \quad (31\text{ a})$$

C. Stoßwellen mit chemischen Reaktionen

1. Der Stoßübergang als Lösung der stationären Gleichungen

Eine stationäre, nichtriviale Lösung für das in (27) bzw. (28) gegebene Gleichungssystem ist nur möglich durch Übergang der Strömung von einem Gleichgewichtszustand in einen zweiten. Die Lösung muß also als Trajektorie zwischen 2 Singularitäten des Richtungsfeldes dargestellt werden können. Das System hat genau 2 Singularitäten, welche den durch die RANKINE-HUGONIOT-Bedingungen gegebenen Zuständen entsprechen und welche man aus den Gln. (1) bis (7) mit $q = F_1 = 0$ erhält. Eine Singularität liegt bei $M_e \geqq 1$, die zweite bei $M_e \leqq 1$. Zum Nachweis dafür werde gezeigt, daß für $M_e = 1$ die beiden Singularitäten ineinander übergehen.

Die Größen in den beiden Gleichgewichtszuständen, gekennzeichnet durch die Indizes 0 und 1, sind gekoppelt durch die aus Gl. (1) und (2) folgende Beziehung

$$(p_1 - p_0)/(q_1 - q_0) = v_0 v_1. \quad (32)$$

Für infinitesimal benachbarte Gleichgewichtszustände gilt also

$$dp/dq = v^2. \quad (33)$$

Andererseits gilt für eine infinitesimale Zustandsänderung, die so langsam vor sich geht, daß die

Strömung bezüglich der Reaktion jeweils im Gleichgewicht ist, die Beziehung

$$dp/dq = (dp/dq)_{ad} = a_e^2. \quad (34)$$

Die beiden Singularitäten des Gleichungssystems fallen also für $v = a_e$, d. h. für $M_e = 1$, zusammen.

Bei endlichem Abstand der beiden Singularitäten liegt, analog zur gewöhnlichen Gasdynamik, die eine im instabilen Bereich $M_e > 1$, die zweite im stabilen Bereich $M_e < 1$. Eine Lösungskurve kann nur vom instabilen zum stabilen Punkt führen und stellt dann einen Verdichtungsstoß dar.

Es läßt sich auf einfache Weise plausibel machen, daß immer ein *stetiger* Übergang existiert. Gilt für den instabilen Punkt $M_{f,0} < 1$ (d. h. $M_{e,0} < 1,18$), so ist die innere Reibung vernachlässigbar und der Stoßübergang nach folgendem Mechanismus zu verstehen. Gegeben sei eine kleine Störung dadurch, daß der Ionisierungsgrad etwas unter dem Gleichgewichtswert liegt. Die Reaktionsgleichung liefert dann $d\alpha > 0$. Nach Tab. 1 ist damit ein $dq > 0$ und $dT > 0$ verbunden. Zu der erhöhten Temperatur gehört im RG ein erhöhter Gleichgewichtswert für α (größere Dichte verkleinert zwar den Gleichgewichtswert, doch ist der Einfluß der Temperaturerhöhung größer). α wird weiter ansteigen, damit wiederum auch T und q . Da die Einstellung von α auf den Gleichgewichtswert wegen der endlichen Reaktionsgeschwindigkeit verzögert wird, entfernt sich die Strömung immer mehr vom RG. Mit fortschreitender Erhöhung von Temperatur und Dichte sinkt die MACH-Zahl schließlich unter $M = M_T$. Nach Tab. 1 nimmt die Temperatur nunmehr wieder ab. Bei gleichzeitiger Zunahme der Dichte wird jetzt der dem RG entsprechende Gleichgewichtswert von α kleiner, während der noch tiefer liegende tatsächliche Wert von α allmählich anwächst. Die Strömung kommt schließlich im stabilen Bereich $M_e < 1$ in ein RG. Daß die Grenze zwischen dem instabilen und dem stabilen Bereich ($M_e = 1$) bei einem Punkt $M > M_T$ liegt, wird aus diesem Mechanismus verständlich: Bei MACH-Zahlen, wenig größer als $M = M_T$, wird $dT/d\alpha$ schon sehr klein gegenüber $dq/d\alpha$, so daß für infinitesimale Störungen schon hier eine Stabilisierung eintritt.

Ist $M_{f,0} > 1$ ($M_{e,0} > 1,18$), so ist ein stetiger Übergang mit dem irreversiblen Mechanismus der chemischen Reaktion allein nicht mehr zu erreichen. Man muß jetzt die innere Reibung hinzunehmen. Gibt man als Störung eine kleine lokale Verdichtung

vor, so ist q positiv. Aus der Gleichung für dq/dx im System (27) geht dann bei zunächst vernachlässigbarer Reaktion hervor, daß q exponentiell zunimmt, ebenso p , ϱ , T . Die MACH-Zahl M_f nimmt ab, bis sich für $M_f \approx 1$ das Vorzeichen von dq/dx umkehrt. Während im Neutralgas q nun wieder exponentiell abfallen würde, kommt im teilionisierten Gas jetzt noch der Mechanismus der Reaktion zur Auswirkung, durch den der erst wenig veränderte Ionisierungsgrad mit den makroskopischen Parametern im Bereich $M_e < 1$ ins Gleichgewicht gesetzt wird. Diese Art des Übergangs für $M_{f,0} > 1$ wird üblicherweise durch die Aufteilung in einen Hauptstoß (ohne Reaktion) und eine Relaxationszone angenähert.

Für die Stoßübergänge mit $M_{f,0} < 1$, d. h. $a_f > v_0$, tritt das in der normalen Gasdynamik nicht mögliche Phänomen auf, daß sich hochfrequente Störungen von der Stelle des Stoßübergangs aus stromaufwärts ausbreiten können.

2. HUGONIOT-KURVEN

Die HUGONIOT-Kurve gibt die Gesamtheit der von einem bestimmten Zustand aus (gekennzeichnet durch den Index 0) durch einen Verdichtungsstoß erreichbaren Zustände. Für teilionisierten Wasserstoff ($\alpha = 5/3$) ergibt sich aus Gl. (1) bis (7) für den Zusammenhang von p/p_0 und τ/τ_0

$$\frac{p}{p_0} = \frac{2[(\alpha - \alpha_0)/(1 + \alpha_0)][\chi/k T_0] + \tau/\tau_0 - 4}{1 - 4 \tau/\tau_0}. \quad (35)$$

Die Größe von α ist durch Gl. (35) zusammen mit der Zustandsgleichung und der Gleichung für das RG festgelegt.

Bei sehr starken Stößen geht die Verdichtung $\varrho/\varrho_0 = \tau_0/\tau$ asymptotisch gegen 4. Für einatomige Neutralgase ist dies die größtmögliche Verdichtung und die HUGONIOT-Kurve geht in diesen Fällen monoton von größeren τ/τ_0 -Werten her gegen die Asymptote, vgl. Abb. 2 und 3. Bei reagierenden einatomigen Gasen erwartet man innerhalb eines bestimmten Abschnitts der HUGONIOT-Kurve noch größere Verdichtungen, weil die chemischen Reaktionen durch Quasifreiheitsgrade dargestellt werden können und die Verdichtung durch eine Stoßwelle von gegebener MACH-Zahl M_0 um so größere Werte annimmt, je größer die Zahl der Freiheitsgrade des Gases ist. Einen entsprechenden Einfluß der Strahlung auf die Sprungbedingungen haben z. B. PAI und SPETH¹²

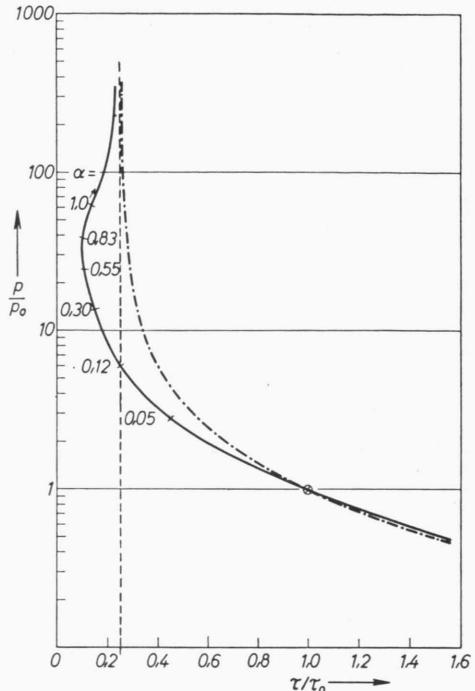


Abb. 2. HUGONIOT-Kurve mit Reaktionen (ausgezogen) nach Gl. (35) mit $n_0 = 2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T_0 = 10^4 \text{ }^\circ\text{K}$, $\alpha_0 = 0,33\%$. HUGONIOT-Kurve ohne Reaktionen (strichpunktiert) gemäß $p/p_0 = (4 - \tau/\tau_0) / (4 \tau/\tau_0 - 1)$.

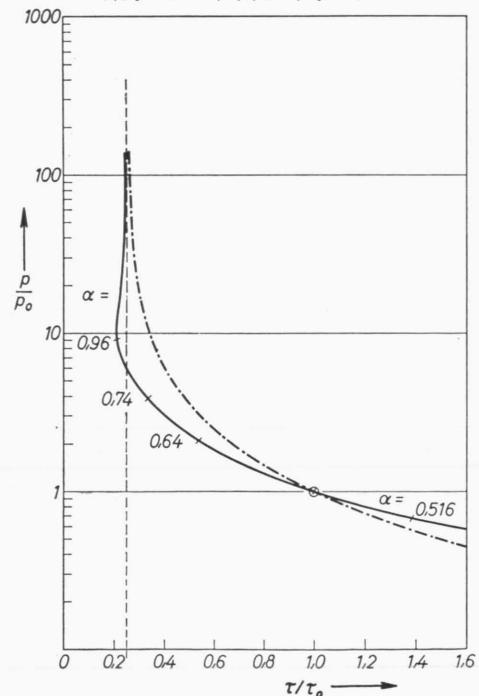


Abb. 3. HUGONIOT-Kurve mit Reaktionen (ausgezogen) nach Gl. (35) mit $n_0 = 2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T_0 = 1,6 \cdot 10^4 \text{ }^\circ\text{K}$, $\alpha_0 = 55,45\%$. HUGONIOT-Kurve ohne Reaktionen (strichpunktiert) gemäß $p/p_0 = (4 - \tau/\tau_0) / (4 \tau/\tau_0 - 1)$.

¹² S. I. PAI u. A. I. SPETH, Phys. Fluids 4, 1232 [1961].

für ein Plasma hoher Dichte und Temperatur (Schwarzstrahler) aufgezeigt. Für die in dieser Arbeit diskutierten chemischen Reaktionen wird die Verdichtung durch Stoßwellen besonders groß bei mittleren Stößen, die noch nicht zu weit aus dem Reaktionsgebiet herausführen. Analytisch läßt sich das an dem von der Reaktion herrührenden Summanden im Zähler von Gl. (35) zeigen. Für nicht zu schwache Stöße ist der Zähler positiv, so daß bei positivem p/p_0 der Nenner ebenfalls positiv sein muß; damit folgt $\tau/\tau_0 < 1/4$. Für starke Stöße geht die Kurve von kleineren τ/τ_0 -Werten her gegen die Asymptote.

In Abb. 2 und 3 sind zwei nach einem Iterationsverfahren gerechnete HUGONIOT-Kurven für teilionisierten Wasserstoff dargestellt. Der Ionisierungsgrad im Ausgangszustand ist annähernd $\alpha = 0$ bzw. 0,5, die durch einen Stoß erreichte maximale Verdichtung beträgt etwa 10 bzw. 5. Für die Steigung der Kurven im Punkt (1,1) erhält man aus Gl. (34)

$$-(1/\varrho_0^2) (dp/d\tau)_0 = \alpha_e^2.$$

Es ist bemerkenswert, daß der durch einen Verdichtungsstoß mit $M_{e,0} = 1,18$ ($M_{t,0} = 1$) erreichbare Punkt, bei dem die beiden betrachteten irreversiblen Mechanismen der inneren Reibung und der chemischen Reaktion einander ablösen, im Kurvenverlauf nicht hervortritt.

Zum Vergleich ist jeweils die HUGONIOT-Kurve für ein einatomiges Neutralgas dazugezeichnet. Hierfür gilt im Punkt (1,1)

$$-(1/\varrho_0^2) (dp/d\tau)_0 = \alpha_t^2.$$

Von der Betrachtung der Steigung der beiden Kurven im Punkt (1,1) ausgehend läßt sich leicht zeigen, daß für gegebenen Druckhub oder gegebene Kolbengeschwindigkeit die Geschwindigkeit der Stoßwelle im reagierenden Gas kleiner ist als im Neutralgas.

Für $T_0 < 6000^\circ\text{K}$ ist Gl. (35) durch eine aus den allgemeineren Gleichungen von Abschn. A 1 abgeleitete Beziehung zu ersetzen, in der Dissoziation und innere Freiheitsgrade berücksichtigt sind. Für $T_0 = 350 - 700^\circ\text{K}$ ($f_{i0} = 2$, $\alpha_0 = \beta_0 = 0$) läßt sich die HUGONIOT-Gleichung in folgender Weise aufspalten:

a) Schwache Stöße, $T < 6000^\circ\text{K}$, $\alpha = 0$:

$$\frac{p}{p_0} = 2 \frac{2\beta D/k T_0 + \tau/\tau_0 - 6}{1 - [4 + f_i(1 - \beta)/(1 + \beta)] [\tau/\tau_0]}. \quad (36 \text{ a})$$

¹³ H. J. KAEPELER u. G. BAUMANN, Mitt. Forschungsinst. für Physik der Strahlantriebe Nr. 9, Stuttgart 1958.

b) Starke Stöße, $T > 6000^\circ\text{K}$, $\beta = 1$:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{(D + 2\alpha\chi)/k T_0 + \frac{1}{2}\tau/\tau_0 - 3}{1 - 4\tau/\tau_0}. \quad (36 \text{ b})$$

Zur Bestimmung von α , β , f_i müssen außerdem die das RG bestimgenden Gleichungen und die Zustandsgleichungen aus Abschn. A 1 verwendet werden.

In Abb. 4 ist der Temperatur- und Dichteanstieg als Funktion von M_0 bei Ausgang von Zimmertemperatur aufgezeichnet. Die gestrichelten Kurvenstücke gelten nur angenähert. Zur genaueren Be-

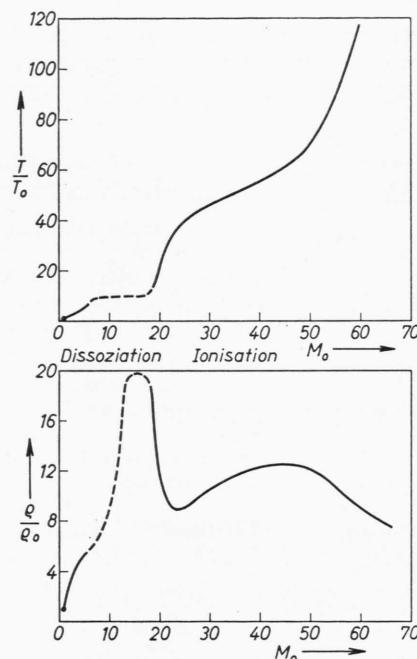


Abb. 4. Temperatur- und Dichteanstieg durch eine Stoßwelle in reagierendem Wasserstoff in Abhängigkeit von der Mach-Zahl. $n_0 = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T_0 = 300^\circ\text{K}$.

stimmung mit Hilfe eines Iterationsverfahrens müßte die Enthalpie h als Funktion von Dichte und Temperatur unter Benutzung der expliziten Gleichungen für das RG berechnet werden, etwa nach der Methode von KAEPELER und BAUMANN¹³. Von der Durchführung dieser Rechnung wurde abgesehen, weil es fraglich ist, ob dieser Teil der HUGONIOT-Kurve für Experimente von Bedeutung ist. Nach HIKITA u. a.¹⁴ kommen nämlich in diesem Temperaturbereich die Schwingungsfreiheitsgrade innerhalb

¹⁴ T. HIKITA, T. ASABA u. K. YONEDA, 6. Symp. on Combustion, Reinhold Publ. Corp., New York 1956.

der Gerätedimensionen im allgemeinen nicht mehr ins Gleichgewicht.

Die Größe der Verdichtung durch Stoßwellen ist für Reaktionen, bei denen die Teilchenzahl erhöht wird, nach Abb. 2 und 4 dann besonders groß, wenn im Punkt nach dem Stoß der größte Teil der Ausgangssubstanz umgesetzt ist. Liegt man mit dem Punkt vor dem Stoß in einem Bereich, in dem schon ein teilweiser Umsatz erfolgt ist, so ist die mögliche maximale Verdichtung kleiner (vgl. Abb. 3).

3. Struktur der Stoßwelle in Abhängigkeit von der MACH-Zahl

Nach GREENE und TÖNNIES¹ (S. 65) lässt sich der typische Verlauf von p , ϱ , T hinter der Stoßfront für endotherme Reaktionen durch Abb. 5 a darstellen. Strukturen dieser Art errechnete z. B. BOND² für teilionisiertes Argon. Während des Relaxationsvorgangs nach dem Stoß nimmt in diesen Fällen die Temperatur monoton auf den neuen Gleichgewichtswert ab.

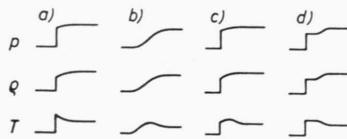


Abb. 5. Mögliche Stoßwellenstrukturen bei endothermen chemischen Reaktionen.

Über diesen in der Literatur bekannten Strukturtyp hinaus lassen sich für kleine MACH-Zahlen M_0 noch weitere Strukturen angeben. Ist $M_{e,0} < 1,18$ (die Zahlenangaben für $M_{e,0}$ beziehen sich auf teilionisierten Wasserstoff), so ergibt sich der ausschließlich durch die Reaktion bedingte Übergang nach Abb. 5 b, bei dem die Temperatur an der Stelle $M = M_T$ ein flaches Maximum durchläuft.

Ist $M_{e,0} > 1,18$, so tritt eine ausgeprägte Stoßfront (bei reibungsfreier Strömung eine Diskontinuität) an den Anfang des Übergangs. Ist $M_{e,0} < 1,5$, so hat die Strömung nach dem Hauptstoß zunächst eine MACH-Zahl $M > M_T$. Die Temperatur durchläuft dann im Relaxationsgebiet noch ein flaches Maximum, wie in Abb. 5 c dargestellt.

Für $M_{e,0} > 1,5$ sinkt die MACH-Zahl schon im Hauptstoß unter den Wert $M = M_T$. Es ergibt sich dann der schon oben genannte Verlauf nach Abb. 5 a.

In Abb. 5 d ist noch ein Sonderfall des Typs von Abb. 5 a angegeben (der Typ von Abb. 5 c kann entsprechend abgewandelt werden). Die Reaktion

läuft erst einige Zeit nach dem Hauptstoß an. Bei Wasserstoff ergeben sich solche Übergänge, wenn die Stoßwelle in ein relativ kaltes Gas hineinläuft. Der Ionisierungsgrad ist zunächst verschwindend klein und damit auch die Zahl der freien, für die Stoßionisierung in Betracht kommenden Elektronen. Erst wenn genügend weitere Elektronen vorhanden sind, kommt die Reaktion merklich in Gang.

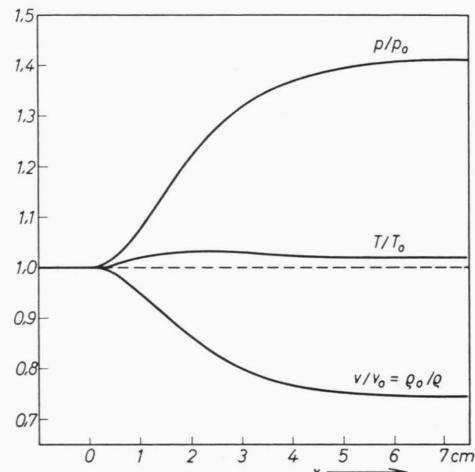


Abb. 6. Zustandsgrößen bei einem Stoßübergang vom Typ Abb. 5 b mit $n_0 = 2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T_0 = 1,5 \cdot 10^4 \text{ }^\circ\text{K}$, $\alpha_0 = 40\%$, $M_{f,0} = 0,98$ ($M_{e,0} = 1,15$).

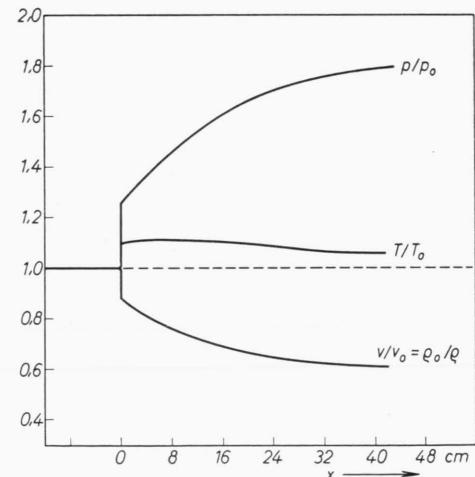


Abb. 7. Zustandsgrößen bei einem Stoßübergang vom Typ Abb. 5 c mit $n_0 = 2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T_0 = 1,2 \cdot 10^4 \text{ }^\circ\text{K}$, $\alpha_0 = 4,94\%$, $M_{f,0} = 1,1$ ($M_{e,0} = 1,24$).

¹⁵ Alle numerischen Rechnungen in dieser Arbeit wurden mit Hilfe des elektronischen Rechenautomaten ER 56 durchgeführt.

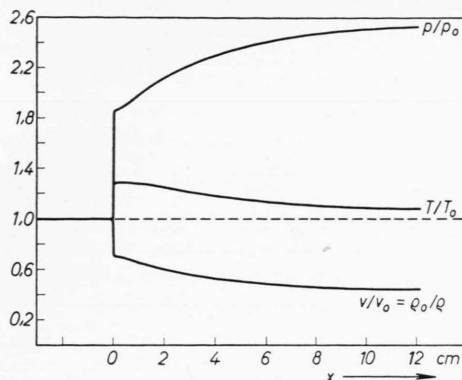


Abb. 8. Zustandsgrößen bei einem Stoßübergang mit $n_0 = 2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T_0 = 1,2 \cdot 10^4 \text{ K}$, $\alpha_0 = 4,94\%$, $M_{f,0} = 1,3$ ($M_{e,0} = 1,47$).

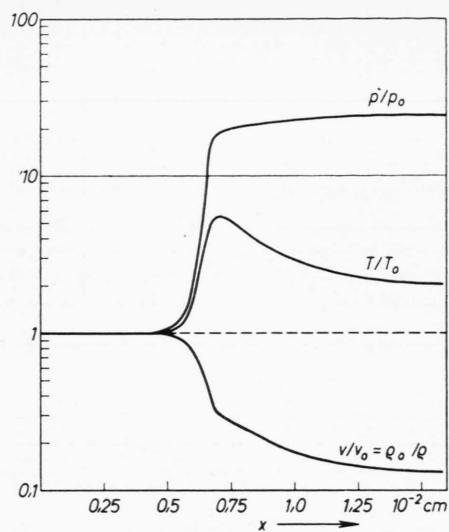


Abb. 11. Zustandsgrößen bei einem Stoßübergang mit $n_0 = 2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T_0 = 1,2 \cdot 10^4 \text{ K}$, $\alpha_0 = 4,94\%$, $M_{f,0} = 4$ ($M_{e,0} = 4,52$).

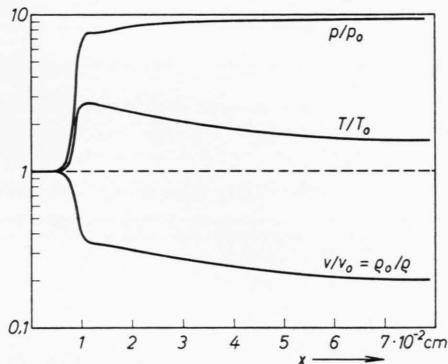


Abb. 9. Zustandsgrößen bei einem Stoßübergang mit $n_0 = 2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T_0 = 1,2 \cdot 10^4 \text{ K}$, $\alpha_0 = 4,94\%$, $M_{f,0} = 2,5$ ($M_{e,0} = 2,82$).

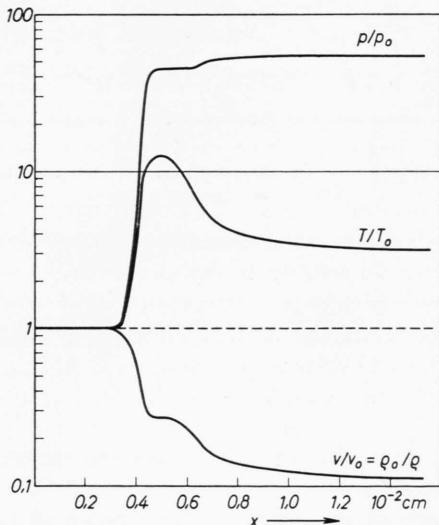


Abb. 12. Zustandsgrößen bei einem Stoßübergang vom Typ Abb. 5 d mit $n_0 = 2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T_0 = 9 \cdot 10^3 \text{ K}$, $\alpha_0 = 0,05\%$, $M_{f,0} = 6$ ($M_{e,0} = 6,1$).

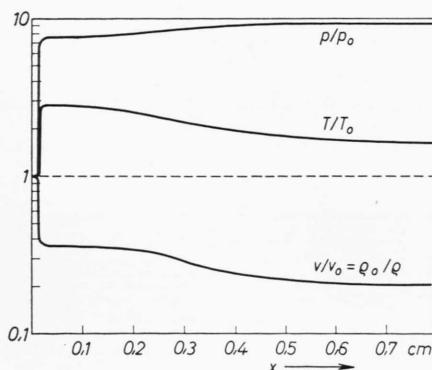


Abb. 10. Zustandsgrößen bei einem Stoßübergang vom Typ Abb. 5 d mit $n_0 = 2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $T_0 = 9 \cdot 10^3 \text{ K}$, $\alpha_0 = 0,05\%$, $M_{f,0} = 2,5$ ($M_{e,0} = 2,54$).

Unter Variation der MACH-Zahl M_0 wurden eine Reihe von Übergängen berechnet¹⁵, die in Abb. 6 bis 12 dargestellt sind. Die kennzeichnenden Daten für die einzelnen Fälle sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Alle Übergänge wurden für $\bar{n}_0 = 2,7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ berechnet. Für die Viskosität wurde als Mittelwert $4 \eta/3 = 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ eingesetzt. l ist ein Maß

Abb.	6	7	8	9	10	11	12
MACH-Zahl $M_{e,0}$	1,15	1,24	1,47	2,82	2,54	4,52	6,1
MACH-Zahl $M_{f,0}$	0,98	1,1	1,3	2,5	2,5	4	6
Temperatur T_0 [10 ³ °K]	15	12	12	12	9	12	9
Ionisierungsgrad α_0	0,40	0,05	0,05	0,05	$5 \cdot 10^{-4}$	0,05	$5 \cdot 10^{-4}$
Druckverhältnis p_1/p_0	1,42	1,81	2,56	9,64	9,43	24,6	54,3
Dichte verhältnis ρ_1/ρ_0	1,34	1,67	2,23	5,88	5,2	8,77	8,92
Temperaturverhältnis T_1/T_0	1,02	1,05	1,08	1,3	1,55	1,7	3,1
Ionisierungsgrad α_1	0,42	0,084	0,11	0,33	0,17	0,114	0,97
Relaxationslänge l [cm]	3,4	33,8	9,6	0,13	0,83	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$
Energieverlust durch Strahlung D_s [%]	5,5	7,2	4,3	0,9	1,7	0,33	0,1

Tab. 2. Daten für verschiedene gerechnete Stoßübergänge.

für die Länge der Reaktionszone und gibt die Strecke an, längs der die bei der Relaxation nach dem Hauptstoß noch erfolgende Dichteänderung zu 90% abgeschlossen ist. (Für Übergänge mit $M_{f,0} < 1$ ist l die Strecke, längs der die Dichte von 10% auf 90% ansteigt.) D_s gibt den relativen Energieverlust des teilionisierten Wasserstoffgases durch Rekombinationsstrahlung auf der Strecke l an. Es ist definiert durch

$$D_s = \int_{x_0}^{x_0+l} \frac{\alpha^2 \bar{n}^2 Q_{21} \chi}{\varrho v} dx / \left[\frac{v_0^2}{2} + \frac{5}{2} \cdot \frac{p_0}{\varrho_0} + \frac{\chi}{m_H} \alpha_0 \right].$$

Dabei ist x_0 der Anfangspunkt der Relaxationszone und Q_{21} die Zahl der Photorekombinationen pro sec und cm³. Der im Zähler stehende Ausdruck gibt den Energieverlust durch Strahlung auf der Strecke l , der Ausdruck im Nenner die Gesamtenergie, jeweils bezogen auf 1 Gramm Gemisch. – An den Zahlenwerten für D_s sieht man, daß die Vernachlässigung der Rekombinationsstrahlung in der Energiegleichung (vgl. Abschn. A 2) in den meisten Fällen nur einen kleinen Fehler verursacht.

Abb. 6 und 7 sind Beispiele für die Strukturtypen b bzw. c von Abb. 5. Dem Typ d entsprechen besonders Abb. 10 und 12. Bei den Stoßübergängen mit kleinen Anfangs-MACH-Zahlen ergibt sich eine sehr kleine Änderung von Temperatur und Ionisierungsgrad, verglichen mit dem Druck- und Dichteanstieg. Das ist darauf zurückzuführen, daß hier die Strömung in einem MACH-Zahlbereich in der Umgebung der durch ein flaches Temperaturmaximum gekennzeichneten Stelle $M = M_T$ verläuft.

4. Die Entropieerhöhung durch Stoßwellen mit chemischen Reaktionen

Mit den bisher vorgebrachten Überlegungen zum Stoßübergang könnte man sich begnügen. Der Thermodynamiker wird aber noch nach der eigent-

lichen Ursache und dem Ausmaß der Energiedissipation fragen, die sich in der Stoßwelle infolge chemischer Reaktionen ergibt. Die auf Grund dieser Fragestellung durchgeföhrten Entropiebetrachtungen tragen auch zu einem tieferen Verständnis für weitere, mit dem Stoßübergang verknüpfte Erscheinungen bei.

Läuft eine Stoßwelle der MACH-Zahl M_0 in ein Gas vom Zustand Z_0 (gegeben durch ϱ_0 , T_0 , ...), so ist der hinter dem Stoß erreichte Zustand Z_1 (gegeben durch ϱ_1 , T_1 , ...) eindeutig durch die HUGONIOT-Kurve gegeben. Da die Entropie eine Zustandsfunktion ist, liegt auch ihr Zuwachs fest. Es soll nun gezeigt werden, welche Anteile des Entropiezuwachses auf die einzelnen dissipativen Mechanismen entfallen, und welchen Einfluß die Änderung gewisser Koeffizienten auf die Breite des Stoßüberganges hat. Die Diskussion wird für Stoßwellen in teilionisiertem Wasserstoff durchgeführt.

Werden bei einem System neben Druck und Temperatur auch die relativen Anteile der einzelnen Komponenten geändert, so gilt für die Entropieänderung die GIBBSSCHE Fundamentalgleichung

$$T ds = du + p d\tau - \sum \mu_i d\nu_i. \quad (37)$$

s und u sind die spezifische Entropie bzw. spezifische innere Energie, μ_i das chemische Potential je Mol und ν_i die Molzahl der Komponente i je Gramm Gemisch. Werden den Atomen, Ionen und Elektronen die Indizes 1, 2, 3 zugeordnet, so ist $d\nu_1 = -d\alpha/M_H$ und $d\nu_2 = d\nu_3 = d\alpha/M_H$ (M_H Atomgewicht von Wasserstoff). Gl. (37) läßt sich dann schreiben als

$$T ds = du + p d\tau + (\mu_1 - \mu_2 - \mu_3) \cdot \frac{d\alpha}{M_H}. \quad (38)$$

Zur Elimination von du benutzt man die Energiegleichung (3) in der Form

$$\frac{1}{2} v^2 + u + (p + q) \cdot \tau = \frac{1}{2} v_0^2 + u_0 + p_0 \tau_0. \quad (39)$$

Differenziert man (39) und subtrahiert davon die differenzierte und mit τ multiplizierte Gl. (2), so ergibt sich

$$du + (p + q) d\tau = 0. \quad (40)$$

Führt man (40) in (38) ein, so folgt

$$T ds = -q d\tau + (\mu_1 - \mu_2 - \mu_3) \cdot \frac{d\alpha}{M_H}$$

und mit

$$-q \cdot \frac{d\tau}{dx} = \frac{4}{3} \eta \frac{1}{\varrho v} \left(\frac{dv}{dx} \right)^2$$

erhält man schließlich

$$\begin{aligned} \frac{ds}{dx} &= \frac{4}{3} \eta \cdot \frac{1}{\varrho v} \cdot \left(\frac{dv}{dx} \right)^2 \cdot \frac{1}{T} \\ &\quad + \frac{1}{M_H \cdot T} (\mu_1 - \mu_2 - \mu_3) \cdot F_1. \end{aligned} \quad (41)$$

Die beiden Glieder auf der rechten Seite von Gl. (41) stellen die Entropieproduktion durch die dissipativen Effekte der inneren Reibung und der Reaktion dar.

Sind bei der Reaktion nur Elementarprozesse beteiligt, die sich durch Teilchenstöße beschreiben lassen und findet keine Anregung innerer Freiheitsgrade statt, so gilt nach WEIZEL¹⁶ für ideale Gase

$$\mu_i = R_0 T \cdot \ln \left[\frac{p h^3}{(2 \pi m_i)^{3/2} \cdot (k T)^{5/2}} \right] + R_0 T \cdot \ln x_i. \quad (42)$$

Dabei ist R_0 die universelle Gaskonstante, h das PLANCKSche Wirkungsquantum, m_i die Teilchenmasse und x_i der Molenbruch der Komponente i . Im Beispiel des teilionisierten Wasserstoffs (Atom- und Ionenmasse m_H , Elektronenmasse m_e) ist beim chemischen Potential der Ionen außerdem die Ionisierungsenergie $L \chi$ je Mol zu berücksichtigen (L LOSCHMIDTSche Zahl). Man erhält hier

$$\begin{aligned} \mu_1 &= R_0 T \cdot \ln \left[\frac{p h^3}{(2 \pi m_H)^{3/2} \cdot (k T)^{5/2}} \right] + R_0 T \cdot \ln \frac{1-\alpha}{1+\alpha}, \\ \mu_2 &= R_0 T \cdot \ln \left[\frac{p h^3}{(2 \pi m_H)^{3/2} \cdot (k T)^{5/2}} \right] + R_0 T \cdot \ln \frac{\alpha}{1+\alpha} + L \chi, \\ \mu_3 &= R_0 T \cdot \ln \left[\frac{p h^3}{(2 \pi m_e)^{3/2} \cdot (k T)^{5/2}} \right] + R_0 T \cdot \ln \frac{\alpha}{1+\alpha}. \end{aligned} \quad (43)$$

Im RG gilt

$$(\mu_1 - \mu_2 - \mu_3)_g = 0. \quad (44)$$

Der Index g deutet an, daß als Argumente der μ_i die Gleichgewichtswerte der thermodynamischen Variablen zu nehmen sind, also neben p und T der

dazugehörige Gleichgewichtswert α_g . Setzt man Gl. (43) in Gl. (44) ein, so erhält man die SAHA-Gleichung.

Bestimmt der Prozeß der Photorekombination die Lage des Gleichgewichts mit, d. h. gilt für das RG statt der SAHA-Gleichung die Gl. (8 a), so sind die chemischen Potentiale zu modifizieren. Die Photorekombination kann als eine zusätzliche, auf die Ionen wirkende Kraft mit dem Potential $\varphi(\alpha, \varrho, T)$ aufgefaßt werden. An Stelle von μ_2 nach Gl. (44) ist dann

$$\mu_2' = \mu_2 + \varphi \quad (45)$$

zu verwenden, analog zur Abänderung des chemischen Potentials geladener Teilchen in einem äußeren elektrischen Feld. (Der Energieverlust durch Rekombinationsstrahlung wird wieder vernachlässigt.) φ ist dadurch festgelegt, daß im Gleichgewicht die zu Gl. (44) analoge Beziehung

$$(\mu_1 - \mu_2' - \mu_3)_g = 0$$

gilt. Daraus folgt

$$\varphi = (\mu_1 - \mu_2 - \mu_3)_g. \quad (46)$$

In Gl. (46) sind die durch Gl. (43) gegebenen Funktionen zu verwenden, wobei die Argumente p, T, α_g nunmehr durch Gl. (8 a) gekoppelt sind. Explizit ist damit

$$\varphi = R_0 T \left[\ln \frac{1-\alpha_g}{1+\alpha_g} - 2 \ln \frac{\alpha_g}{1+\alpha_g} - \frac{\chi}{k T} - \ln \left\{ \frac{p h^3}{(2 \pi m_e)^{3/2} (k T)^{5/2}} \right\} \right]. \quad (46 a)$$

Setzt man in Gl. (41) statt $(\mu_1 - \mu_2 - \mu_3)$ den verallgemeinerten Term

$$\begin{aligned} \mu_1 - \mu_2' - \mu_3 &= \mu_1 - \mu_2 - \mu_3 - \varphi \\ &= R_0 T \left(\ln \frac{1-\alpha}{1+\alpha} - 2 \ln \frac{\alpha}{1+\alpha} - \ln \frac{1-\alpha_g}{1+\alpha_g} + 2 \ln \frac{\alpha_g}{1+\alpha_g} \right) \\ &= R_0 T \ln \left(\frac{1-\alpha^2}{\alpha^2} \cdot \frac{\alpha_g^2}{1-\alpha_g^2} \right) \end{aligned} \quad (47)$$

ein, so erhält man

$$\frac{ds}{dx} = \frac{4}{3} \eta \frac{1}{\varrho v} \left(\frac{dv}{dx} \right)^2 \frac{1}{T} + R \ln \left(\frac{1-\alpha^2}{\alpha^2} \cdot \frac{\alpha_g^2}{1-\alpha_g^2} \right) \cdot F_1. \quad (48)$$

Bildet man den Ausdruck für $\varrho v T ds/dx$, die Energiedissipation pro cm^3 und sec, so lassen sich nach der Thermodynamik irreversibler Prozesse die einzelnen Glieder auf der rechten Seite der Gleichung in Produkte von konjugierten „Kräften“ und „Flüs-

¹⁶ W. WEIZEL, Lehrbuch der theoret. Physik, Verlag Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1950, Bd. 2, S. 1237.

sen“ aufspalten. Als Kräfte ergeben sich hierbei der Geschwindigkeitsgradient dv/dx und die Affinität $R_0 T \ln \left(\frac{1-\alpha^2}{\alpha^2} \cdot \frac{\alpha_g^2}{1-\alpha_g^2} \right)$, während die konjugierten Flüsse durch das Reibungsglied $-q = \frac{4}{3} \eta \cdot dv/dx$ und die Reaktionsgeschwindigkeit $(\varrho v/M_H) \cdot F_1$ dargestellt werden. Für nicht zu große Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht können nach der Theorie die Flüsse proportional den Kräften angesetzt werden. Nach DE GROOT¹⁷ wurde nun für den speziellen Fall der Dissipation durch chemische Reaktionen ein stark nichtlineares Verhalten beobachtet. Diese Eigenschaft ergibt sich auch hier aus der Gegenüberstellung der für Affinität und Reaktionsgeschwindigkeit verwendeten Ausdrücke.

Es sollen nun zunächst Strömungen mit vernachlässigbarer innerer Reibung betrachtet werden, also Stoßwellen mit $M_{f,0} < 1$. Hier wird

$$\begin{aligned} \Delta s &= R \int_{Z_0}^{Z_1} \ln \left(\frac{1-\alpha^2}{\alpha^2} \cdot \frac{\alpha_g^2}{1-\alpha_g^2} \right) F_1 dx \\ &= R \int_{Z_0}^{Z_1} \ln \left(\frac{1-\alpha^2}{\alpha^2} \cdot \frac{\alpha_g^2}{1-\alpha_g^2} \right) d\alpha. \end{aligned} \quad (49)$$

[Für den Ausdruck $\alpha_g^2/(1-\alpha_g^2)$ kann unter Benutzung der Gleichung für das RG auch $K_p(p, T)/p$ gesetzt werden. Beim SAHA-Gleichgewicht ist

$$K_p(p, T) = K_p(T) = \frac{(2 \pi m_e)^{3/2} \cdot (k T)^{5/2}}{h^3} \cdot e^{-\chi/k T}.$$

Ist auch Photorekombination zu berücksichtigen, so ist es einfacher, α_g direkt aus Gl. (8 a) zu berechnen.]

Eine positive Entropieproduktion während des Stoßüberganges ergibt sich wegen der verzögerten Gleichgewichtseinstellung der Reaktion. Das System durchläuft eine kontinuierliche Folge von Nichtgleichgewichtszuständen, wobei stets $\alpha < \alpha_g$. Es ist also während des ganzen Übergangs

$$\frac{1-\alpha^2}{\alpha^2} \cdot \frac{\alpha_g^2}{1-\alpha_g^2} = \frac{\alpha_g^2 - \alpha^2 \alpha_g^2}{\alpha^2 - \alpha^2 \alpha_g^2} > 1,$$

und damit $\Delta s > 0$.

Es sei in diesem Zusammenhang auf eine weitere Analogie mit der beheizten Rohrströmung (vgl. Abschnitt B 3) hingewiesen. Auch dort findet eine Entropieerhöhung statt, jedoch auf reversibler Weise durch Wärmeleitung von einem außerhalb des Systems befindlichen Wärmereservoir.

¹⁷ S. R. DE GROOT, Thermodynamik irreversibler Prozesse, Bibliogr. Institut, Mannheim 1960, S. 154.

Mit Hilfe von Entropiebetrachtungen kann auch ohne die Rechnungen in Abschnitt B 2 geklärt werden, in welchem Bereich die stationäre Strömung von reagierendem Wasserstoff stabil ist. In einem stabilen Gleichgewichtszustand hat die Entropie ein Maximum, verglichen mit benachbarten Zuständen, die bei kleinen Störungen unter Einhaltung der hydrodynamischen Gleichungen erreicht werden können. Umgekehrt hat die Entropie in einem instabilen Gleichgewichtszustand ein relatives Minimum. Bei einer kleinen Störung ändern sich nun die makroskopischen Variablen im Bereich $M_e < 1$ in der Weise (s. Tab. 1), daß $\alpha \leq \alpha_g$ für $d\alpha \leq 0$ ist, und damit nach Gl. (49) $ds < 0$. Dagegen ergibt sich im Bereich $M_e > 1$ $\alpha \leq \alpha_g$ für $d\alpha \geq 0$, also $ds > 0$. Man kommt so zu den gleichen Ergebnissen wie in Abschn. B 2. Andererseits kann man auf diese Weise auch zeigen, daß bei Stoßwellen mit $M_{f,0} > 1$ die Reaktion allein nicht die erforderliche Entropie produzieren kann. Wird die innere Reibung vernachlässigt, so ändern sich nämlich im Bereich $M_f > 1$ die makroskopischen Variablen bei einer kleinen Störung in derselben Weise wie im Gebiet $M_e < 1$ (s. auch Abschn. B 2). Wegen $ds < 0$ wird damit Stabilität vorgetäuscht.

Für Strömungen mit $M_{f,0} > 1$ wird ein wesentlicher Teil der Entropieproduktion durch die innere Reibung gegeben. Nach Gl. (48) gilt hier

$$\begin{aligned} \Delta s &= \frac{4}{3} \eta \frac{1}{\varrho v} \int_{Z_0}^{Z_1} \frac{1}{T} \left(\frac{dv}{dx} \right)^2 dx \\ &\quad + R \int_{Z_0}^{Z_1} \ln \left(\frac{1-\alpha^2}{\alpha^2} \cdot \frac{\alpha_g^2}{1-\alpha_g^2} \right) d\alpha. \end{aligned} \quad (50)$$

Die wesentlichen Beiträge zum ersten Integral werden in der engen Zone großer Gradienten (Hauptstoß) geliefert. Die differentiellen Beiträge sind wie beim zweiten Integral durchweg positiv, entsprechend dem irreversiblen Charakter der beiden Prozesse. Weitere dissipative Prozesse, z. B. Wärmeleitung, würden als zusätzliche Integrale auf der rechten Seite von Gl. (50) auftreten.

Aus Gl. (50) ist zu ersehen, wie sich die Breite des Übergangsgebiets ändert, wenn die Koeffizienten der dissipativen Prozesse abgeändert werden. Die Größe Δs ist invariant gegenüber diesen Veränderungen. Bei einer Verkleinerung von η muß im Reibungsglied zum Ausgleich der Gradient dv/dx anwachsen (und damit die Stoßdicke abnehmen). Weil dadurch die Differenz $(\alpha_g - \alpha)$ größer wird, wächst der Anteil des Reaktionsgliedes. Die für

$M_{f,0} < 1$ unter Vernachlässigung der inneren Reibung berechneten Strukturen haben also in Wirklichkeit eine geringfügig größere Breite.

Erfolgt andererseits der Stoßübergang in einem Gas mit kleinerer Einstellzeit für das Ionisationsgleichgewicht, so wird der Anteil des Reaktionsglieds kleiner. Weil dann dv/dx größer werden muß, wird der Übergang enger. Die Verteilung von Δs auf die beiden Glieder in Gl. (50) ist allerdings wegen der Kopplung von dv/dx und der Differenz $(\alpha_g - \alpha)$ nicht sehr empfindlich gegenüber der Abänderung von Viskosität und Einstellzeit.

Ein wesentliches Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen ist, daß bei großen MACH-Zahlen M_0 die Gleichgewichtseinstellung der Reaktion so schnell erfolgt, daß die Aufspaltung des Stoßübergangs in zwei getrennte Zonen (Hauptstoß und Relaxations-

gebiet) nicht mehr zulässig ist, vgl. Abb. 11 und 12. Weil nunmehr die dissipativen Mechanismen gleichzeitig ablaufen, wird der Begriff „Relaxation“ fragwürdig. Bezuglich der Entropieerzeugung kann ohnehin auf diesen Begriff verzichtet werden. Die Reaktion bedeutet einen der inneren Reibung oder Wärmeleitung äquivalenten Dissipationseffekt, der eben verhältnismäßig große Stoßdicken liefert. Aus Gl. (50) geht hervor, daß beim Zusammenwirken mehrerer Dissipationseffekte auch hier die resultierende Stoßdicke größer ist als die größte von einem einzelnen Effekt erzeugte.

Herrn Prof. K. H. HöCKER danke ich für die Ermöglichung der Arbeit im Rahmen des Instituts für Hochtemperaturforschung und sein förderndes Interesse an der vorliegenden Untersuchung, Herrn H. J. KAEPPELER für Anregungen und klärende Diskussionen.

Mikrowellenmessungen an T-Rohren

Von H. KLINGENBERG

Aus dem Ernst-Mach-Institut, Freiburg im Breisgau
(Z. Naturforsch. 18 a, 1331—1338 [1963]; eingegangen am 25. September 1963)

Mit 3 cm-Mikrowellenverfahren wurden die Plasmafrontgeschwindigkeit und die relative Reichweite der Vorionisation in Abhängigkeit vom Druck in zwei T-Rohren gemessen, deren Innendurchmesser sich um den Faktor 4 unterscheiden. Die Geschwindigkeitsmessung kann infolge des störenden Einflusses der Vorionisation erst nach einer druckabhängigen Laufstrecke der Plasmafront beginnen.

Die von der Plasmafront reflektierte Leistung läßt sich nicht ohne weiteres mit diesen Verfahren bestimmen.

Ein Vergleich der an beiden Rohren ermittelten Daten ergibt Beziehungen zwischen den Parametern: Druck, Spannung und Innendurchmesser der T-Rohre, die es gestatten, in den beiden Rohren qualitativ gleiche Verhältnisse zu erzeugen. Aus diesen Beziehungen konnten Gleichungen abgeleitet werden, die die Abhängigkeit der Plasmafrontgeschwindigkeit und der Wirkung der Vorionisation von den Parametern beschreiben. Die experimentellen Ergebnisse sprechen für die Richtigkeit der abgeleiteten Formeln.

Thema einer früheren Arbeit¹ war die Messung der Plasmafrontgeschwindigkeit in einem T-Rohr mit einer 3 cm-Mikrowellenapparatur. Dazu wurde über das T-Rohr aus Pyrexglas ein zylindrischer Metallhohlleiter geschoben. Infolge des DOPPLER-Effektes erhielt man eine Differenzfrequenz als ein Maß für die Geschwindigkeit. Allerdings wirkte sich eine Vorionisation des Gases störend aus, so daß die Geschwindigkeit erst in größerer Entfernung von der Entladungsstrecke bestimmt werden konnte. Der

Nachweis dieser Vorionisation war andererseits ein interessantes Nebenergebnis.

Die vorliegende Arbeit behandelt Messungen mit dieser Anordnung, die an einem T-Rohr größerer Länge und an einer anderen Entladungsbatterie wiederholt wurden. In dem interessierenden Druckbereich von 0,5 bis 50 Torr leuchtet nämlich die Plasmafront nach einer druckabhängigen Laufstrecke nicht mehr, so daß Trommelkamera und Multiplier als Diagnosemittel versagen.

Weiterhin wurde untersucht, ob sich durch Messung der reflektierten Leistung die Elektronendichte des vorionisierten Gases bestimmen läßt.

¹ H. KLINGENBERG u. E. MEDER, Z. Naturforsch. 18 a, 459 [1963].