

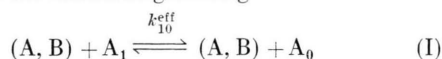
## Schwingungsrelaxation in binären Gemischen zweiatomiger Gase

Von H.-J. BAUER und H. ROESLER

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Z. Naturforsch. **19 a**, 656–658 [1964]; eingegangen am 4. April 1964)

### Theoretische Grundlagen

Untersuchungen der Schwingungsrelaxation in Gasgemischen verfolgen den Zweck, Aufschlüsse über die Abregungswahrscheinlichkeit eines Schwingungsquants bei einem heteromolekularen Stoß zu liefern. Im einfachsten Fall besitzt nur eine der beiden Molekülsorten einen inneren Freiheitsgrad ( $A_0$  im Grundzustand,  $A_1$  im angeregten Zustand), der im Stoß AA oder im Stoß AB abgeregt werden kann. Beide Elementarprozesse lassen sich in der Reaktionsgleichung



zusammenfassen;  $(A, B)$  bedeutet hierin den im Stoß nicht veränderten Stoßpartner A oder B, deswegen besitzt (I) eine Geschwindigkeitskonstante, die von der Zusammensetzung abhängt<sup>1</sup>:

$$k_{10}^{\text{eff}} = k_{10}^A x_A + k_{10}^B x_B. \quad (1)$$

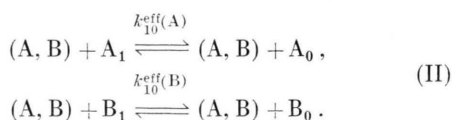
$k_{10}^{\text{eff}}$  bestimmt die isotherme Relaxationsfrequenz beim Einheitsdruck  $1/\tau_{pT}^0$  wie folgt:

$$1/\tau_{pT}^0 = k_{10}^{\text{eff}} (1 + c_{A1}/c_{A0}). \quad (2)$$

Aus der experimentell gewonnenen linearen Funktion  $1/\tau_{pT}^0$  über  $x_A$  erhält man daher  $k_{10}^A$  und  $k_{10}^B$ . Der vom Relaxationsprozeß betroffene Anteil der Molwärme hängt ebenfalls linear von  $x_A$  ab:

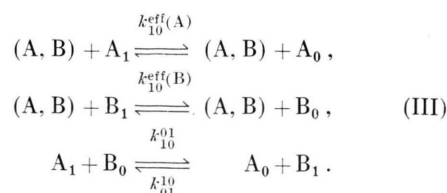
$$\delta C = x_A C_{vib}. \quad (3)$$

Besitzt das Gas B ebenfalls innere Zustände ( $B_0$  und  $B_1$ ), so ist auch für B eine Reaktion analog zu (I) anzusetzen:



Da jeder dieser Elementarprozesse nur auf ein Anregungsgleichgewicht wirkt, sind diese Gleichgewichte voneinander unabhängig; zu ihnen gehört je ein isothermer Relaxationsprozeß mit in  $x_A$  linearen Kenngrößen (2) und (3).

(II) enthält alle Prozesse, bei denen nur ein Molekül seinen Zustand ändert. Einfluß auf das Relaxationsverhalten könnten jedoch auch Stöße haben, bei denen innere Energie zwischen beiden Molekülen direkt ausgetauscht wird. Dann hat man die Prozesse



Die 3. Reaktion in (III) koppelt die Anregungsgleichgewichte von Gas A und Gas B, weil sie eine Störung des Gleichgewichts A während des Relaxationsprozesses auf das Gleichgewicht B überträgt. Die beiden isothermen Relaxationsprozesse besitzen daher an Stelle von (2) und (3) folgenden Zusammenhang<sup>1</sup> mit  $x_A$  bzw.  $x_B = 1 - x_A$ :

$$\left( \frac{1}{\tau_{pT}^0} - \frac{x_A}{\tau_{AA}^0} - \frac{x_B}{\tau_{AB}^0} \right) \left( \frac{1}{\tau_{pT}^0} - \frac{x_A}{\tau_{BA}^0} - \frac{x_B}{\tau_{BB}^0} \right) - k_{10}^{01} k_{01}^{10} x_A x_B = 0, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \delta_{1,2} C = & \left\{ x_A C_{vib}^A \left[ \frac{1}{\tau_{1,2}^0} - \frac{x_A}{\tau_{AA}^0} - \frac{x_B}{\tau_{AB}^0} \right] \right. \\ & + x_B C_{vib}^B \left[ \frac{1}{\tau_{1,2}^0} - \frac{x_A}{\tau_{BA}^0} - \frac{x_B}{\tau_{BB}^0} \right] \\ & \left. \mp 2 x_A x_B \left[ \frac{C_{vib}^A C_{vib}^B k_{10}^{01} k_{01}^{10}}{\tau_{1,2}^0} \right] \right\} / \left( \frac{1}{\tau_1^0} - \frac{1}{\tau_2^0} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

mit der Indizierung  $\tau_1 < \tau_2$  und den Abkürzungen

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{AA}^0} &= k_{10}^A(A) \left( 1 + \frac{c_{A1}}{c_{A0}} \right), \\ \frac{1}{\tau_{AB}^0} &= \left[ k_{10}^B(A) + k_{10}^{01} / \left( 1 + \frac{c_{B1}}{c_{B0}} \right) \right] \left( 1 + \frac{c_{A1}}{c_{A0}} \right), \\ \frac{1}{\tau_{BB}^0} &= k_{10}^B(B) \left( 1 + \frac{c_{B1}}{c_{B0}} \right), \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{BA}^0} &= \left[ k_{10}^A(B) + k_{01}^{10} / \left( 1 + \frac{c_{A1}}{c_{A0}} \right) \right] \left( 1 + \frac{c_{B1}}{c_{B0}} \right), \\ k_{01}^{10} &= k_{10}^{01} c_{A1} c_{B0} / c_{A0} c_{B1} \end{aligned} \quad (7)$$

Die Relaxationsfrequenzen, über  $x_B$  aufgetragen, liegen nach (4) auf einem Kegelschnitt.

Ehe man diese Beziehungen zur Deutung akustischer Ergebnisse verwenden kann, müssen allerdings die unter adiabatischen Bedingungen gewonnenen Ergebnisse auf isotherme Verhältnisse umgerechnet werden<sup>1,2</sup>. Die diesbezüglichen Formeln des einfachen Relaxationsprozesses lassen sich hierfür bei kleiner Schwingungswärme mit ausreichender Genauigkeit anwenden.

### Experimentelle Ergebnisse

Aus der Dämpfung eines Zylinderresonators<sup>3,4</sup> wurde die Schallabsorption in  $O_2 - N_2$ - und  $O_2 - CO$ -Gemischen untersucht.

<sup>1</sup> H.-J. BAUER in „Physical Acoustics“, Vol. II A, Hrsgb. W. P. MASON, New York 1964, im Druck.

<sup>2</sup> K. F. HERZFELD u. T. A. LITOVITZ, Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves, Academic Press Inc., New York 1959, S. 93.

<sup>3</sup> L. FRITSCH, Acustica **10**, 189, 199 [1960].

<sup>4</sup> H. O. KNESER u. H. ROESLER, Acustica **9**, 224 [1959].



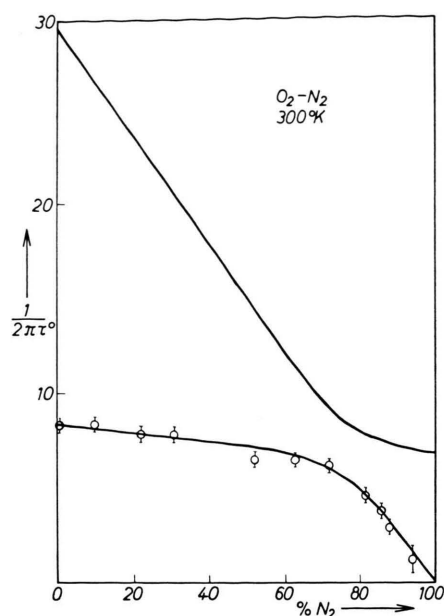


Abb. 1. Isotherme Relaxationsfrequenzen in  $O_2-N_2$ -Gemischen.

In den  $O_2-N_2$ -Gemischen ( $\Theta_{O_2}=2230^\circ K$ ,  $\Theta_{N_2}=3340^\circ K$ ) fanden wir jeweils nur ein Absorptionsmaximum. Aus Höhe und Halbwertsbreite konnten wir entnehmen, daß die gesamte Schwingungswärme des Gemischs einem einfachen Relaxationsprozeß folgt; nur bei  $O_2$ -Konzentrationen unter 20% war eine Verbreiterung angedeutet. Abb. 1 zeigt die Relaxationsfrequenz in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und den an die experimentellen Punkte angepaßten Kegelschnitt. Wie eine nachträgliche Rechnung mit (5) zeigt, liegt die zum schnelleren Relaxationsprozeß gehörige innere Molwärme  $\delta_1 C$  im Bereich guter Meßgenauigkeit ( $x_{O_2} > 0,2$ ) unter der Nachweisgrenze, weshalb dieser Prozeß experimentell nicht gefunden werden konnte. Die Analyse mit Hilfe von (4), (6) und (7) ergibt für die Geschwindigkeitskonstanten die in Tab. 2 angegebenen Werte. Läßt man den geringen Unterschied des gaskinetischen Querschnitts und der mittleren Relativgeschwindigkeit für AA- und AB-Stöße außer acht, so verhalten sich die Übergangswahrscheinlichkeiten pro Stoß  $P$  für die einzelnen Prozesse wie die Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. 2): Es ist also für die Abregung

des  $O_2$  der Stoßpartner  $N_2$  nur  $(40+3,5)/52=0,8$ -mal so wirksam wie  $O_2$  selbst. Bei jedem  $40/3,5=12$ -ten dieser Abregungsprozesse wird gleichzeitig das  $N_2$ -Molekül angeregt. Für die Abregung des  $N_2$  ist  $O_2$  sehr wirksam, weil  $k_{10}^B(B)$  sehr viel kleiner ist als die zur 3. Rückreaktion gehörige Geschwindigkeitskonstante  $k_{01}^{10}$ .

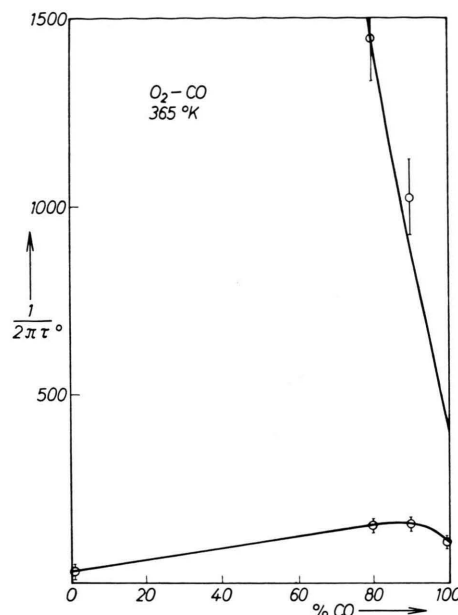


Abb. 2. Isotherme Relaxationsfrequenzen in  $O_2-CO$ -Gemischen.

Die in  $O_2-CO$ -Gemischen ( $\Theta_{O_2}=2230^\circ K$ ,  $\Theta_{CO}=3080^\circ K$ ) gefundenen stark verbreiterten Absorptionsmaxima ließen sich in je zwei Einzelmaxima der theore-

	80% CO		90% CO	
	$\delta_1 C$	$\delta_2 C$	$\delta_1 C$	$\delta_2 C$
Aus Abb. 2 mit (5) berechnete Werte	0,0028 R	0,025 R	0,0023 R	0,019 R
Experimentelle Werte	0,006 R	0,018 R	0,003 R	0,016 R

Tab. 1. Vergleich der aus den Relaxationsfrequenzen berechneten mit den experimentellen inneren Molwärmern.

Gas A — B	T [°K]	$\tau_c^0$ [ $10^{-10}$ s]	$k_{10}^A(A)$	$k_{10}^B(A)$	$k_{10}^A(B)$	$k_{10}^B(B)$ [ $s^{-1} atm^{-1}$ ]	$k_{10}^{01}$	$k_{01}^{10}$ [vgl. (7)]
$O_2-N_2$ (1/P-Werte in $10^6$ Stößen)	300	1,6	52 120	40 160	?	< 5	3,5 1800)	150
$O_2-CO$ (1/P-Werte in $10^6$ Stößen)	365	1,9	180 30	380 14	?	700 7,5	2300 2,3)	23000

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten  $k$  und Übergangswahrscheinlichkeiten  $P$  pro Stoß. Letztere wurden aus den  $k$ -Werten mit Hilfe von  $k=P/p \tau_c=P/\tau_c^0$  ( $\tau_c^0$ =mittlere stoßfreie Zeit beim Einheitsdruck  $p=1 atm$ ) berechnet.

tischen Halbwertsbreite zerlegen. In Abb. 2 sind die gefundenen Relaxationsfrequenzen über  $x_B$  aufgetragen. Zur Konstruktion des Kegelschnitts wurden 5 Meßpunkte benutzt, die Abweichung des sechsten Punktes ist erträglich. Aus dem Kegelschnitt und den Schwingungswärmen  $C_{vib}^A = 0,082 R$ ,  $C_{vib}^B = 0,015 R$  der reinen Gase lassen sich die inneren Molwärmen  $\delta_1 C$  und  $\delta_2 C$  der beiden Relaxationsprozesse berechnen (Tab. 1). Eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist beim heutigen Stand der Meßtechnik nicht zu erwarten, da bei der Auflösung verbreiteter Absorptionsmaxima in Einzelprozesse etwaige Meßfehler besonders stark in deren Relaxationsbeträge und damit in die  $\delta C$ -Werte eingehen. Eine Analyse der Abb. 2 ergibt die Geschwindigkeitskonstanten in Tab. 2. CO ist

also zur Abregung des  $O_2$  15-mal wirksamer als dieses selbst; in 13 von 15 Abregungsprozessen wird gleichzeitig das CO-Molekül angeregt.

An beiden Systemen konnte also nachgewiesen werden, daß die direkte Übertragung von Schwingungsenergie bei heteromolekularem Stoß berücksichtigt werden muß. Nur so lassen sich die vom linearen Verlauf abweichenden  $1/\tau - x_B$ -Diagramme interpretieren. Man erhält dann auch Auskunft über die Zahl der in heteromolekularen Stößen bewirkten An- und Abregungsprozesse, die simultan stattfinden.

Herrn Prof. H. O. KNESER danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln.

### Experimentelle Bestimmung des Transportquerschnittes $Q_{eH}$ und der elektrischen Leitfähigkeit von Wasserstoff mit Hilfe eines wandstabilisierten Lichtbogens

Von V. KÜHN und H. MOTSCHMANN

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforsch. **19 a**, 658—659 [1964]; eingegangen am 18. April 1964)

Im Verlauf von Untersuchungen an einem wandstabilisierten Wasserstoffbogen wurde eine Bestimmung des Wirkungsquerschnittes des neutralen Wasserstoffatoms gegenüber Stoß thermischer Elektronen ( $\approx 0,8$  eV) vorgenommen.

Der Bogen brannte zwischen Wolframelektroden auf seiner ganzen Länge in nachgereinigtem Wasserstoff (Reinheitsgrad 99,9%); zur Wandstabilisierung diente eine von MAECKER<sup>1</sup> angegebene Anordnung (Stabilisierungskaskade). Mit Hilfe der photographisch-photometrisch gemessenen absoluten Intensität zweier Linien der BALMER-Serie ( $H_\beta$  und  $H_\gamma$ ) wurde die Temperaturverteilung innerhalb des elektrisch leitfähigen Bereiches der Bogensäule für die Bogenstromstärken 5, 10 und 20 A bestimmt (Achsentemperaturen 9600, 10 000 und 11 000 °K). Aus den Temperaturverteilungen, der gemessenen elektrischen Feldstärke und dem Bogenstrom erhält man über die Stromtransportgleichung

$$I = 2 \pi E \int_0^R \sigma r dr \quad (1)$$

in bekannter Weise die für das hier vorliegende Temperaturintervall (5000—11 000 °K) in erster Näherung konstant zu setzenden Transportquerschnitte der Neutralteilchen.

Zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit diente die Beziehung

$$\sigma = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{e^2 n_e}{\sqrt{m_e k T}} \cdot \frac{1}{n_{H_2} Q_{eH_2} + n_H Q_{eH} + n_e Q_{eH^+}}, \quad (2)$$

für den Ionenquerschnitt  $Q_{eH^+}$  wurde ein aus der SPITZERschen Gleichung<sup>2</sup> abgeleiteter Ausdruck

$$Q_{eH^+} = \frac{9 \pi^2}{128 \gamma_E} \cdot \frac{e^2}{(k T)^2} \cdot \ln \left( \sqrt[3]{\frac{9}{8 \pi}} \cdot \frac{k T}{e^2 n_e^{1/3}} \right), \quad \gamma_E = 0,5816 \quad (3)$$

benutzt, während der nur sehr schwach eingehende Querschnitt  $Q_{eH_2}$  zu  $10 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>2</sup> abgeschätzt worden ist. Die in Gl. (2) eingehenden Teilchendichten  $n_{H_2}$ ,  $n_H$  und  $n_e = n_{H^+}$  wurden unter Voraussetzung lokalen thermischen Gleichgewichts mit Hilfe des DALTONSchen Ge-

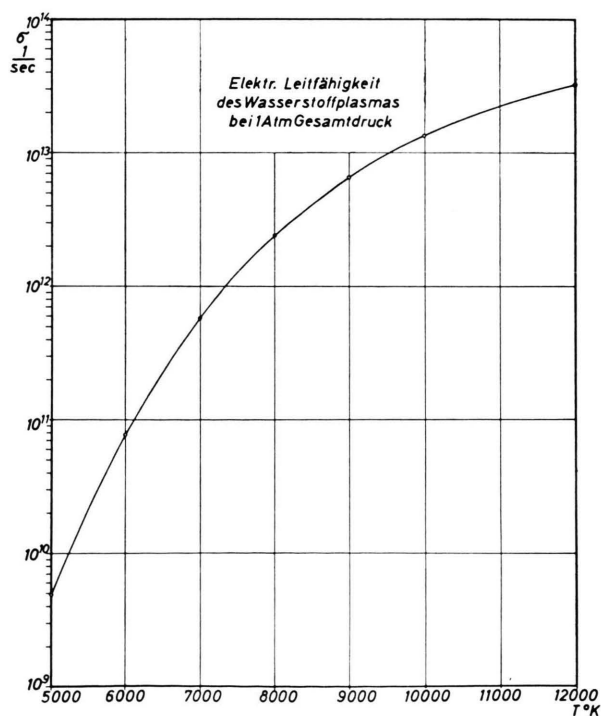


Abb. 1. Elektrische Leitfähigkeit von Wasserstoff.

<sup>1</sup> H. MAECKER, Z. Naturforsch. **11 a**, 457 [1956].

<sup>2</sup> L. SPITZER u. R. HÄRM, Phys. Rev. **89**, 977 [1953].