

# Über eine Methode zur Bestimmung der Dissoziationsrelaxationszeiten in Kr–Cl<sub>2</sub>-Gemischen

G. PIETSCH \*

Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. 27 a, 996–999 [1972]; eingegangen am 7. Februar 1972)

*About a Method to Determine Dissociation Relaxation Times in Kr-Cl<sub>2</sub>-mixtures*

Streak photographs from the emission of shock tube heated Kr-Cl<sub>2</sub>-mixtures show two regions in the reflected wave with different front velocities and different temperatures. The region near the end plate of the shock tube is assigned to the dissociation relaxation zone of the incident shock, the following to the equilibrium zone. The relaxation times are determined from these photographs in combination with the data of the incident shock.

## I. Phänomenologie

Zur Erzeugung des Elektronenaffinitätskontinuums von Chlor sind in einer früheren Arbeit<sup>1</sup> Kr–Cl<sub>2</sub>-Gemische mit dem Stoßwellenrohr untersucht worden. Bei diesen Experimenten traten folgende Besonderheiten auf:

1. Bei vergleichbaren Versuchsbedingungen (Druck, Zusammensetzung des Testgases und der Membranplatzdruck konstant) wurde in einer Versuchsreihe der Abstand des Beobachtungsortes von der reflektierenden Wand geändert. Damit ist es möglich, Intensitätsmessungen an verschiedenen Orten innerhalb des „plugs“ der reflektierten Stoßwelle durchzuführen. Entgegen den Erwartungen (Abkühlung durch Randschichtausbildung etc.) wurde ein Ansteigen der Intensität mit größer werdendem Abstand von der Rohrendwand beobachtet. Dieser Anstieg setzt sich solange fort, bis er nach etwa vier Zentimeter Entfernung in ein Plateau einmündet (s. Abb. 1).

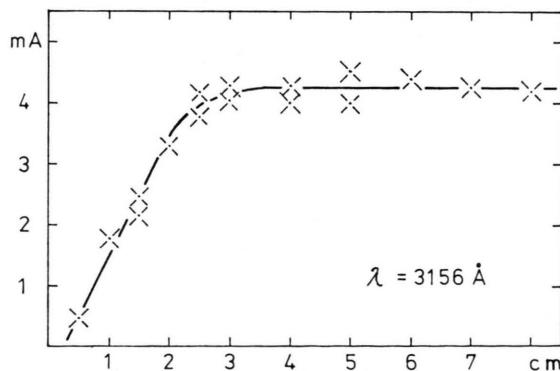


Abb. 1. Photomultiplierstrom vom Leuchten der reflektierten Stoßwelle in Abhängigkeit vom Beobachtungsort bei konstanten Versuchsbedingungen.

2. Die Schmieraufnahmen vom Leuchten der reflektierten Welle weisen eine Anomalie auf. Das Stoßwellenplasma scheint zweigeteilt zu sein. An der Rohrendwand befindet sich eine mehrere Zentimeter breite, weniger intensiv leuchtende Plasmaschicht. In dieser Zone hat die Stoßfrontgeschwindigkeit einen nahezu konstanten aber kleineren Wert als in dem anschließenden, heller leuchtenden Gebiet. Das Plasma ist in einen Bereich niederer Temperatur am Stoßrohrende und einen Bereich höherer Temperaturen unterteilt (s. Abb. 2).

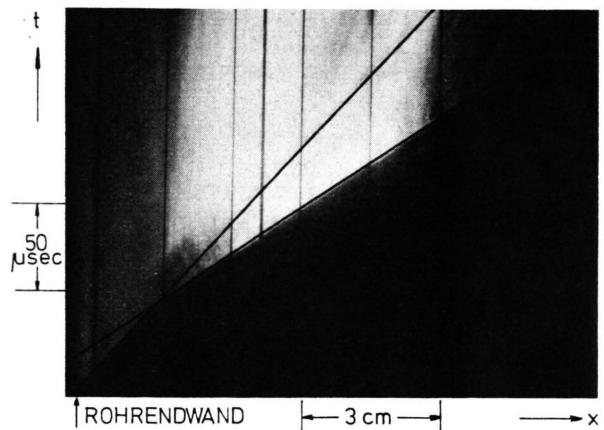


Abb. 2. Schmieraufnahme vom Leuchten der reflektierten Stoßwelle. Im Abstand von ca. 3 cm von der Rohrendwand ist eine deutliche Geschwindigkeitszunahme bemerkbar.

3. Die bei drei Wellenlängen aufgenommenen Multipliersignale des Leuchtens aus beiden Gebieten weisen charakteristische Unterschiede auf (Meßstellen

Sonderdruckanforderungen an das Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel, D-2300 Kiel 1, Olshausenstraße 40–60.

\* Zur Zeit AEG-Telefunken-Hochspannungsinstitut Kassel.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

len an linienfreien Stellen im Spektrum bei  $\lambda = 3455$ ,  $3343$  und  $3156 \text{ \AA}$ ). Die Signale aus der kälteren Plasmaschicht erreichen ihr Maximum nach etwa  $50 \mu\text{sec}$ , während in der heißeren Schicht das Maximum unmittelbar nach einem steilen Anstieg erreicht wird. Außerdem ist die spektrale Intensitätsverteilung unterschiedlich. In der kälteren Zone ist die Intensität bei längeren Wellenlängen größer als bei kürzeren. In der heißeren Plasmaschicht ist es umgekehrt. Hier entspricht sie der Energieverteilung im Affinitätskontinuum des Chlors, das bei den gewählten Versuchsbedingungen (Testgas: 72 Torr Kr + 8 Torr Cl<sub>2</sub>; Membranplatzdruck: 30 atm.) in reiner Form zu erwarten ist<sup>1</sup>.

4. Alle diese Erscheinungen treten nicht auf, wenn auf die Chlorbeimengung zum Testgas verzichtet wird.

## II. Deutung der Phänomene

Die beobachteten Effekte sind — wie aus Nr. 4 im vorhergehenden Abschnitt zu entnehmen — auf das Vorhandensein von Molekülen zurückzuführen. Aus den Schmieraufnahmen und dem Vergleich der Multipliersignale kann man weiterhin darauf schließen, daß in der kälteren Plasmaschicht ein relativ langsam verlaufender, endothermer Vorgang stattfindet. Dieser Vorgang wird offenbar durch Ereignisse verursacht, die hinter der Front der einfallenden Stoßwelle stattfinden. — Der gemäß den Versuchsbedingungen zu erwartende Gleichgewichtszustand wird erst im Plateaugebiet (Abb. 1) — bei den beschriebenen Versuchen ab vier Zentimeter Entfernung von der reflektierenden Wand — erreicht.

Alle Erscheinungen werden unter der Annahme verständlich, daß sich im Staugebiet der *reflektierten Stoßwelle* Relaxationsphänomene der *einfallenden Welle* auswirken.

Bei der Länge der beobachteten Relaxationszeiten und bei den Temperaturen in der einfallenden Stoßwelle scheiden Translations- und Rotationsgleichgewichtseinstellvorgänge aus. Außerdem ist die Temperatur so niedrig, daß der „plug“ der einfallenden Welle nicht leuchtet und daher auch Ionisationsrelaxation nicht in Frage kommt. Auch Messungen der Schwingungsrelaxationszeiten in Chlor und Chlor-Heliumgemischen (s. z. B.<sup>2</sup>) ergeben Zeiten einer anderen Größenordnung, so daß die beobachteten Phänomene auf die Dissoziationsrelaxation

von Chlormolekülen in der einfallenden Stoßwelle zurückgeführt werden müssen. Die beobachteten Effekte sind so zu deuten, daß die in der Stoßfront der einfallenden Welle auftretende hohe Temperatur die Moleküle nicht unmittelbar dissoziert. Es dauert in der einfallenden Welle relativ lange Zeit, bis das Gleichgewicht erreicht ist. — Bei der Reflexion der einfallenden Welle wird jedoch das Relaxationsgleichgewicht sofort erreicht.

## III. Abschätzung der Relaxationszeiten

Zur Bestimmung der Relaxationszeiten werden die Schmieraufnahmen des Gesamtlichtes der reflektierten Stoßwelle herangezogen.

Zum Verständnis des Zustandekommens der auf den Schmieraufnahmen unterscheidbaren Zonen werden zunächst die qualitativen Verhältnisse in der einfallenden Stoßwelle betrachtet (Abb. 3): Die in

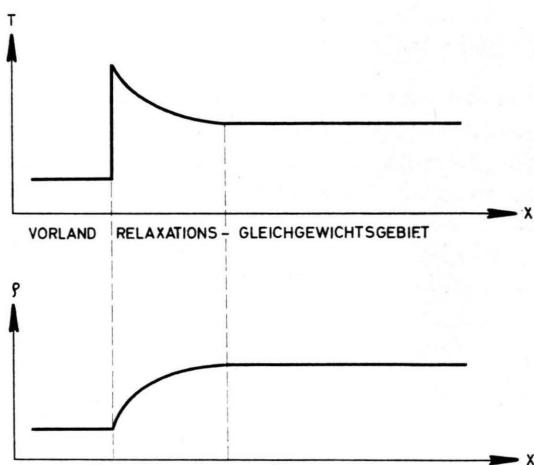


Abb. 3. Qualitativer Verlauf der Temperatur und der Dichte im „plug“ der einfallenden Stoßwelle.

der Stoßfront schlagartig angestiegene Temperatur nimmt im Relaxationsgebiet monoton ab, bis sie einen Gleichgewichtswert erreicht hat; entsprechend nimmt die Dichte auf Grund der Teilchenvermehrung zu<sup>3</sup>.

Die Abb. 4 zeigt schematisch drei Momentaufnahmen vom „plug“ der einfallenden bzw. der reflektierten Welle im Stoßrohr. Die niedere Temperatur in der Plasmaschicht nahe der Rohrendwand (Abb. 1) ist auf die momentan einsetzende Dissoziation von Molekülen bei der Reflexion der Stoßwelle zurückzuführen. Der Energieverbrauch für die Dissoziation hält die Temperatur niedrig. In den hinter

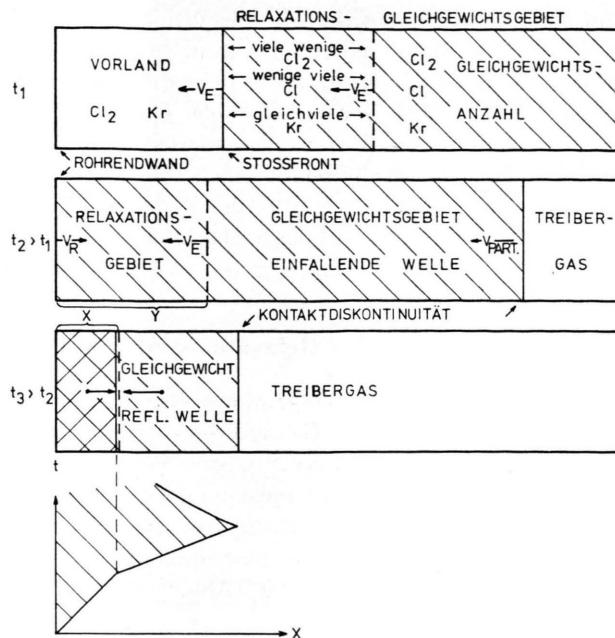


Abb. 4. Zur Entstehung der Schmieraufnahmen.

der einfallenden Stoßfront anschließenden Gebieten sind immer mehr Moleküle dissoziiert, der Energieverlust im Staugebiet wird geringer und die Temperatur wie auch die Geschwindigkeit steigen (siehe Abb. 1). Schließlich ist in der ankommenden Welle die Dissoziation im Gleichgewicht: Die Temperatur in der reflektierten Welle erreicht das Plateau und die Geschwindigkeit der rückläufigen Welle damit ihr Maximum.

Rechnungen unter Annahme einer mittleren Dichte und Temperatur im Relaxationsgebiet bestätigen, daß die in den Experimenten beobachtete Geschwindigkeitszunahme der reflektierten Stoßwellenfront von 40 bis 80% tatsächlich auftreten kann. Diese Geschwindigkeitszunahme überrascht zunächst. Mit der höheren Geschwindigkeit ist eine höhere Plastamtemperatur verbunden. Die Zone allmählich abfallender Temperatur in der einfallenden Welle – das Relaxationsgebiet (s. Abb. 3) – wird nach der Reflexion zur kälteren und damit langsameren Zone im Staugebiet der reflektierten Stoßwelle. Diese Erscheinung wird verständlich, wenn die gerichteten Teilchengeschwindigkeiten betrachtet werden. In der einfallenden Welle ist zwar die Temperatur im Relaxationsgebiet im Mittel größer als im Gleichgewichtsgebiet, die gerichtete Translationsenergie jedoch kleiner. Bei der Reflexion, wenn die Gaspartikel am Stoßrohrende aufgestaut werden, bewirkt die

kleinere Translationsgeschwindigkeit eine wesentlich geringere Aufheizung des Relaxationsgebietes gegenüber dem Gleichgewichtsgebiet. Quantitative Durchrechnung, deren Ergebnisse in der nachfolgenden Tabelle angegeben sind, bestätigt diese Deutung.

Tab. 1. Charakteristische Größen der einfallenden und reflektierten Stoßwelle an Hand eines Beispieles.

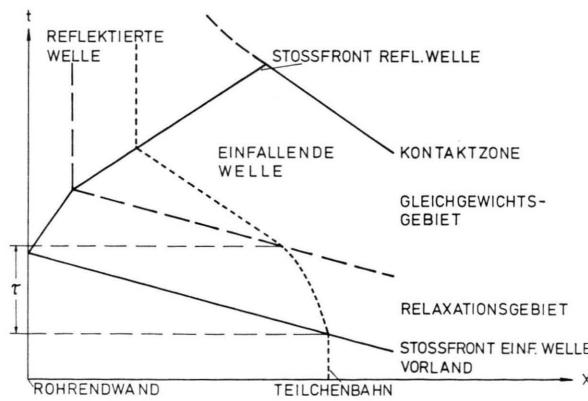
<i>T</i>	Temperatur in °K
<i>v</i> <sub>Front</sub> , <i>v</i> <sub>Part.</sub>	Stoßfront- und Teilchengeschwindigkeiten (im Laborsystem) in cm/sec
<i>ρ</i>	Dichte (Gramm/cm³)
<i>p</i>	Druck (dyn/cm²)
<i>α</i>	Dissoziationsgrad
<i>M</i>	mittleres Molekulargewicht in Gramm
<i>h</i>	Enthalpie pro Volumeneinheit (erg/cm³)

Einfallende Welle *		Reflektierte Welle **	
Stoßfront	Gleichgew.-	Stoßfront	Gleichgew.-
Relax.-Geb.	Gebiet	Relax.-Geb.	Gebiet
<i>T</i>	3755	2778	7031
<i>v</i> <sub>Front</sub>	$1,42 \cdot 10^5$	$1,42 \cdot 10^5$	$0,60 \cdot 10^5$
<i>v</i> <sub>Part.</sub>	$1,07 \cdot 10^5$	$1,16 \cdot 10^5$	0
<i>ρ</i>	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$4,03 \cdot 10^{-3}$
<i>p</i>	$5,49 \cdot 10^6$	$5,92 \cdot 10^6$	$3,14 \cdot 10^7$
<i>α</i>	0	0,95	1
<i>M</i>	82,5	75,3	75,0
<i>h</i>	$1,48 \cdot 10^7$	$2,02 \cdot 10^7$	$9,02 \cdot 10^7$
			$1,31 \cdot 10^8$

\* Für das Stoßfrontgebiet wurde angenommen, daß keine Dissoziation vorliegt.

\*\* Die Daten für die reflektierte Welle wurden unter den Voraussetzungen gewonnen, daß keine Reflexionsverluste auftreten ( $v_{Part.} = 0$ ) und daß vollständige Dissoziation vorliegt.

Im folgenden wird die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtsplasmas – wie sie aus den Schmieraufnahmen abgeleitet werden kann – als Relaxationszeit  $\tau$  bezeichnet (s. Abb. 5).

Abb. 5. Schematische Darstellung der Stoßwellenreflexion im  $x$ - $t$ -Diagramm für ein in der einfallenden Welle relaxierendes Testgas (vgl. Abb. 2).

Sei  $v_E$  die Frontgeschwindigkeit der einfallenden Welle,  $v_R$  die der reflektierten im „Relaxationsgebiet“, so gilt (s. Abb. 4):

$$\frac{x}{v_R} = \frac{y-x}{v_E}, \text{ so daß } y = \frac{x}{v_R} (v_E + v_R).$$

$y$  ist die Länge des Relaxationsgebietes in der einfallenden Stoßwelle,  $x$  die Länge des Relaxationsgebietes, wie sie in der reflektierten Welle auf der Schmieraufnahme erscheint. Damit gilt für die Relaxationszeit  $\tau$ :

$$\tau = \frac{y}{v_{\text{Part.}}} = \frac{x}{v_{\text{Part.}}} \frac{v_E + v_R}{v_R}.$$

$v_{\text{Part.}}$  ist die Teilchengeschwindigkeit im Labor-system.

Kennt man den Dichteverlauf im Relaxationsgebiet, so kann aus dem Massenerhaltungssatz über der Stoßfront

$$\varrho_{\text{Vorland}} v_E = \varrho_{\text{Stoßwelle}} (v_E - v_{\text{Part.}})$$

der Teilchengeschwindigkeitsverlauf im Relaxationsgebiet berechnet werden. Der Dichteverlauf ist nicht gemessen worden. WEIHS und MANHEIMER-TIMNAT<sup>4</sup> beobachten eine nahezu gleichmäßige Teilchenvermehrung bei der Dissoziation von CO<sub>2</sub> im Stoßwellenrohr. Entsprechend wird hier ein linearer Dichteverlauf angenommen, der über eine mittlere Dichte  $\bar{\varrho}$  auf eine mittlere Teilchengeschwindigkeit  $\bar{v}_{\text{Part.}}$  im Relaxationsgebiet führt.

$$\bar{\varrho} = \frac{\varrho_{\text{Front}} + \varrho_{\text{Gleichgewicht}}}{2},$$

$$\bar{v}_{\text{Part.}} = v_E \left( 1 - \frac{\varrho_{\text{Vorland}}}{\bar{\varrho}} \right).$$

$\varrho_{\text{Front}}$ ,  $\varrho_{\text{Gleichgewicht}}$  bedeuten die Dichten unmittelbar in der Stoßfront bzw. im Gleichgewichtsgebiet. Sie werden mit Hilfe der Rankine-Hugoniot-Gleichungen berechnet, wobei beachtet werden muß, daß bereits in der einfallenden Welle die Schwingung voll angeregt ist. — Damit erhält man für die Relaxationszeit:

$$\tau = \frac{y}{\bar{v}_{\text{Part.}}} = \frac{y}{v_E} \frac{\varrho_{\text{Front}} + \varrho_{\text{Gleichgewicht}}}{\varrho_{\text{Front}} + \varrho_{\text{Gleichgewicht}} - 2 \varrho_{\text{Vorland}}}.$$

Die Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

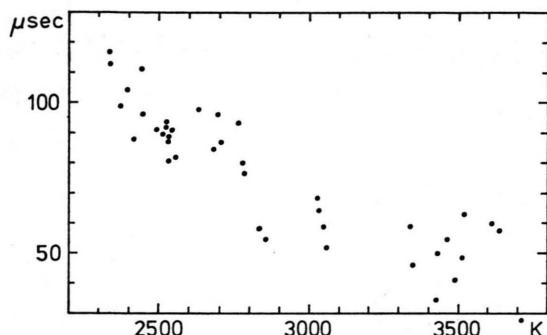


Abb. 6. Dissoziationsrelaxationszeiten in Kr-Cl<sub>2</sub>-Gemischen bei Drucken von ca. 5 bis 6 atm. in der einfallenden Stoßwelle über der Gleichgewichtstemperatur.

In Abb. 6 sind die oben definierten Relaxationszeiten aus 38 Versuchen über der Gleichgewichtstemperatur (die Fronttemperatur ist etwa 1000 °K höher) aufgetragen. Der Vorlanddruck beträgt bei diesen Experimenten zwischen 60 und 80 Torr (10% Cl<sub>2</sub>-Anteil), der Druck zwischen etwa fünf und sechs Atmosphären. Der Dissoziationsgrad bewegt sich

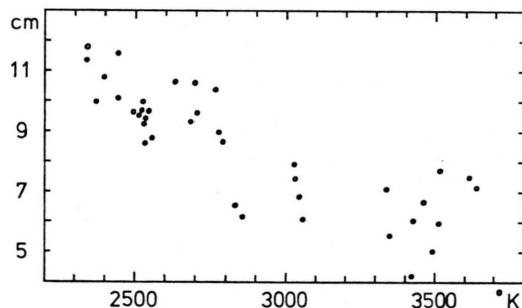


Abb. 7. Länge des Relaxationsgebietes in der einfallenden Stoßwelle über der Gleichgewichtstemperatur.

zwischen 0,744 und 0,996. Die Länge des Relaxationsgebietes in der einfallenden Stoßwelle beträgt zwischen vier und zwölf Zentimetern (s. Abb. 7).

Der Verfasser dankt dem Direktor des Kieler Instituts für Experimentalphysik, Herrn Professor Dr. W. LOCHTE-HOLTGREVEN, für das Interesse an dieser Arbeit und deren Förderung sowie dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

<sup>3</sup> In der einfallenden Stoßwelle ist im Relaxationsgebiet  $T \neq \text{const}$ , in der reflektierten — in der die Relaxationszeit vernachlässigt werden kann — wird in der kalten Zone  $T \approx \text{const}$  beobachtet.

<sup>4</sup> D. WEIHS u. Y. MANHEIMER-TIMNAT, AIAA J. 7, 764 [1969].

<sup>1</sup> G. PIETSCH, Z. Naturforsch. 27 a, 989 [1972]; voranste-hende Arbeit.

<sup>2</sup> E. F. SMILEY, J. Chem. Phys. 22, 2018 [1954].