Max Planck Research Group
Epistemes of Modern Acoustics

Sound & Science: Digital Histories

Einstein, Albert. “Schallausbreitung in teilweise dissoziierten Gasen.“ Sitzungsberichte Der Preussischen Akademie Der Wissenschaften 18: S. 380-385.

https: / / acoustics.mpiwg-berlin.mpg.de / node / 373

Scan licensed under: CC BY-SA 3.0 DE I Max Planck Institute for the History of Science

MAX PLANCK INSTITUTE
FOR THE HISTORY OF SCIENCE

Schallausbreitung in teilweise dissoziierten Gasen.

Von A. Einstein.

Während unsere Kenntnis von dem chemischen Gleichgewicht von Gasen weit vorgeschritten ist, besitzen wir über die Reaktionsgeschwindigkeit von Gasreaktionen nur unzureichende Kenntnisse. Eine besonders große Schwierigkeit für die experimentelle Erforschung der Reaktionsgeschwindigkeiten liegt darin, daß letztere durch feste Wände katalytisch beeinflußt werden. Auch die hohe Temperatur, an welche die meisten Gasreaktionen gebunden sind, macht Schwierigkeiten, nicht minder die zu erwartenden hohen Werte der Reaktionsgeschwindigkeit. Es scheint mir nun, daß sich all diese Schwierigkeiten dadurch umgehen ließen, daß man die Reaktionsgeschwindigkeiten indirekt aus Untersuchungen über die Schallausbreitung in teilweise dissoziierten Gasen ermittelt.

Daß solche Untersuchungen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit dienen können, erkennt man aus folgender Überlegung. Ändert man das Volumen eines teilweise dissoziierten Gases adiabatisch so rasch, daß in der Zeit der Volumänderung praktisch keine merkliche chemische Umsetzung stattfinden kann, so verhält sich das Gas hierbei wie ein gewöhnliches Gemisch. Ändert man das Volumen dagegen so langsam, daß der Vorgang praktisch aus lauter chemischen Gleichgewichtszuständen besteht, so wird die Abhängigkeit des Druckes von der Dichte eine andere sein, derart, daß die Kompressibilität des Gemisches geringer ist als im ersten Falle. Die Schallgeschwindigkeit wird also mit der Frequenz von einem Anfangswerte bis zu einem Grenzwert zunehmen müssen. Bei Frequenzen, die zwischen jenen beiden Extremen liegen, wird die Reaktion hinter der Verdichtung zurückbleiben, derart, daß eine Art zeitliches Zurückbleiben der Druckkurve gegenüber der Kurve der Dichtigkeit unter Verwandlung von mechanischer Arbeit in Wärme stattfindet. Im folgenden soll vorläufig nur eine theoretische Untersuchung der Schallausbreitung in einem teilweise dissoziierten Gase gegeben werden, wo-

bei eine Reaktion von denkbar einfachstem Typus ($J_2 \rightleftarrows J+J$) zugrunde gelegt wird[1].

Zuerst fassen wir den rein mechanischen Teil des Problems ins Auge. Die (EULERsche) Differentialgleichung der Bewegung für eine ebene Welle ist mit Rücksicht auf die bei Schallbetrachtungen üblichen Vernachlässigungen

$$-\frac{\partial \pi}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}. \tag{1}$$

Dabei bedeutet π die unendlich kleine Abweichung des Druckes vom Gleichgewichtswert p, ρ die (Gleichgewichts-) Dichte, u die Elongation eines Luftteilchens in Richtung der X-Achse bzw. der Wellennormale. Der Überdruck π steht in Beziehung zu der Verdichtung Δ, welche mit der Elongation u gemäß der Gleichung

$$\Delta = -\rho \frac{\partial u}{\partial x} \tag{2}$$

zusammenhängt. Wir suchen nach dem Fortpflanzungsgesetz einer gedämpften ebenen Sinuswelle, für welche wir ansetzen

$$\left.\begin{aligned} \pi &= \pi_0 \cos\left[\omega\left(t-\frac{x}{V}\right)+\phi\right] e^{-\beta x} \\ \Delta &= \Delta_0 \cos\left[\omega\left(t-\frac{x}{V}\right)\right] e^{-\beta x} \end{aligned}\right\}, \tag{3}$$

wobei π_0, Δ_0, ω, v, ϕ, β reelle Konstante sind. Die Phasendifferenz ϕ entspricht der Energiedissipation.

Statt des reellen Ansatzes (3) benutzen wir in der gewohnten Weise den komplexen Ansatz

$$\left.\begin{aligned} \pi &= \pi_0 e^{j(\omega t - ax + \phi)} \\ \Delta &= \Delta_0 e^{j(\omega t - ax)} \end{aligned}\right\}, \tag{4}$$

wobei zur Abkürzung

$$a = \frac{\omega}{V} - j\beta \tag{5}$$

gesetzt ist. Für u ist natürlich ein entsprechender Ansatz zu machen. Da (1) und (2) lineare Gleichungen mit reellen Koeffizienten sind, erfüllen nämlich die reellen Teile von π, Δ und u für sich allein ebenfalls diese Gleichungen. Die Vereinfachung der Untersuchung, die man durch diesen aus der Optik geläufigen Kunstgriff erzielt, liegt nicht

---

[1] Experimentelle Untersuchungen der hier in Betracht kommenden Art wurden bereits 1910 im NERNSTschen Laboratorium an N_2O_4 durchgeführt (vgl. F. KEUTEL, Berliner Dissertation, 1910). Dort ist bereits auf die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit hingewiesen.

nur darin, daß (4) bequemer zu differenzieren ist als (3), sondern insbesondere darin, daß gemäß (4)

$$\frac{\pi}{\Delta} = \frac{\pi_0}{\Delta_0} e^{j\Phi} = \text{konst.} \qquad 6)$$

ist. Aus (1), (2) und (6) folgt

$$\frac{\pi}{\Delta} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \qquad (7)$$

welche Gleichung sich von der gewöhnlichen Wellengleichung der linearen Schallwellen nur dadurch unterscheidet, daß auf der linken Seite statt der reellen Konstante $S^2 = \left(\frac{dp}{d\rho}\right)_{\text{adiab.}}$ die komplexe Konstante $\frac{\pi}{\Delta}$ steht.

Die Größe $\frac{\pi}{\Delta}$ ist aus der Untersuchung des cyklischen adiabatischen Prozesses zu ermitteln. Aus $\frac{\pi}{\Delta}$ läßt sich dann die Phasengeschwindigkeit V und die Dämpfungskonstante β ermitteln. Aus (7) erhält man nämlich mit Rücksicht auf (4) und (5)

$$a = \frac{\omega}{V} - j\beta = \omega \left(\frac{\pi}{\Delta}\right)^{-\frac{1}{2}}. \qquad (8)$$

Wenn β^2 klein ist gegen $\frac{\omega^2}{V^2}$ erhält man hieraus die bequemere Näherungsgleichung

$$V + j\frac{\beta V^2}{\omega} = \left(\frac{\pi}{\Delta}\right)^{\frac{1}{2}}. \qquad (8\,a)$$

Wir gehen nun an die Berechnung von $\frac{\pi}{\Delta}$, indem wir cyklische adiabatische Volumänderungen eines teilweise dissoziierten Gases betrachten. Es sei V das Volumen, ρ die Dichte des teilweise dissoziierten Gases, welches wir kleinen, zeitlich variabeln Veränderungen (ΔV, $\Delta\rho$, Δp usw.) unterwerfen. Dann ist

$$V\rho = mn = \text{konst.} \qquad (9)$$

m das Atomgewicht von J, n die Gesamtzahl der assoziierten und nicht assoziierten J-Atome in Molen bezeichnet. Dann leitet man leicht die aus (9) folgende Beziehung ab:

$$\frac{\pi}{\Delta} = \frac{\Delta p}{\Delta \rho} = \frac{1}{\rho}\left(p - \frac{\Delta(pV)}{\Delta V}\right). \qquad (10)$$

Wir können die Zustandsgleichung unsres Gases in der Form schreiben

$$pV = RT(n_1 + n_2), \qquad (11)$$

wobei n_1 die Zahl der Mole von J_2, n_2 die Zahl der Mole des dissoziierten J-Gases bedeutet, so daß man hat

$$n = 2n_1 + n_2. \qquad (12)$$

Aus (11) und (12) folgt

$$\Delta(pV) = R(n_1 + n_2)\Delta T + RT(\Delta n_1 + \Delta n_2)$$

oder mit Rücksicht auf (12) und auf die Konstanz von n

$$\Delta(pV) = R(n_1 + n_2)\Delta T - RT\Delta n_1. \qquad (13)$$

Wir haben nun noch zwei Relationen aufzusuchen, welche ΔT und Δn_1 durch ΔV auszudrücken gestatten; dann ist wegen (10) unsere Berechnung von $\frac{\pi}{\Delta}$ beendet. Da der Prozeß adiabatisch sein soll, so gilt für jedes Zeitelement

$$CdT - Ddn_1 = -pdV,$$

wobei C die Summe der Wärmekapazitäten des dissoziierten und des nicht dissoziierten Teiles, D die Dissoziationswärme pro Mol (bei konstantem Volumen) bedeutet. Es gilt also mit der von uns erstrebten Genauigkeit auch die Gleichung

$$0 = C\Delta T - D\Delta n_1 + p\Delta V. \qquad (14)$$

Wir haben ferner die während des Zeitelementes dt stattfindende chemische Umsetzung ins Auge zu fassen. Dabei müssen wir über die Dynamik der Zerfallsreaktion eine Hypothese machen, welche dann umgekehrt durch die Schallbeobachtungen geprüft wird. Die vom formalen Standpunkt einfachste, aber vom kinetischen Standpunkte keineswegs naheliegendste Annahme ist die, daß die Zerfallsreaktion eine Reaktion von der ersten Ordnung sei, d. h. daß

$$\varkappa_1 \frac{n_1}{V}$$

Moleküle J_2 pro Zeiteinheit und Volumeinheit zerfallen. Diese Hypothese setzt nämlich voraus, daß die Zusammenstöße der Moleküle nicht unmittelbar den Zerfall bewirken. Es wäre ja möglich, daß Moleküle von bestimmter (innerer) Energie eine bestimmte Zerfallwahrscheinlichkeit hätten, etwa nach Art der radioaktiven Atome. Oder es wäre möglich, daß die Strahlung den Molekülzerfall bewirkte, welche Meinung in letzter Zeit von J. PERRIN mit großem Nachdruck vertreten wurde. Würde der Zerfall durch Zusammenstoß von zwei Molekülen

J_2 oder eines Moleküls J_2 mit einem Atom J bewirkt, so würde an die Stelle des obigen Ausdruckes

$$\varkappa_1\left(\frac{n_1}{V}\right)^2 \text{ bzw. } \varkappa_1\left(\frac{n_1}{V}\right)\left(\frac{n_2}{V}\right)$$

treten müssen, wobei $\varkappa_1$ jeweilen von den Konzentrationen unabhängig zu denken ist. Wir können alle diese Möglichkeiten dadurch berücksichtigen, daß wir bei dem Ausdruck $\varkappa_1 \frac{n_1}{V}$ bleiben, aber eine Abhängigkeit von $\varkappa_1$ von den Konzentrationen beider Molekülarten als möglich ins Auge fassen.

Für die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung haben wir entsprechend

$$\varkappa_2\left(\frac{n_2}{V}\right)^2$$

zu setzen. Wir bekommen demnach für das Zeitelement dt die Relation:

$$V\left[\varkappa_1\frac{n_1}{V}-\varkappa_2\left(\frac{n_2}{V}\right)^2\right]dt=-dn_1$$

oder

$$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}n_1-\frac{n_2^2}{V}=-\frac{1}{\varkappa_2}\frac{dn_1}{dt}. \qquad (15)$$

Dabei ist $\frac{\varkappa^1}{\varkappa_2}=\varkappa$ die Konstante des Massenwirkungsgesetzes, für welche bekanntlich die Beziehung gilt

$$\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{dT}=\frac{D}{RT^2}. \qquad (16)$$

Um aus Gleichung (15) Nutzen zu ziehen, wenden wir sie auf einen Zustand an, der sich von dem Gleichgewichtszustand unendlich wenig unterscheidet. Wir erhalten so mit Rücksicht auf (16) und (12), indem wir nun wieder die Zeichen $\varkappa_1, \varkappa_2, \varkappa, n_1, n_2, V$ auf den Gleichgewichtszustand (Ruhezustand) beziehen:

$$0=\frac{\varkappa D n_1}{RT^2}\Delta T+\left(\varkappa+\frac{4n_2}{V}\right)\Delta n_1+\frac{1}{\varkappa_2}\frac{d\Delta n_1}{dt}+\left(\frac{n_2}{V}\right)^2\Delta V=0.$$

Indem wir voraussetzen, daß die Variabeln ΔT, Δn_1 und ΔV cyklische Veränderungen durchlaufen und sie zu komplexen Größen ergänzen, die alle den Faktor $e^{j\omega t}$ haben, können wir dafür nach Ausführung der Differentiation im vierten Gliede setzen

$$0=\frac{\varkappa D n_1}{RT^2}\Delta T+\left(\varkappa+\frac{4n_2}{V}+\frac{j\omega}{\varkappa_2}\right)\Delta n_1+\left(\frac{n_2}{V}\right)^2\Delta V. \qquad (17)$$

Durch Auflösung des Gleichungssystems (13), (14), (17) ergeben sich ΔT, Δn_1 und ΔV in Funktion von $\Delta(pV)$. Für den Quotienten $\frac{\Delta(pV)}{\Delta V}$ erhält man so

$$-\frac{\Delta(pV)}{\Delta V} = \frac{p\left[+\frac{\varkappa D n_1}{T} + R(n_1+n_2)\left(\varkappa + \frac{4n_2}{V} + \frac{j\omega}{\varkappa_2}\right)\right] + \left(\frac{n_2}{V}\right)^2 [RD(n_1+n_2) - CRT]}{C\left(\varkappa + \frac{4n_2}{V} + \frac{j\omega}{\varkappa_2}\right) + \frac{\varkappa D^2 n_1}{RT^2}}. \quad (18)$$

Aus (18) und (10) folgt zunächst mit Rücksicht auf die Gleichgewichtsbedingung $\varkappa_1 \frac{n_1}{V} = \varkappa_2 \left(\frac{n_2}{V}\right)^2$:

$$\frac{\pi}{\Delta} = \frac{p}{\rho}\left[1 + \frac{\varkappa_1 A + jR\omega}{\varkappa_1 B + j\bar{c}\omega}\right], \quad (19)$$

wobei gesetzt ist

$$\bar{c} = \frac{C}{n_1+n_2} = \frac{c_1 n_1 + c_2 n_2}{n_1+n_2}. \quad (20)$$

$$A = \left(2\frac{D}{T} - \bar{c}\right)\frac{n_1}{n_1+n_2} + R\left(1 + 4\frac{n_1}{n_2}\right). \quad (21)$$

$$B = \frac{D^2}{RT^2}\frac{n_1}{n_1+n_2} + \bar{c}\left(1 + 4\frac{n_1}{n_2}\right). \quad (22)$$

Durch (19) und (8) ist unsere Aufgabe vollständig gelöst. Es folgt zunächst

$$V_{\omega=\infty} = \sqrt{\frac{p}{\rho}\left(1 + \frac{R}{\bar{c}}\right)}. \quad (23)$$

Hieraus kann $\bar{c}$ experimentell bestimmt und bei bekannter Dissoziationsformel A und B berechnet werden. Es folgt ferner aus (19)

$$V_{\omega=0} = \sqrt{\frac{p}{\rho}\left(1 + \frac{A}{B}\right)}. \quad (24)$$

Für solche Frequenzen, bei denen die Schallabsorption hinreichend klein ist, ergibt sich ferner die Näherungsgleichung

$$V = \sqrt{\frac{p}{\rho}\left(1 + \frac{\varkappa_1^2 AB + R\bar{c}\omega^2}{\varkappa_1^2 B^2 + \bar{c}^2\omega^2}\right)}, \quad (25)$$

welche (23) und (24) als Spezialfälle umfaßt. Sie kann zur Bestimmung von $\varkappa_1$ dienen. Durch Versuche bei verschiedenen Gasdichten ist endlich zu ermitteln, ob $\varkappa_1$ von der Dichte abhängig ist.

Ausgegeben am 29. April.