

Über die Temperaturfunction der Zustandsgleichung der Gase

Dr. Gustav Jäger.

In seiner Abhandlung »Über das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur«¹ sagt Clausius über die Gründe, wesshalb das Verhalten der Gase dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze nicht vollkommen entspricht, Folgendes: »Für den vollkommenen Gaszustand ist anzunehmen, dass jede zwei Moleküle, welche zusammenfliegen sich nach dem Zusammenstosse wieder trennen. Wenn das Gas dagegen zur Flüssigkeit condensirt ist, so findet ein ganz anderes Verhalten statt, nämlich dass die Moleküle im Allgemeinen durch ihre gegenseitige Anziehung zusammengehalten werden und nur ausnahmsweise, bei besonders günstigem Zusammentreffen der Bewegungsphasen, einzelne Moleküle sich von der übrigen Masse trennen. Zwischen diesen beiden extremen Zuständen kann man sich nun wohl einen Zwischenzustand von der Art denken, dass zwar der Regel nach die Moleküle sich nach dem Zusammenstosse wieder trennen, dass es aber doch zuweilen vorkommt, dass zwei Moleküle nach dem Zusammentreffen sich nicht wieder trennen, sondern nur gegen einander oscilliren, während sie die fortschreitende Bewegung gemeinsam ausführen, bis etwa durch die bei weiteren Zusammenstößen eintretende Veränderung der Bewegung die Trennung wieder veranlasst wird. Die Anzahl solcher zusammenhaftenden Molekülpaare würde dann um so grösser werden, je niedriger die Temperatur und je geringer daher die mittlere

lebendige Kraft der Bewegung würde, und es könnten bei weiterem Sinken der Temperatur auch Fälle hinzukommen, wo nicht bloss zwei, sondern mehrere Moleküle zusammenhafteten und als Molekülgruppen die fortschreitende Bewegung gemeinsam machten.«

»Wenn ein solches Verhalten einträte, so würde dadurch die mittlere Stärke der gegenseitigen Anziehung der Moleküle wachsen, indem die vereinigt bleibenden Moleküle sich natürlich wegen der grösseren Nähe auch stärker anzögen, und demgemäss dürfte man die Grösse, welche in der Formel die gegenseitige Anziehung der Moleküle repräsentirt, nicht als von der Temperatur unabhängig betrachten, sondern müsste annehmen, dass sie mit sinkender Temperatur grösser würde«.

Ist diese von Clausius geäusserte Ansicht richtig, so muss sich die Zustandsgleichung der Gase ohneweiters aus der Theorie der Dissociation, bezüglich Association, herleiten lassen.

Ein dahin gehender Versuch wurde in jüngster Zeit von A. Leray¹ in seiner Abhandlung »Memoire sur la théorie cinétique des gaz« gemacht. Derselbe zeigt, dass man mit Berücksichtigung des Eigenvolumens und der Geschwindigkeitsänderung der Molekeln beim Zusammenstoss zur Gleichung:

$$pv = \frac{2}{3} a NT \left(1 + \frac{i}{v} \right) \quad (1)$$

gelangt, wobei p den Druck, v das Volumen, T die absolute Temperatur, N die Zahl der Molekeln des Gases bedeutet. a und i sind Constanten. Ohne sich nun auf eine Theorie der Dissociation einzulassen, weist Leray lediglich nach, dass man aus obiger Gleichung die van der Waals'sche Zustandsgleichung erhält, wenn man

$$N = N_o (1 - ep)$$

setzt, hingegen ergibt sich die von Clausius aus

$$N = N_o \left(1 - \frac{ep}{T} \right)$$

Ann. chim. phys. (6) XXV, S. 89 ff.

Unter N_0 ist die Zahl der Molekeln für einen gewissen Anfangszustand, bei welchem $p = 0$ ist, und unter e eine Constante zu verstehen.

M. Sarrau¹ schreibt die Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{k\varepsilon^{-T}}{(v+c_1)^2}$$

wobei $R, b, k, \varepsilon, c_1$ Constanten sind. Leray gelangt zur selben Gleichung, wenn er in Gleichung (1)

$$N = N_0 \left(1 - \frac{ep}{\varepsilon T}\right)$$

annimmt. Unter den drei Gleichungen für N ist jedoch keine, welche auch nur angenähert den Erscheinungen der Dissociation entsprechen würde. Leray begründet daher die Zustandsgleichung der Gase nicht weiter, als es schon durch Clausius und van der Waals geschehen ist, so dass ihre Form zum Theile wie bisher eine rein empirische bleibt.

Aufgabe des Folgenden soll es nun sein, unmittelbar von der Theorie der Dissociation ausgehend, die allgemeine Zustandsgleichung der Gase zu finden. Und zwar soll uns vorzüglich die Rolle der Temperatur interessiren, da die Beziehung zwischen Druck und Volumen bei constanter Temperatur durch die Gleichung von Clausius

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{\vartheta}{(v+c_1)^2} \quad (2)$$

als den Thatsachen vollkommen entsprechend dargestellt wird. Die Constante c_1 , sowie die Temperaturfunction ϑ ermangeln jedoch einer genügenden theoretischen Begründung.

Die verschiedenen Theorien der Dissociation der Gase, wie sie von van der Waals,² Boltzmann,³ L. Natanson⁴ u. a. gegeben worden sind, gelangen zur Gleichung

Compt. rend. 1890.

Beibl. IV, S. 752.

³ Wied. Ann. XXII, S. 55.

⁴ Wied. Ann. XXXVIII, S. 294.

$$N_1 = \frac{N_2^2}{v} f(t). \quad (3)$$

Dabei ist N_1 die Zahl der nicht dissociirten Molekeln, welche in der Masseneinheit des Gases enthalten sind, N_2 ist die Zahl der dissociirten Molekeln im nicht dissociirten Zustande. »Zerlegt sich also bei der Dissociation jede Molekel in zwei neue, und nur diesen Fall wollen wir untersuchen, so ist die Gesamtzahl der in der Masseneinheit des theilweise zerlegten Gases vorhandenen freien Molekeln $N_1 + 2N_2$ «. Bleibt die Temperatur constant, so können wir $f(t) = c$ setzen und erhalten

$$N_1 = \frac{c N_2^2}{v} \quad (4)$$

Daraus lässt sich, wie *Natanson* gezeigt hat,¹ sehr einfach die Abhängigkeit der Dissociation vom Drucke herleiten. Doch soll gleich jetzt bemerkt werden, dass dabei die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung nur eine angenäherte ist.

Sieht man von intramolecularen Kräften ab, so erhält man nach der kinetischen Theorie für den Druck eines Gases

$$p = \frac{N m u^2}{3(v-b)} = \frac{RT}{v-b} \quad (5)$$

Dabei ist N die Zahl der freien Molekeln, von welchen angenommen wird, dass ohne Rücksicht auf die Natur des Gases die kinetische Energie $\frac{m u^2}{2}$ für jede Molekel im Mittel bei constanter Temperatur dieselbe Grösse ist. Nennen wir N_0 die Zahl der Molekeln bei vollkommener Dissociation, so

$$N_0 = 2(N_1 + N_2). \quad (6)$$

Für die Zahl der freien Molekeln haben wir jedoch nach Obigem

$$N = N_1 + 2N_2. \quad (7)$$

Eliminiren wir aus den Gleichungen (4), (6) und (7) N_1 und N_2 , so gelangen wir leicht zu einer Beziehung zwischen N und N_0 in der Form

$$N = \frac{N_0}{2} - \frac{v}{2c} + \frac{v}{2c} \sqrt{1 + \frac{2c}{v} \Lambda_0}. \quad (8)$$

Daraus folgt für die Gleichung (5)

$$p = \frac{m u^2}{3(v-b)} \left(\frac{N_0}{2} - \frac{v}{2c} + \frac{v}{2c} \sqrt{1 + \frac{2c}{v} N_0} \right) \quad (9)$$

Das ist die dem gasförmigen und flüssigen Zustände gemeinsame Gleichung in weitgehender Allgemeinheit. In dieser Form ist die Gleichung in erster Linie bemerkenswerth für leicht dissociirende Gase, wie z. B. die Untersalpetersäure. Dass sich dieselbe genauer den Beobachtungen anschliesst als die gewöhnliche Form von Gibbs, welche man nach Natanson erhält, wenn man das einfache Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz

$$p v = \frac{N m u^2}{3}$$

zur Bestimmung anwendet, leuchtet von selbst ein, da unsere Gleichung um die Constante b bereichert ist.

A. J. Swart¹ geht bei der Bestimmung der Beziehung zwischen Druck und Volumen dissociirender Gase noch weiter, indem er ohne weiters die van der Waals'sche Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = \frac{N m u^2}{3}$$

nebst der Formel

$$N_1 = \frac{N_0^2}{v} f(t)$$

voraussetzt, und erhält dann natürlich, da jetzt noch eine neue Constante in die endgiltige Gleichung kommt, zwischen Theorie und Beobachtung vollständige Übereinstimmung.

Nach der von uns angenommenen Anschauung können wir diesem Vorgehen jedoch nicht beipflichten, indem wir ja gerade das Glied $\frac{a}{v^2}$ der van der Waals'schen Gleichung erst durch die Dissociation, bezüglich Association, der Molekeln

¹ Beibl. XV, S. 339.

erklären wollen. Es ist uns aber auch nicht so wichtig, eine Gleichung für die Dissociationsvorgänge aufgestellt zu haben, als vielmehr den Nachweis zu führen, dass in der allgemeinen Gleichung (9) alle Specialformen enthalten sind, welche man bisher der Zustandsgleichung gegeben hat.

Entwickeln wir den Ausdruck $\sqrt{1 + \frac{2c}{v} N_0}$ in eine Reihe, so

$$\sqrt{1 + \frac{2c}{v} N_0} = 1 + \frac{cN_0}{v} - \frac{1}{2} \frac{c^2 N_0^2}{v^2} + \frac{1}{2} \frac{c^3 N_0^3}{v^3} - \frac{5}{8} \frac{c^4 N_0^4}{v^4} +$$

Demnach wird Gleichung (9)

$$p = \frac{N_0 m u^2}{3(v-b)} \left[1 - \frac{1}{4} \frac{cN_0}{v} + \frac{c^2 N_0^2}{v^2} - \frac{5}{16} \frac{c^3 N_0^3}{v^3} + \dots \right] =$$

$$= \frac{RT}{v-b} \left[1 + \frac{a_1}{v} + \frac{a_2}{v^2} + \frac{a_3}{v^3} + \dots \right] \quad (10)$$

Von dieser Gleichung habe ich in der Abhandlung »Die Zustandsgleichung der Gase in ihrer Beziehung zu den Lösungen« gezeigt,¹ dass sie der Gleichung von van der Waals entspricht, wenn man die Reihe mit dem Gliede $\frac{a_2}{v^2}$, jener von Clausius, wenn man bei $\frac{a_3}{v^3}$ abbricht. Strenge genommen sind die Constanten $a_2, a_3 \dots$ bereits durch a_1 bestimmt, doch erinnere ich, dass wir schon eingangs erwähnten, dass die Gleichung (4) den Dissociationserscheinungen nicht vollkommen entspricht. Dieser Ungenauigkeit wollen wir deshalb dadurch Rechnung tragen, dass wir die Constanten $a_1, a_2 \dots$ nicht von einander abhängig machen.

Nach van der Waals ändern sich die Constanten a_1, a_2, \dots mit der Temperatur nicht, nach Clausius insofern, als er eine Temperaturfunction einführt, welche ein gemeinschaftlicher Factor von $a_1, a_2 \dots$ ist, so dass er seine Gleichung in der Form (2) schreiben kann. Daraus geht schon hervor, dass die Temperaturfunction c , welche in a_1, a_2 enthalten ist, ihren Einfluss nicht

besonders stark geltend machen darf, so dass sich für spezielle Fälle die allgemeine Form derselben bedeutend vereinfachen lässt.

Wir wollen Gleichung (10) schreiben

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v-b} - \frac{cN_0}{4(v-b)} \left[\frac{1}{v} - \frac{cN_0}{v^2} + \frac{5}{4} \frac{c^2 N_0^2}{v^3} - \dots \right]$$

Hier ist c eine Function der Temperatur, doch wollen wir jene c , welche sich innerhalb der Reihe befinden, als constant betrachten, da deren Einfluss thatsächlich vernachlässigt werden kann. Das zweite Glied auf der zweiten Seite unserer Gleichung schreibt Clausius

$$\frac{\vartheta}{(v+c_1)^2} = \frac{\vartheta}{v-b} \frac{v-b}{(v+c_1)^2}$$

Setzen wir

$$\vartheta = \frac{cN_0}{4}$$

so folgt, dass

$$\frac{v-b}{(v+c_1)^2} = \frac{1}{v} - \frac{cN_0}{v} + \frac{5}{4} \frac{c^2 N_0^2}{v^3} - \dots$$

sein muss. In der That ist nun

$$\frac{v-b}{(v+c_1)^2} = \frac{1}{v} - \frac{b+2c_1}{v^2} + \frac{2c_1b+3c_1^2}{v^3} - \dots$$

mithin ist

$$cN_0 = b+2c, \quad \frac{5}{4} c^2 N_0^2 = 2c_1b+3c_1^2, \dots$$

anzunehmen. Dies können wir thun, da wir von vornherein die einzelnen Constanten $a_1, a_2 \dots$ der Gleichung (10) als von einander unabhängig betrachtet haben, um dadurch die theilweise bestehenden Abweichungen zu beseitigen, welche durch die Gleichung (4) zwischen Theorie und Beobachtung gegeben sind. Wir können uns demnach erlauben, die Zustandsgleichung in der Form

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v-b} - \frac{cN_0}{4(v+c_1)^2}$$

zu schreiben.

Es handelt sich uns jetzt nur noch darum, den Beweis zu liefern, dass die Temperaturfunction c auch den wirklichen Verhältnissen genügt. Was die Form derselben anbelangt, so gelangen die einzelnen Theorien zu verschiedenen Resultaten. »Gibbs findet allgemein, mit van der Waals übereinstimmend,

$$c = Me^{-\frac{a}{T}} T^b,$$

wenn M , a , b Constanten bedeuten, hält es jedoch für zulässig, b gleich Null zu setzen, so dass sich c auf $Me^{-\frac{a}{T}}$ reducirt. Boltzmann ertheilt dagegen den Constanten b den Werth 1, dem Coëfficienten c somit die Form $Me^{-\frac{a}{T}} T$, wo M und a neue Constanten sind.«¹ Ich selbst leitete in der Abhandlung »Zur Theorie der Dissociation der Gase«² die Gleichung

$$c = a' \frac{\left(\frac{1 + \alpha \vartheta}{1 + \alpha t}\right)^3 e^{\frac{1 + \alpha t_1 - 2(1 + \alpha \vartheta)}{1 + \alpha t}}}{\frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t} + 1}$$

ab. α' , ϑ , t_1 sind Constanten. Multipliciren wir Zähler und Nenner unseres Bruches mit $1 + \alpha t$, und sehen wir $1 + \alpha t_1 + 1 + \alpha t$ ebenfalls als constant an, was wir insofern thun können, als t_1 eine grosse Zahl ist, so lässt sich, wie leicht ersichtlich, die ganze Gleichung schreiben

$$c = \frac{a'' e^{\frac{\gamma}{T}}}{T^2},$$

wobei a und γ neue Constanten sind. Demnach erhalten wir die Zustandsgleichung in der Form

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{ae^{\frac{\gamma}{T}}}{T(v+c_1)^2},$$

E. und L. Natanson, Wied. Ann., XXVII, S. 615.

² Wien. Ber., CI, S. 1187 ff.

wobei wir

$$\frac{a''N_0R}{4} = a$$

gesetzt haben.

Für die meisten Gase ist nun $\frac{\gamma}{T}$ eine kleine Grösse, so dass man $e^{\frac{\gamma}{T}}$ gleich 1 setzen kann. Die Gleichung nimmt dann die Form an, welche ihr Clausius für das Verhalten der Kohlensäure gegeben hat. Für den Äther genügt dieselbe jedoch nicht mehr, er wählte daher die Gleichung

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v-b} - \frac{AT^{-n}-B}{(v+c_1)^2}$$

Dabei ist die Temperaturfunction $AT^{-n}-B$ auf rein empirischem Wege gefunden. Für die Constanten ergaben sich folgende Werthe:

$$A = 15 \cdot 607, B = 0 \cdot 0044968, n = 1 \cdot 19233.$$

Die Gleichung ergibt thatsächlich eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung, so dass sie zur Prüfung der von uns hergeleiteten Form dienen kann. Man findet leicht, dass unsere Gleichung richtig ist, wenn sich

$$AT^{-n}-B = \frac{ae^{\frac{\gamma}{T}}}{RT^2}$$

setzen lässt. Inwieweit dies zutrifft, möge folgende Tabelle zeigen. Zur Berechnung derselben wurden aus den Angaben für die Temperaturen $t = 20^\circ$ und 160° C. die Werthe

$$\frac{a}{R} = 1529 \cdot 5, \gamma = -84 \cdot 217$$

ermittelt.

t	$AT^{-n}-B$	$\frac{ae^{\frac{\gamma}{T}}}{T^2}$
-20°	0·01678	0·01713
0	0·01494	0·01507
20	0·01337	0 01337

t	$AT^{-n}-B$	$\frac{\frac{1}{T}}{T^2}$
40	0·01202	0·01193
60	0·01084	0·01074
80	0·00981	0·00967
100	0·00890	0·00877
120	0·00809	0·00799
140	0·00737	0·00731
160	0·00672	0·00672
180	0·00613	0·00619
200	0·00560	0·00572

Die Übereinstimmung der beiden Temperaturfunctionen geht thatsächlich so weit, dass sich eine durch die andere vollständig ersetzen lässt, dabei ist noch zu bemerken, dass die Zahl der Constanten der Zustandsgleichung durch die neue Temperaturfunction nicht vermehrt wird.

Wir haben demnach die uns gestellte Aufgabe erfüllt, die Temperaturfunction der Zustandsgleichung auf theoretischem Wege zu finden.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1892

Band/Volume: [101_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Jäger Gustav

Artikel/Article: [Über die Temperaturfunction der Zustandsgleichung der Gase. 1675-1684](#)