

Zur Theorie der Dissociation der Gase

(II. Mittheilung)

Dr. Gustav Jäger.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Mai 1895.)

Vor dreieinhalb Jahren veröffentlichte ich die erste Mittheilung über eine kinetische Theorie der Dissociation der Gase.¹ Die vorliegenden Ausführungen haben den Zweck, die seinerzeit gegebene Theorie etwas besser zu begründen und einen in der ersten Mittheilung unterlaufenen Rechenfehler zu corrigiren

Wir machen folgende Voraussetzungen:

1. Jede Molekel zerlege sich bei der Dissociation in zwei Theilmolekeln.

2. Die Theilmolekeln seien, wie dies bei der Untersalpetersäure, dem Joddampf und anderen Gasen der Fall ist, untereinander gleichartig.

3. So oft die Gesamtenergie einer nicht dissociirten Molekel einen gewissen Betrag übersteigt, muss sich diese Molekel zerlegen.

4. So oft die Gesamtenergie zweier zusammentreffender Theilmolekeln unter einem gewissen Betrag liegt, vereinigen sie sich wieder zu einer Molekel.

5. Das Verhältniss der Energie der fortschreitenden Bewegung einer Molekel zur Gesamtenergie derselben sei constant.

Zu diesen Voraussetzungen ist noch zu bemerken:

ad 1. Wir machen desshalb die Annahme, eine jede Molekel könne sich nur in zwei neue zerlegen, weil es praktisch

¹ Wiener Ber., C. (II.), 1182—1192 (1891).

überflüssig ist, eine Zerlegung in mehr als zwei Molekeln in Betracht zu ziehen, indem für die Dissociation bei einer bestimmten Temperatur der Grad der Dissociation thatsächlich nur durch die Zerlegung der ursprünglichen Molekel in zwei Theilmolekeln charakterisirt wird. So zerlegt sich z. B. bei verhältnissmässig niedriger Temperatur NH_4Cl in NH_3 und HCl . Wohl mag bei derselben Temperatur hie und da eine NH_3 - oder HCl -Molekel sich in ihre weiteren Bestandtheile auflösen, doch kommt dies so selten vor, dass wir diese weitere Dissociation vollständig vernachlässigen können. Bei hinreichender Temperaturerhöhung wird allerdings eine häufigere Zersetzung des NH_3 und HCl eintreten, aber dann kommt der Fall, dass sich eine NH_4Cl -Molekel bildet, so selten vor, dass wir abermals davon vollständig absehen können, so dass sich von den beiden Gasen NH_3 und HCl jedes für sich betrachten lässt. Dann haben wir aber wiederum nur den Fall, dass sich bei weiterer Dissociation eine Molekel in zwei neue zerlegt. Deshalb halten wir unsere erste Voraussetzung für gerechtfertigt und ersparen uns dadurch eine bedeutende Complicirtheit der Rechnung.

ad 2. Diese Annahme wird bloss zur Vereinfachung der Rechnung gemacht. Ohne die Voraussetzung gleichartiger Theilmolekeln würde sich die Ableitung in genau derselben Weise gestalten, wie wir sie im Folgenden darstellen werden; nur müsste wiederum eine Menge neuer Zeichen eingeführt werden, ohne dass dadurch das Resultat eine Änderung erfahren würde.

ad 3. und 4. Hier haben wir es nur mit Hypothesen zu thun.

ad 5. Diese Voraussetzung ist strenge richtig, wenn wir das Mittel der Energien einer grossen Anzahl von Molekeln oder für eine grosse Anzahl von Stössen einer Molekel nehmen. Indem wir sie für jede einzelne Molekel jederzeit aufrecht halten, begehen wir zwar einen Fehler, der im Resultat jedoch ebenfalls eliminirt wird, da sich derselbe ja nur auf Mittelwerthe bezieht und nur die relative Änderung der Dissociation mit dem Druck und der Temperatur liefert.

Um den Dissociationsgrad für einen bestimmten Druck und eine bestimmte Temperatur zu bestimmen, ist es nothwendig, die Zahl der unter den gegebenen Bedingungen in der Zeiteinheit sich zerlegenden und die Zahl der sich neubildenden

Molekeln zu erfahren. Sind beide Zahlen einander gleich, so haben wir einen stationären Zustand vor uns.

Wir wollen die Zahl der nicht dissociirten Molekeln in der Masseneinheit des Gases N_1 , die Zahl der dissociirten im nicht dissociirten Zustand N_2 nennen. Die Zahl der vorhandenen freien Molekeln ist demnach $N_1 + 2N_2$.

Nach dem Maxwell'schen Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeiten haben von N -Molekeln

$$\nu = \frac{4N}{\sqrt{\pi}\gamma^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\gamma^2}} dc$$

eine Geschwindigkeit zwischen c und $c+dc$, wobei γ die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Molekeln ist. Nach unserer dritten Voraussetzung können wir den Grenzwert der Energie, bei welcher eine Molekel zerfällt, ihre Dissociationstemperatur nennen, welche nach der fünften Voraussetzung an eine ganz bestimmte Geschwindigkeit c_1 gebunden ist. Es werden sich demnach alle Molekeln zerlegen, für welche $c > c_1$ ist. Ist die mittlere Geschwindigkeit einer Molekel \bar{c} , die mittlere Weglänge l , so ist $\frac{\bar{c}}{l}$ die Zahl der Zusammenstöße einer, $\frac{N\bar{c}}{l}$ die sämtlicher Molekeln in der Secunde. Es erlangen daher in einer Secunde

$$\frac{4N\bar{c}}{\sqrt{\pi}l\gamma^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\gamma^2}} dc$$

Molekeln eine Geschwindigkeit zwischen c und $c+dc$. Ist $c > c_1$, so werden alle diese Molekeln die Tendenz haben, sich zu zerlegen; jedoch wird das nicht immer stattfinden, weil es eine gewisse Zeit erfordert, den Zusammenhang der Theilmolekeln zu lösen. Da die Geschwindigkeit c_1 bedeutend grösser als die mittlere Geschwindigkeit γ sein muss — dass dem so ist, wird sich aus dem Schlussresultat ergeben — so ist die Möglichkeit vorhanden, dass, bevor noch die Zerlegung der Molekel infolge einer Geschwindigkeit $c > c_1$ eingetreten ist, durch einen nachfolgenden Stoss ihr so viel Energie entzogen werden kann, dass dadurch die Zerlegung verhindert wird. Eine Molekel wird sich also umso sicherer zerlegen, je grösser ihre Energie, d. h. ihre

Geschwindigkeit c ist und je seltener die Zusammenstöße stattfinden. Wir wollen deshalb die Zahl der sich zerlegenden Molekeln proportional der Geschwindigkeit c und verkehrt proportional der Zahl der Zusammenstöße in der Secunde $\frac{c}{l}$ setzen, was natürlich nur angenähert richtig ist. Wir erhalten dann für die in der Zeiteinheit sich zerlegenden Molekeln, welche eine Geschwindigkeit zwischen c und $c+dc$ besitzen,

$$\frac{aN}{\gamma^3} c^3 e^{-\frac{c^2}{\gamma^2}} dc = aN\gamma x^3 e^{-x^2} dx,$$

wenn wir die neue Veränderliche

$$x = \frac{c}{\gamma}$$

einführen. Wollen wir die Zahl sämmtlicher in der Zeiteinheit sich zerlegenden Molekeln, so haben wir in die letzte Gleichung alle Werthe von x , welche eine gewisse Grösse x_1 überschreiten, einzusetzen und die Summe zu bilden. Das ergibt aber, wenn wir noch überlegen, dass für unseren Fall die Gesamtzahl der nicht dissociirten Molekeln N_1 ist.

$$aN_1\gamma \int_{x_1}^{\infty} x^3 e^{-x^2} dx = \frac{aN_1\gamma}{2} (x_1^2 + 1) e^{-x_1^2} \quad (I)$$

Es handelt sich jetzt darum, einen Ausdruck für die Zahl der in der Zeiteinheit von neuem sich bildenden Molekeln zu finden. Damit zwei Theilmolekeln sich vereinigen können, darf nach der vierten Voraussetzung ihre Gesamtenergie mithin nach der fünften auch die Energie der fortschreitenden Bewegung eine gewisse Grösse nicht überschreiten. Diese Grösse sei für die Summe der Energien der fortschreitenden Bewegung ε , also muss

$$\frac{m\gamma_1^2}{2} + \frac{m\gamma_2^2}{2} \leq \varepsilon \quad (2)$$

sein, wenn γ_1 und γ_2 die Geschwindigkeiten der beiden Theilmolekeln sind, deren jede die Masse m besitzt. Die Zahl der

Zusammenstöße, welche eine Theilmolekel in der Secunde mit anderen Theilmolekeln macht, sei C . Von N -Molekeln haben

$$\frac{4N}{\sqrt{\pi}\gamma'^3} \gamma_1^2 e^{-\frac{\gamma_1^2}{\gamma'^2}} d\gamma_1$$

die Geschwindigkeit γ_1 . Für diese Zahl können wir auch

$$\frac{4N}{\sqrt{\pi}} \xi_1^2 e^{-\xi_1^2} d\xi_1$$

schreiben, wenn wir

$$\xi_1 = \frac{\gamma_1}{\gamma'}$$

setzen, wobei also γ' die wahrscheinlichste Geschwindigkeit einer Theilmolekel ist. Diese machen mit anderen Theilmolekeln in der Secunde

$$\frac{4NC}{\sqrt{\pi}} \xi_1^2 e^{-\xi_1^2} d\xi_1$$

Zusammenstöße. Die Wahrscheinlichkeit, dass die letzteren Theilmolekeln eine Geschwindigkeit

$$c \leq \gamma_2$$

haben, ist nach der bereits eingangs gegebenen Ableitung

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi_2} x^2 e^{-x^2} dx,$$

wenn wir wiederum

$$\xi_2 = \frac{\gamma_2}{\gamma'}$$

setzen. Das Product aus dieser Wahrscheinlichkeit mit der Zahl der Zusammenstöße wird daher die Zahl der sich neu bildenden Molekeln ergeben, welche die Bedingung erfüllen, dass die eine Theilmolekel vor der Vereinigung die Geschwindigkeit γ_1 besass. Diese Zahl ist demnach

$$\frac{16}{\pi} NC \xi_1^2 e^{-\xi_1^2} d\xi_1 \int_0^{\xi_2} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{16}{3\pi} NC \xi_1^2 \xi_2^3 e^{-(\xi_1^2 + \xi_2^2)} d\xi_1 \quad (3)$$

Wir können nämlich für den Fall, dass wir ξ_2 als eine kleine Grösse annehmen,

$$\int_0^{\xi_2} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\xi_2^3 e^{-\xi_2^2}}{3}$$

setzen¹. Unter ξ_2 ist jetzt der grösste Werth zu verstehen, welcher überhaupt möglich ist. Nach Formel (2) erhalten wir für diesen Fall

$$\frac{m \xi_1^2}{2} + \frac{m \xi_2^2}{2} = \frac{\varepsilon}{\gamma'^2},$$

also

$$\xi_2^2 = \frac{2\varepsilon}{m\gamma'^2} - \xi_1^2 = \xi^2 - \xi_1^2, \quad (4)$$

indem wir

$$\frac{2\varepsilon}{m\gamma'^2} = \xi^2$$

setzen. Aus der Gleichung (4) folgt

$$\xi_2 d\xi_2 = -\xi_1 d\xi_1,$$

woraus sich für die Gleichung (3) ergibt

$$\begin{aligned} \frac{16}{3\pi} NC \xi_1^2 \xi_2^3 e^{-(\xi_1^2 + \xi_2^2)} d\xi_1 &= -\frac{16}{3\pi} NC e^{-\xi^2} \xi_1 \xi_2^4 d\xi_2 = \\ &= -\frac{16}{3\pi} NC e^{-\xi^2} \xi_2^4 \sqrt{\xi^2 - \xi_2^2} d\xi_2, \end{aligned} \quad (5)$$

da wir ja nach Gleichung (4)

$$\xi_1 = \sqrt{\xi^2 - \xi_2^2}$$

setzen können. Wollen wir die Zahl sämtlicher in der Zeiteinheit sich neu bildenden Molekeln, so brauchen wir Gleichung (3) nur nach ξ_1 zwischen den Grenzen 0 und dem grösstmöglichen Werth von ξ_1 , das ist $\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\gamma'^2}} = \xi$, zu integrieren, Wächst aber ξ_1 von 0 bis ξ , so nimmt nach Gleichung (4) ξ_2

¹ Ebenda 1187.

von ξ bis 0 ab. Wir werden also auch unser Ziel erreichen, wenn wir Gleichung (5) nach ξ_2 von ξ bis 0 integrieren. Das ergibt

$$\begin{aligned} & -\frac{16}{3\pi} N C e^{-\xi^2} \int_{\xi_2}^0 \xi_2^4 \sqrt{\xi^2 - \xi_2^2} d\xi_2 = \\ & = -\frac{16}{3\pi} N C e^{-\xi^2} \left[-\frac{1}{6} \xi_2^3 (\xi^2 - \xi_2^2)^{3/2} - \frac{1}{8} \xi^2 \xi_2 (\xi^2 - \xi_2^2)^{3/2} + \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{16} \xi^4 \xi_2 \sqrt{\xi^2 - \xi_2^2} + \frac{1}{16} \xi^6 \arcsin \frac{\xi_2}{\xi} \right]_0^{\xi} = \frac{1}{6} N C \xi^6 e^{-\xi^2} \end{aligned}$$

Wenden wir dieses Resultat auf unser specielles Beispiel an, so haben wir für N die halbe Anzahl aller freien Theilmolekeln zu setzen, da ja bei der Integration jede freie Theilmolekel zweimal vorkommt. Es ist also

$$N = N_2.$$

Die Zahl der Zusammenstösse einer Molekel in der Secunde ist bekanntlich

$$C = \sqrt{2} N \pi \sigma^2 \bar{c},$$

wenn N die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit, σ der Durchmesser einer Molekel und \bar{c} die mittlere Geschwindigkeit bedeutet. Diese Grössen sind für unseren Fall

$$N = \frac{2N_2}{v} \quad \bar{c} = \frac{2\gamma'}{\sqrt{\pi}},$$

wobei also v das Volumen bedeutet, welches unser Gas einnimmt. Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit γ' steht mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit γ einer nicht dissociirten Molekel in der Beziehung

$$m\gamma'^2 = 2m\gamma^2,$$

also $\gamma' = \gamma\sqrt{2}$, folglich $\bar{c} = \frac{2\sqrt{2}\gamma}{\sqrt{\pi}}$ und

$$C = \frac{8\sqrt{\pi} N_2 \sigma^2 \gamma}{v}$$

Und wir erhalten schliesslich für die Zahl der in der Secunde sich neu bildenden Molekeln

$$\frac{4\sqrt{\pi}\sigma^2 N_2^2 \gamma}{3\nu} \xi^6 e^{-\xi^2} \quad (\text{II})$$

Für den stationären Zustand haben wir die Ausdrücke (I) und (II) einander gleichzusetzen, woraus die Gleichung folgt

$$a_1 N_1 (x_1^2 + 1) e^{-x_1^2} = \frac{N_2^2}{\nu} \xi^6 e^{-\xi^2}$$

Wir haben hier alles Constante unter dem Buchstaben a_1 zusammengefasst. Dieselbe Gleichung ist auch das Resultat meiner ersten Mittheilung, so dass die dort weiter vorgenommenen Umformungen ihre volle Giltigkeit behalten.

Nur noch auf eines ist aufmerksam zu machen. Es wurde bekanntlich

$$x_1^2 = \frac{c_1^2}{\gamma^2}$$

gesetzt. Dies können wir auch so schreiben

$$x_1^2 = \frac{c_0^2}{\gamma_0^2} \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t},$$

wobei jetzt t_1 die Dissociationstemperatur einer Molekel und t die mittlere Temperatur des Gases bedeutet, während c_0^2 und γ_0^2 die für die Temperatur 0° gültigen Werthe von c^2 und γ^2 sind. Nun ist aber bekanntlich

$$\frac{c_0^2}{\gamma_0^2} = \frac{3}{2}$$

daher

$$x_1^2 = \frac{3}{2} \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t}$$

Gleicherweise ist

$$\xi^2 = \frac{3}{2} \frac{1 + \alpha \vartheta}{1 + \alpha t},$$

wenn wir unter ϑ jene Temperatur verstehen, welche eine Theilmolekel mit der Geschwindigkeit ξ besitzt. In der ersten Mittheilung wurde der Fehler begangen, dass

$$x_1^2 = \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t} \quad \xi^2 = \frac{1 + \alpha \vartheta}{1 + \alpha t}$$

gesetzt wurde¹. Wir können daher auch nicht folgern, dass die Dissociationstemperatur einer Untersalpetersäuremolekel über 6000° liegt, sondern es wird in diesem speciellen Fall mit Rücksicht auf unsere letzte Bemerkung

$$t_1 > 4000^\circ,$$

was immerhin eine ganz unerwartet hohe Zersetzungstemperatur darstellt. Im Übrigen haben wir aber durch unsere neuen Überlegungen an der Form der Gleichung, wie sie das Verhalten der Dissociation zum Druck und zur Temperatur darstellt, gar nichts geändert, so dass alle die darauf gegründeten Folgerungen — ich erwähne hier meine Abhandlung »Über die Temperaturfunction der Zustandsgleichung der Gase«² — keiner Berichtigung benöthigen.

Ebenda 1185.

² Wiener Ber.; Cl. (II), 1675 — 1684 (1892).

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: 1895

Band/Volume: [104_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Jäger Gustav

Artikel/Article: [Zur Theorie der Dissoeiation der Gase. 671-679](#)