

Zur Theorie der Dissociation der Gase

von

Dr. Gustav Jäger.

In mehrfacher Weise wurde schon die Theorie der Dissociation der Gase in ihrer Abhängigkeit vom Drucke und von der Temperatur sowohl nach den Principien der mechanischen Wärmetheorie, als auch theilweise nach den Anschauungen der kinetischen Gastheorie entwickelt, und zwar in der allgemeinsten und ausführlichsten Form wohl von Boltzman.¹ Derselbe geht von der Ansicht aus, dass die zu einer Molekel gehörigen Atome als nicht dissociirt anzusehen sind, sobald der Raum, in welchem sie sich befinden, eine bestimmte Grösse nicht überschreitet. Die Wahrscheinlichkeit, mit welcher dies stattfindet, lässt sich unter Zuziehung der Geschwindigkeit und chemischen Anziehung der Molekeln berechnen, und es kann daraus der Grad der Dissociation abgeleitet werden.

Eine rein kinetische Theorie dieses Gegenstandes gibt L. Natanson.² Dieser geht folgendermassen vor: „Die Bedingungen dafür, dass ein Molekül entsteht, wenn zwei Atome zusammentreffen, werden, je nach den über die gegenseitige Einwirkung der Atome angenommenen Voraussetzungen, sehr verschieden sein. Als Hypothese (α) wollen wir jene Annahme bezeichnen, woraus sich in Bezug auf den Verlauf eines Zusammenstosses zweier Atome zwei entgegengesetzte Fälle ergeben: entweder ist der Zusammenstoss ein „„associirender““ (die Bewegung wird in eine stationäre umgewandelt, ein Molekül wird

¹ Wied. Ann., XXII, S. 39.

² Ebenda, XXXVIII, S. 288.

gebildet) oder ein „normaler“ (die Atome gehen sogleich und von selbst auseinander), wie solche von den Molekülen gewöhnlicher Gase beständig ausgeführt werden. Mit dieser Hypothese (α) müssen wir natürlich zugleich annehmen, dass ein Molekül, welches einmal entstanden ist, nicht von selbst zerfallen kann, dass dies nur durch äussere Einwirkung geschehen kann. Als Hypothese (β) wollen wir dagegen jede Annahme bezeichnen, wonach der obige Unterschied fehlt: zwei zusammentreffende Atome gehen immer über kurz oder lang von selbst auseinander. Es kann nur der Zeitraum, während dessen sie ein System bilden, je nach den Umständen der Bewegung verschieden gross ausfallen. Alsdann ist zwischen einem Zusammenstosse und der Bildung eines Moleküls keine scharfe Grenze vorhanden: während der Zeitdauer des Zusammenstosses bilden eben die Atome ein Molekül. Dann ist jeder Zusammenstoss ein associirender, jedes Molekül muss eine gewisse Zeit existiren und dann von selbst zerfallen.“ Wir sehen, dass die Hypothese (β) nur in anderen Worten die Ansicht Boltzmann's wiedergibt. Beide Hypothesen kleidet Natanson in mathematische Formeln, gelangt jedoch für die Abhängigkeit der Dissociation von der Temperatur zu solch verwickelten Ausdrücken, dass es einen nicht abzusehenden Zeitaufwand kosten würde, die Formeln an einem Beispiele zu verificiren. Er selbst begnügte sich deshalb auch damit, für die extremen Fälle einer sehr niedrigen und einer sehr hohen Temperatur zu zeigen, dass in dem einen Falle keine, im anderen vollständige Dissociation eintritt. Unter solchen Umständen erschien es mir wünschenswerth, auf der Basis der kinetischen Gastheorie nach Wegen zu suchen, welche einen leichten Vergleich zwischen Theorie und Beobachtung ermöglichen.

Es ist allgemeine Annahme, dass die Dissociation einer Molekel an eine ganz bestimmte Temperatur gebunden ist. Sobald also die kinetische Energie einer Molekel eine gewisse Grösse übersteigt, wird sie in ihre Theilmolekeln zerfallen. Nach dem Zerfalle wird jedoch die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung einer jeden Theilmolekel kleiner sein als jene der undissociirten Molekel, oder was dasselbe ist, nach der Dissociation werden sich im Allgemeinen die Theilmolekeln auf einer niedrigeren Temperatur als der Dissociationstemperatur befinden.

Um daher das Gas auf constanter Temperatur zu erhalten, ist es nothwendig, eine gewisse Wärmemenge zuzuführen, welche man die Dissociationswärme nennt.

Sollen sich die dissociirten Molekeln wieder zur ursprünglichen Molekel vereinigen, so muss ihnen die Dissociationswärme erst entzogen, d. h. ihre Temperatur muss um eine ganz bestimmte Grösse herabgesetzt werden. So oft also in einem theilweise dissociirten Gase eine undissociirte Molekel die Dissociationstemperatur erreicht, wird sie sich in ihre Theilmolekeln zerlegen, und so oft die Theilmolekeln bei der entsprechend niedrigeren Temperatur zusammentreffen, werden sie sich zu einer Molekel vereinigen. Treffen bei einer bestimmten Mitteltemperatur des Gases beide Fälle während desselben Zeitintervalles gleich oft ein, so haben wir einen stationären Zustand, und es ist damit der Grad der Dissociation bei der bewussten Temperatur defnirt.

Wir wollen die Zahl der nicht dissociirten Molekeln, welche in der Masseneinheit des Gases enthalten sind, N_1 nennen, die Zahl der dissociirten sei im nicht dissociirten Zustande N_2 . 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 $N_1 + 2N_2$. Wir setzen nun weiter voraus, dass die Theilmolekeln unter einander gleichartig seien, wie es etwa bei der Untersalpetersäure, dem Joddampfe und vielen anderen Gasen der Fall ist.

Hat das Maxwell'sche Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeiten für ideale Gase seine Giltigkeit, so muss es angenähert auch für gewöhnliche Gase gelten. Desshalb wollen wir es auch ohneweiters als giltig in unsere Rechnung einführen. Nach demselben ist die Zahl derjenigen Molekeln, welche sich mit einer zwischen ω und $\omega + d\omega$ liegenden Geschwindigkeit bewegen,

$$\nu = \frac{4}{\sqrt{\pi}} N (km)^{3/2} \omega^2 e^{-k m \omega^2} d\omega, \quad ^1$$

wobei N die Gesamtzahl der vorhandenen Molekeln, m die Masse einer Molekel bedeutet. Die Constante k ergibt sich aus

¹ S. O. E. Meyer, Theorie d. Gase, S. 271.

der Gleichung $W = \frac{1}{\sqrt{km}}$, wenn W die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Molekeln ist. Ist die Geschwindigkeit, welche der Dissociationstemperatur entspricht, ω_1 , so werden alle Molekeln, für welche $\omega > \omega_1$ ist, sich zerlegen. Diese Zerlegung wird umso rascher stattfinden, je grösser die Geschwindigkeit der Molekel ist. Wir wollen dem in der Rechnung dadurch gerecht werden, dass wir die Geschwindigkeit der Zerlegung der Geschwindigkeit der Molekel proportional setzen. Demnach ist die Zahl der in der Zeiteinheit sich zerlegenden Molekeln, deren Geschwindigkeit zwischen ω und $\omega + d\omega$ liegt, dem Ausdrücke

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} N(km)^{3/2} \omega^3 e^{-km\omega^2} d\omega$$

proportional. Führen wir in dieser Formel die neue Veränderliche $x^2 = km\omega^2$ ein, d. h. setzen wir die wahrscheinlichste Geschwindigkeit gleich Eins, so erhalten wir

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{N}{\sqrt{km}} x^3 e^{-x^2} dx.$$

Entspricht der Dissociationstemperatur die Geschwindigkeit x_1 , so ergibt sich für die Zahl sämtlicher Molekeln, welche sich in der Zeiteinheit zerlegen

$$\frac{4a}{\sqrt{\pi}} \frac{N_1}{\sqrt{km}} \int_{x_1}^{\infty} x^3 e^{-x^2} dx = \frac{2a}{\sqrt{\pi}} \frac{N_1}{\sqrt{km}} (x_1^2 + 1) e^{-x_1^2}. \quad (1)$$

Wir haben hier nach den obigen Annahmen $N = N_1$ gesetzt, a ist der entsprechende Proportionalitätsfactor. Ferner ist $\frac{1}{\sqrt{km}} = \omega_0 \sqrt{1 + \alpha t}$, wenn wir unter ω_0 die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Molekeln bei der Temperatur 0° verstehen. In gleicher Weise erhalten wir nach Obigem

$$x_1 = \sqrt{km} \omega_1 = \sqrt{km} \omega_0 \sqrt{1 + \alpha t} = \sqrt{\frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t}},$$

wobei jetzt unter t_1 die Dissociationstemperatur einer Molekel zu verstehen ist.

Es handelt sich jetzt darum, einen Ausdruck für die Zahl der in der Zeiteinheit von Neuem sich bildenden Molekeln zu

finden. Nach den bereits gemachten Auseinandersetzungen ist eine solche Neubildung nur möglich, wenn zwei zusammentreffende Theilmolekeln eine gewisse Geschwindigkeit, wir wollen sie ξ nennen, nicht überschreiten. Ist die Zahl der Zusammenstöße einer Theilmolekel mit den übrigen gleichartigen Molekeln C , so ist wiederum nach dem Maxwell'schen Gesetze die Zahl jener Stöße, durch welche die Molekel eine Geschwindigkeit erlangt, welche zwischen 0 und ξ liegt, gleich

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

die Wahrscheinlichkeit aber, dass die zweite Molekel die Geschwindigkeit ξ nicht übersteigt, ist

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

Das Product beider Wahrscheinlichkeiten gibt somit an, wie oft in der Zeiteinheit eine Theilmolekel mit einer anderen zu einer ursprünglichen Molekel sich zu vereinigen in die Lage kommt. Multipliciren wir dieses Product noch mit der halben Anzahl der überhaupt vorhandenen Theilmolekeln, so erhalten wir die Zahl der in der Zeiteinheit sich neubildenden Molekeln. Die Zahl der vorhandenen Theilmolekeln bezeichnen wir oben mit $2N_2$, demnach ist die Zahl der in der Zeiteinheit sich bildenden Molekeln

$$\frac{16}{\pi} N_2 C \left[\int_0^{\xi} x^2 e^{-x^2} dx \right]^2$$

$$C = 2 \sqrt{\frac{2\pi}{km}} N_2^2,^1$$

wenn ς der Durchmesser einer Molekel N die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit ist. Wenden wir diese Formeln auf unseren Fall an, so haben wir zu beachten, dass die Masse der Theilmolekel nur die Hälfte der Masse m der ursprünglichen Molekel ist. Ferner ist $N = \frac{2N_2}{v}$, da v das Volumen der Massen-

¹ S. O. E. Meyer, Theorie der Gase, S. 296.

einheit des Gases sein soll. Mit Berücksichtigung alles dessen ergibt sich für die Zahl der sich neu bildenden Molekeln

$$\frac{128}{\sqrt{\pi km}} \frac{N_2^2}{v} \zeta^2 \left[\int_0^{\zeta} x^2 e^{-x^2} dx \right]^2 \quad (2)$$

Für den Fall eines stationären Zustandes müssen nun die Ausdrücke (1) und (2) einander gleich sein, also

$$aN_1(x_1^2+1)e^{-x_1^2} = 64\zeta^2 \frac{N_2^2}{v} \left[\int_0^{\zeta} x^2 e^{-x^2} dx \right]^2 \quad (3)$$

wenn wir gleich die leicht ersichtlichen Kürzungen durchführen. Diese Gleichung hat die Form

$$N_1 = \frac{N_2^2}{v} f(t),$$

wobei $f(t)$ die entsprechende Function der Temperatur ist. Dieselbe Gleichung ergeben die verschiedenen Theorien der Dissociation, und es lässt sich aus derselben, wie Natanson gezeigt hat,¹ sehr einfach die Abhängigkeit der Dissociation vom Drucke herleiten. Es bleibt uns daher nur noch übrig, die Function $f(t)$ zu entwickeln und zu zeigen, dass Theorie und Beobachtung gleiche Resultate ergeben.

Zur Integration der Gleichung (3) benützen wir die Formel

$$\int_0^x x^2 e^{-x^2} dx = \frac{x e^{-x^2}}{2} \left[\frac{2x^2}{1.3} + \frac{(2x^2)^2}{1.3.5} + \frac{(2x^2)^3}{1.3.5.7} + \dots \right]$$

Da voraussichtlich unser ξ eine kleine Grösse ist, so wollen wir uns bei der Integration auf das erste Glied der Reihe beschränken. Es ist demnach

$$\left[\int_0^{\xi} x^2 e^{-x^2} dx \right]^2 = \frac{\xi^6 e^{-2\xi^2}}{9}$$

Wenn \mathcal{S} die der Geschwindigkeit ξ entsprechende Temperatur bedeutet, so ist wie oben $\xi^2 = \frac{1 + \mathcal{S}}{1 + t}$. Schliesslich können

wir noch mit Zuhilfenahme des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes das Volumen v durch die entsprechende Function des Druckes p ersetzen, indem

$$pv = \beta(N_1 + 2N_2)(1 + \alpha t)$$

ist. β ist dabei eine bekannte Constante. Ohne Schwierigkeit lässt sich nun Gleichung (3) in die Form bringen

$$\begin{aligned} \frac{N_1(N_1 + 2N_2)}{N_2^2} &= \frac{64\zeta^2 p \xi^6 e^{v_1^2 - 2\zeta^2}}{9\beta\alpha(1 + \alpha t)(x_1^2 + 1)} = \\ &= a' \frac{\left(\frac{1 + \alpha \zeta}{1 + \alpha t}\right)^3 e^{\frac{1 + \alpha t_1 - 2(1 + \alpha \zeta)}{1 + \alpha t}}}{(1 + \alpha t) \left(\frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t} + 1\right)}, \end{aligned}$$

wobei wir unter a' alles Constante einschliesslich des Druckes p zusammenfassen, da wir nur die Abhängigkeit von der Temperatur kennen lernen wollen. ζ und t_1 sind ebenfalls constante Grössen. Wir wollen daher $1 + \alpha t_1 - 2(1 + \alpha \zeta) = \gamma$, ferner $\frac{N_1}{N_2} = y$ setzen. Sodann wird unsere Gleichung

$$y^2 + 2y = a'' \frac{e^{\frac{\gamma}{1 + \alpha t}}}{(1 + \alpha t)^4 \left(\frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t} + 1\right)},$$

a'' ist die neue entsprechende Constante. Wie sich schon aus einem oberflächlichen Vergleiche dieser Gleichung mit den Beobachtungen ergibt, ist $\frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t}$ bedeutend grösser als Eins, wesshalb wir Eins gegen diesen Ausdruck vernachlässigen können, wodurch unsere Gleichung wird

$$y^2 + 2y = a_1 \frac{e^{\frac{\gamma}{1 + \alpha t}}}{(1 + \alpha t)^3} \quad (4)$$

Die Bedeutung der beiden Constanten a_1 und γ ist durch die vorhergehenden Entwicklungen gegeben, und wir können deren Werth aus zwei Beobachtungen bestimmen. Da $y = \frac{N_1}{N_2}$,

so können wir die Grössen der N in beliebigen Einheiten ausdrücken. Wir wählen die Angabe in Procenten. Dann ist

$$N_1 + N_2 = 100. \quad (5)$$

Setzen wir in Gleichung (4) allgemein

$$u_1 \frac{e^{\frac{\gamma}{1+\alpha t}}}{(1+\alpha t)^3} = c,$$

so

$$\frac{N_1}{N_2} = -1 + \sqrt{1+c}.$$

Aus dieser und der Gleichung (5) folgt

$$N_2 = \frac{100}{\sqrt{1+c}}.$$

Aus der bereits angeführten Gleichung

$$pv = \beta(N_1 + 2N_2)(1+\alpha t) = \beta(100 + N_2)(1+\alpha t)$$

folgt für die Dichte des Gases d , auf den Druck einer Atmosphäre ($p = 1$) und die Temperatur 0° ($t = 0$) bezogen,

$$d = \frac{1}{\beta(100 + N_2)} = \frac{1}{100\beta \left(1 + \frac{1}{\sqrt{1+c}}\right)}.$$

Die grösstmögliche Dichte des Gases sei d_0 , d. i. jene Dichte, bei welcher gar keine dissociirte Molekel im Gase vorhanden ist, mithin

$$d_0 = \frac{1}{100\beta},$$

woraus folgt

$$d = \frac{d_0}{1 + \frac{1}{\sqrt{1+c}}}.$$

Diese Grösse wird nun direct durch das Experiment gefunden.

Zur Verification der letzten Gleichung wählte ich die Untersalpetersäure und benützte die Angaben, welche sich in A. Naumann's „Thermochemie“, S. 117, vorfinden. Die Constanten a ,

und γ der Gleichung (4) erhielt ich aus den Temperaturen $49\cdot6^\circ$ und $90\cdot0^\circ$ mit den zugehörigen Graden der Zersetzung von $40\cdot04\%$ und $84\cdot83\%$. Der Druck beträgt eine Atmosphäre, $d_0 = 3\cdot18$. Die Rechnung ergibt

$$a_1 = 1501\cdot10^{-11}, \quad \gamma = 23\cdot83.$$

Inwieweit nun Rechnung und Beobachtung übereinstimmen, zeigt folgende Tabelle:

t	d (beobachtet)	d (berechnet)
$26\cdot7^\circ$	2·65	2·70
35·4	2·53	2·55
39·8	2·46	2·46
49·6	2·27	2·27
60·2	2·08	2·07
70·0	1·92	1·92
80·6	1·80	1·79
90·0	1·72	1·72
100·1	1·68	1·67
111·3	1·65	1·64
121·5	1·62	1·62
135·0	1·60	1·60

Wir haben hier eine Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung, die nichts zu wünschen übrig lässt. Die einzige grössere Abweichung, welche bei der niedrigsten Temperatur vorkommt, erklärt sich vollständig aus den gemachten Vernachlässigungen. Auch wurden die beiden Temperaturen zur Bestimmung der Constanten ganz beliebig herausgegriffen. Es ist sehr wohl möglich, dass durch geringe Änderungen der Zahlenwerthe von a_1 und γ die Übereinstimmung für alle Fälle herzustellen ist. Unsere Theorie gibt mithin vollständig die Thatsachen wieder.

Was mir nun wesentlich bei der Untersuchung war, das ist der Begriff der Dissociationstemperatur. Zur gewöhnlichen Ansicht darüber gelangen wir nach L. Meyer¹ folgendermassen: „Es lehrt die gegenwärtig geltende Theorie des Gaszustandes, die Theorie der molecularen Stösse, dass in einem Gase oder

¹ Moderne Theorien der Chemie, 1884, S. 416 ff.

Dampfe nicht alle Theilchen gleichzeitig dieselbe Temperatur haben können, vielmehr die beobachtete Temperatur eines Gases oder Dampfes nur der Mittelwerth aus den verschiedenen Temperaturen seiner Theilchen ist. Von dieser Mitteltemperatur können die Temperaturen der einzelnen Theilchen erheblich weit abweichen; doch lehrt die Theorie, dass geringe Abweichungen häufiger, grosse seltener vorkommen müssen, so dass eine bestimmte Temperatur bei um so weniger Theilchen vorkommt, je weiter sie von der Mitteltemperatur, sei es nach oben oder nach unten, abweicht. Hieraus folgt, dass in dem Dampfe einer Verbindung, welche bei einer bestimmten Temperatur zerfällt, schon eine gewisse Anzahl von Theilchen diese Zersetzungstemperatur erreichen und folglich zerfallen werden, bevor die Mitteltemperatur des Dampfes, welche das Thermometer angibt, jener Zersetzungstemperatur gleichkommt. Die Anzahl der zersetzten Theilchen wird umso rascher zunehmen, je mehr sich die Mitteltemperatur der Zersetzungstemperatur nähert. Hat sie diese erreicht, so wird immer noch ein erheblicher Theil der Molekeln niedrigere Temperaturen besitzen und daher nicht zerfallen sein. Bei noch weiter gesteigerter Temperatur muss aber dieser nicht zersetzte Theil abnehmen, und zwar erst rasch, dann langsamer und langsamer, bis er endlich ganz verschwindet, nachdem auch das niedrigst temperirte Theilchen die Zersetzungstemperatur erreicht hat. Aus dieser Überlegung folgt, dass die Zersetzungstemperatur mit derjenigen Mitteltemperatur des Gases identisch ist, bei welcher die Zunahme der Dissociation ihr Maximum erreicht, und dies ist dieselbe, bei welcher die Curve der Dichte den Wendepunkt durchläuft. Da gleich grosse Abweichungen von der Mitteltemperatur nach oben wie nach unten gleich häufig, also ebensoviel Theilchen heisser als kälter wie diese sind, so folgt, dass, wenn die Mitteltemperatur der Zersetzungstemperatur gleich wird, gerade die Hälfte der Theilchen dissociirt ist. In der That zeigt die Beobachtung, dass der Wendepunkt der Dichtigkeitscurve, welchem die extremste Zunahme der Dissociation entspricht, mit einer Zersetzung von 50% der Verbindung nahe zusammenfällt.“

Zu welchem Resultate gelangen nun wir? Wir verstehen unter der Dissociationstemperatur die Temperatur t_1 , welche in

der Gleichung $1 + \alpha t_1 - 2(1 + \alpha \vartheta) = \gamma$ enthalten ist. Da unter allen Umständen $1 + \alpha \vartheta > 0$ ist, so muss $1 + \alpha t_1 > \gamma$, für unseren speciellen Fall $1 + \alpha t_1 > 23 \cdot 83$ sein. Daraus folgt weiter

$$t_1 > 6000^\circ.$$

Wir erhalten also eine ganz unerwartet hohe Zersetzungstemperatur und stehen damit in vollständigem Widerspruche mit der gewöhnlichen Ansicht. Es ist jedoch dieses Resultat in der Natur der Sache vollständig begründet. Würden wir nämlich eine niedrigere Dissociationstemperatur voraussetzen, so geschähe es verhältnissmässig selten, dass sich zwei getrennte Molekeln von solchen Eigenschaften treffen, welche zur Vereinigung beider nothwendig sind, während in derselben Zeit bei der grossen Geschwindigkeit, mit welcher sich der Maxwell'sche Vertheilungszustand herstellt, sehr viele undissociirte Molekeln zerlegt würden. Ein Gleichgewichtszustand, wie ihn die thatsächlichen Verhältnisse zeigen, ist mithin nur dann denkbar, wenn wir eine sehr hohe Zersetzungstemperatur annehmen.

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: 1891

Band/Volume: [100_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Jäger Gustav

Artikel/Article: [Zur Theorie der Dissociation der Gase. 1182-1192](#)