

Über die Berechnung der Abweichungen der Gase vom Boyle-Charles'schen Gesetz und der Dissociation derselben

Ludwig Boltzmann,

M. k. Akad.

Ich gehe von dem folgenden Satze aus, den ich in mehreren meiner Abhandlungen bewiesen habe (vergl. Report on the present state of our knowlegde of thermodynamics, by G. H. Bryan, Brit. Ass. of Oxford 1894, p. 64).

Eine beliebige Anzahl materieller Punkte soll sich im Wärmegleichgewichte befinden. Die Wahrscheinlichkeit, dass n derselben sich in einer solchen Lage befinden, dass sich das erste im Raumelemente do_1 , das zweite in do_2 etc. befindet, ist proportional

$$e^{-2h\chi} do_1 do_2 do_3 . \quad 1)$$

d. h. sie verhält sich zur Wahrscheinlichkeit, dass sich das erste in do'_1 , das zweite in do'_2 etc. befindet, wie der obige Ausdruck zu

$$e^{-2h\chi'} do'_1 do'_2 do'_3 . .$$

Dabei ist χ der Werth der Kraftfunction in der ersten, χ' der in der zweiten Lage, d. h. die Arbeit, welche erforderlich ist, um die materiellen Punkte aus einer Lage, wo sie keine Wirkung mehr aufeinander ausüben, in die betreffende Lage zu bringen. h ist eine die Temperatur bestimmende Constante, und zwar ist

$$\frac{3}{4h} = \frac{m}{2} \overline{c^2}$$

gleich der mittleren lebendigen Kraft irgend eines der materiellen Punkte.

1. Abweichungen vom Boyle-Charles'schen Gesetze.

Wir denken uns nun die Gasmoleküle als materielle Punkte, welche in der Entfernung r die abstossende Kraft $f(r)$ aufeinander ausüben und suchen die Abweichungen vom Boyle-Charles'schen Gesetze auf, welche dadurch bedingt sind, dass die Entfernung r , in welcher jede bemerkbare Wechselwirkung aufhört, nicht völlig verschwindet gegen die mittlere Weglänge. Man hat bekanntlich gemäss der Virialgleichung

$$3pv = \Sigma m\overline{c^2} + \Sigma r\overline{f(r)}. \quad (2)$$

Die Querstriche deuten Zeitmittel an. Sie können daher wegfallen, wenn der Zustand stationär ist. p ist der Druck auf die Flächeneinheit, v das gesammte Gasvolumen. Enthält dasselbe n Gasmoleküle, so ist deren gesammte lebendige Kraft

$$\frac{1}{2} \Sigma m\overline{c^2} = \frac{1}{2} n m \overline{c^2},$$

und es folgt

$$3pv = n m \overline{c^2} + \Sigma r\overline{f(r)}. \quad (3)$$

Die letzte Summe, welche über alle Molekülpaare zu erstrecken ist, welche sich in Wechselwirkung befinden, ist noch zu berechnen. Wir denken uns da die Lagen aller n Moleküle mit Ausnahme eines einzigen gegebenen. Wenn dieses einzige sich relativ gegen irgend eines der gegebenen Moleküle in einer Entfernung befinden soll, welche zwischen r und $r+dr$ liegt, so steht ihm dazu in erster Annäherung der Raum $4\pi(n-1)r^2 dr$ zur Verfügung, wofür auch $4\pi n r^2 dr$ geschrieben werden kann. Soll es mit keinem anderen Molekül in Wechselwirkung stehen, so steht ihm ein Raum zur Verfügung, welcher in erster Annäherung gleich dem ganzen Volumen v des Gases ist. Nach Formel 1) verhält sich also die Wahrscheinlichkeit der ersteren Eventualität zu der der letzteren wie

$$\frac{4\pi n r^2 dr e^{-2h \int_r^\infty f(r) dr}}{v}. \quad (3a)$$

Dies muss für jedes Molekül gelten; es muss also auch die gesammte Anzahl der Moleküle, welche von irgend einem anderen eine Entfernung haben, die zwischen r und $r+dr$ liegt, zur Anzahl der Moleküle, welche mit keinem anderen in Wechselwirkung stehen, im obigen Verhältnisse stehen. Letztere Anzahl kann gleich n gesetzt werden, da überhaupt in jedem Zeitmomente nur sehr wenige Moleküle in Wechselwirkung stehen. Erstere Anzahl ist aber das Doppelte von der Anzahl dn der Molekülpaare, welche eine Entfernung haben, die zwischen r und $r+dr$ liegt. Es folgt also

$$2dn; n = 4\pi nr^2 dr e^{-2h \int_r^\infty f(r) dr} v.$$

$$dn = \frac{2\pi n^2}{v} r^2 dr e^{-2h \int_r^\infty f(r) dr} \quad 3b)$$

Da alle diese Molekülpaare in das Virial das Glied $rf(r)$ liefern, so ist

$$\Sigma rf(r) = \int rf(r) dn = \frac{2\pi n^2}{v} \int_0^\infty r^3 f(r) dr e^{-2h \int_r^\infty f(r) dr} \quad 4)$$

Wenn die Moleküle sich wie elastische Kugeln verhalten, so beginnt die Abstossung erst in einer Entfernung σ , welche gleich dem doppelten Radius derselben ist und wird schon in einer wenig kleineren Entfernung $\sigma-\delta$ unendlich. Dann kann man setzen:

$$\Sigma rf(r) = \frac{2\pi n^2 \sigma^3}{v} \int_{\sigma-\delta}^\sigma f(r) dr e^{-2h \int_r^\sigma f(r) dr}$$

Setzt man $\int_r^\sigma f(r) dr = x$, so folgt

$$\Sigma rf(r) = \frac{2\pi n^2 \sigma^3}{v} \int_0^\infty e^{-2hx} dx,$$

da für $r = \sigma$, $x = 0$, für $r = \sigma-\delta$ aber $x = \infty$ ist. Daher wird

$$\Sigma rf(r) = \frac{\pi n^2 \sigma^3}{vh} = \frac{2\pi n^2 \sigma^3}{3v} m\bar{c}^2$$

$$3pv = nm\bar{c}^2 \left(1 + \frac{2\pi n\sigma^3}{3v}\right).$$

$\frac{nm}{v}$ ist die Dichte des Gases. Ist ferner T die absolute Temperatur, R die Gasconstante, so hat man

$$\frac{1}{3} \overline{c^2} = RT, \quad (5)$$

daher

$$\frac{p}{\rho} = RT \left(1 + \frac{2\pi n \sigma^3}{3v} \right) \quad (6)$$

in Übereinstimmung mit dem von H. A. Lorentz gefundenen Werthe.

Die Formel 4) gestattet auch die Durchführung der Rechnung für ein beliebiges anderes Wirkungsgesetz. Um hiefür nur ein Beispiel zu geben, sei $f(r) = \frac{K}{r^5}$. Dann wird

$$\begin{aligned} \int_r^\infty f(r) dr &= \frac{K}{4r^4} \\ \Sigma r f(r) &= \frac{2\pi n^2 K}{v} \int_0^\infty \frac{dr}{r^2} e^{-\frac{hK}{2r^4}} = \\ &= \frac{2\pi n^2}{v} \sqrt[4]{\frac{2}{h}} K^{\frac{3}{4}} \int_0^\infty e^{-x^4} dx = \frac{an^2}{v \sqrt[4]{h}}, \end{aligned}$$

wobei a eine Constante des Gases ist. An Stelle der van der Waals'schen Gleichung würde man daher erhalten:

$$\frac{p}{\rho} = RT \left(1 + \frac{2an \sqrt[4]{h^3}}{3v} \right).$$

Es wäre also jetzt das zur Einheit hinzutretende Correctionsglied der Quadratwurzel aus der dritten Potenz der absoluten Temperatur verkehrt proportional. Wir wollen noch mit σ die Distanz bezeichnen, bis zu welcher sich 2 Moleküle nähern würden, wenn das eine festgehalten wird, das andere aber mit solcher Geschwindigkeit darauf zufliegt, dass seine lebendige Kraft gleich der mittleren lebendigen Kraft eines Moleküls ist. Dann hat man:

$$\frac{K}{4\sigma^4} = \frac{m}{2} \frac{c^2}{h} = \frac{3}{4h}$$

$$\Sigma rf(r) = \frac{2\pi n^2 \sigma^3}{vh} \sqrt{\frac{4}{54}} \int_0^\infty e^{-x^4} dx$$

$$\frac{p}{\rho} = RT \left(1 + \frac{4\pi n \sigma^3}{v} \sqrt{\frac{2}{3}} \int_0^\infty e^{-x^4} dx \right),$$

welche Formel bis auf den numerischen Coëfficienten mit Formel 6) übereinstimmt. Doch ist jetzt nicht constant, sondern der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur verkehrt proportional.

In dem speciellen Falle, dass die Moleküle elastische Kugeln vom Durchmesser σ sind, wollen wir die Annäherungsrechnung noch um einen Grad weiter treiben. Wir nennen eine um das Centrum eines Moleküls mit dem Radius σ geschlagene Kugel dessen Wirkungssphäre. Wir müssen dann bedenken, dass das Centrum des Moleküls, welches wir bei Ableitung des Verhältnisses 3a) hervorgehoben, sich bloss in dem Raume befinden kann, der nicht von der Wirkungssphäre irgend eines der übrigen Moleküle erfüllt wird, dass wir also in diesem Verhältnisse vom Volumen v das Volumen aller dieser Wirkungssphären, also, wenn wir n für $n-1$ schreiben, die Grösse $\frac{4\pi n \sigma^3}{3}$ abziehen müssen. Aber auch von dem Raume $\Omega = 4\pi n r^2 dr$

müssen wir alle Theile abziehen, welche von der Wirkungssphäre eines anderen der $n-1$ nicht hervorgehobenen Moleküle bedeckt werden. Wenn die Entfernung der Mittelpunkte zweier Moleküle zwischen ρ und $\rho + d\rho$ liegt, so findet eine solche Überdeckung jedesmal statt, wenn $\sigma < \rho < 2\sigma$, und zwar entfällt dann an jedem Molekül vom Raume Ω der Betrag $2\pi r dr \left(r - \frac{\rho}{2} \right)$, im Ganzen entfällt daher an diesem Molekülpaare vom Raume Ω der Betrag $2\pi r dr (2r - \rho)$.

Nun gibt es nach Formel 3b), worin, da jetzt keine Wechselwirkung stattfindet, die Exponentielle gleich Eins zu setzen ist,

$dv = \frac{2\pi n^2}{v} \rho^2 d\rho$ Molekülpaare, für welche die Entfernung der

Mittelpunkte zwischen ρ und $\rho + d\rho$ liegt. Es ist also im Ganzen von Ω der Betrag

$$\int 2\pi r dr (2r - \rho) dv = \frac{4\pi^2 n^2 r dr}{v} \int_0^{2r} (2r - \rho) \rho^2 d\rho = \frac{11\pi^2 n^2 r^5 dr}{3v}$$

abzuziehen.

Da wir jetzt die Moleküle als elastische Kugeln betrachten, so können diejenigen Werthe des r , für welche überhaupt Wirkung stattfindet, nur sehr wenig von σ verschieden sein; es konnte daher unbedenklich $r = \sigma$ gesetzt werden.

Wenn man die Annäherung um einen Grad weiter treibt, tritt daher an Stelle des Verhältnisses 3a) das folgende:

$$4\pi n r^2 dr e^{-2h \int_r^\infty f(r) dr} \left(1 - \frac{11\pi r^3 n}{12v}\right) : v \left(1 - \frac{4\pi n \sigma^3}{3v}\right),$$

und an Stelle der Gleichung 3b) tritt die folgende:

$$dn = \frac{2\pi n r^2 dr}{v} e^{-2h \int_r^\infty f(r) dr} \left(1 + \frac{5\pi n \sigma^3}{12v}\right).$$

Diese Gleichung kann genau wie Gleichung 3b) behandelt werden, da sich ihre rechte Seite nur durch den für die Integration ohnedies constanten Factor $1 + \frac{5\pi n \sigma^3}{12v}$ von der rechten Seite der letzteren Gleichung unterscheidet. Es folgt also jetzt, wenn man mit van der Waals

$$\frac{2\pi n \sigma^3}{3} = b$$

setzt, so dass also b die Hälfte des von den Wirkungssphären erfüllten Raumes ist,

$$\Sigma r f(r) = b n m \bar{c}^2 \left(1 + \frac{5b}{8v}\right)$$

$$pv = \frac{1}{3} n m \bar{c}^2 \left(1 + \frac{b}{v} + \frac{5b^2}{8v^2}\right),$$

was mit dem zuerst von Jäger¹ gefundenen vollkommen übereinstimmt. Dass derselbe Factor $1 + \frac{5b}{8v}$ auch zur Anzahl der Zusammenstöße hinzutritt, wenn man die Glieder berücksichtigt, welche von der Grössenordnung $\frac{b^2}{v^2}$ sind, hat schon Clausius² gezeigt.

2. Theorie der Dissociation.

Wir wollen hier nur den einfachsten Fall der Dissociation betrachten. Wir denken uns in einem Gefässe vom Volumen v lauter gleichbeschaffene Atome, deren Anzahl n sei. Die Masse eines Atoms sei m . Dieselben seien unendlich wenig deformirbare elastische Kugeln vom Durchmesser σ . Da wir keine Vorstellung von der wahren Natur der chemischen Anziehungskraft haben, wollen wir uns ein allerdings nur rohes mechanisches Bild von derselben machen, das aber doch, was die Wirkung betrifft, auf die es hier ankommt, in den Grundzügen eine gewisse Verwandtschaft mit der Wirkungsweise der chemischen Kräfte bieten dürfte. Wir denken uns unmittelbar an einem kleinen Theile der Oberfläche jedes Atoms einen kleinen Raum anliegend, welchen wir den empfindlichen Raum nennen wollen. Die von dem Mittelpunkt eines Atoms nach einem für alle Atome gleich gewählten Punkte des empfindlichen Raumes gezogene Gerade nennen wir die Axe des Atoms. Nur wenn die relative Lage zweier Atome eine solche ist, dass die empfindlichen Räume ineinandergreifen, sollen die beiden Atome Anziehungskräfte aufeinander ausüben, welche für gewisse relative Lagen sehr gross sein sollen und nicht nothwendig die Richtung der Verbindungslinie der Centra der beiden Atome zu haben brauchen. Wir wollen diese Anziehungskräfte kurz die chemischen Kräfte nennen. Grösse und Lage der empfindlichen Räume sollen immer so beschaffen sein, dass niemals drei Atome gleichzeitig chemische Kräfte aufeinander ausüben können. Wir wollen um

Diese Sitzungsber., Bd. 105, II. a, S. 15, Jänner 1896.

Wärmetheorie 3, kinet. Gastheorie, S. 69.

den Mittelpunkt eines Atoms zwei Kugeln schlagen, von denen die eine den Radius Eins hat und die Einheitskugel heissen soll; die andere soll den Radius σ haben und die Wirkungssphäre des Atoms heissen. Unmittelbar derselben anliegend, können wir einen Raum ω construiren von der Beschaffenheit, dass ein zweites Atom nur dann eine chemische Kraft auf das erste ausübt, wenn das Centrum des zweiten Atoms innerhalb des Raumes ω liegt. Dieser Raum ω soll der kritische Bezirk des betreffenden Atoms heissen. Sei $d\omega$ ein Volumelement desselben. Wenn der Mittelpunkt eines zweiten Atoms innerhalb $d\omega$ liegt, so werden beide Atome keineswegs immer chemische Kräfte aufeinander ausüben, sondern nur, wenn die vom Mittelpunkte des ersten Atoms in der Richtung der Axe des zweiten Atoms gezogenen Gerade, deren Schnittpunkt mit der Einheitskugel der Punkt Λ heissen mag, die Oberfläche der Einheitskugel innerhalb eines gewissen Flächenstückes λ trifft, welches wir das zu $d\omega$ gehörige kritische Flächenstück nennen wollen. Liegt der Mittelpunkt des zweiten Atoms innerhalb $d\omega$ und der Punkt Λ innerhalb eines Flächenelementes $d\lambda$ des dazugehörigen kritischen Flächenstückes, so ist dadurch seine Lage relativ gegen das erste Atom völlig bestimmt. Die Arbeit, welche nothwendig ist, um es aus dieser Lage in eine solche zu bringen, wo keine Wirkung mehr stattfindet, sei χ . Diese Grösse wird also im Allgemeinen eine Function sowohl der Lage des Volumelementes $d\omega$ innerhalb des kritischen Bezirkes ω , als auch des Flächenelementes $d\lambda$ innerhalb des dazugehörigen kritischen Flächenstückes λ sein. Der einfachste Fall wird jedoch der sein, dass χ immer einen und denselben Werth hat, sobald die beiden Atome überhaupt chemisch gebunden sind. Wir sagen, die Atome sind chemisch gebunden, wenn sie chemische Kräfte aufeinander ausüben, oder mit anderen Worten, wenn das Centrum des einen Atoms innerhalb irgend eines Volumelementes $d\omega$ des kritischen Bezirkes des anderen und der Punkt Λ innerhalb des dazugehörigen Flächenstückes λ liegt.

Wir heben nun von allen n Gasatomen eins hervor. Von den übrigen $n-1$ seien $2n_2$ an ein anderes chemisch gebunden, n_1 dagegen frei, so dass n_2 Doppelatome und n_1 einfache vor-

handen sind. Es ist dann $2n_2 + n_1 = n - 1$ oder, da eins gegenüber n vernachlässigt werden kann,

$$2n_2 + n_1 = n.$$

Unser hervorgehobenes Atom kann mit keinem den $2n_2$ ohnedies schon gebundenen Atomen chemisch verbunden sein, dagegen mit jedem der n_1 einzelstehenden Atome. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Centrum des hervorgehobenen Atoms in dem Volumelemente $d\omega$ des kritischen Bezirkes irgend eines der einzelstehenden Atome und dabei der Punkt Λ im Flächenelemente $d\lambda$ des dazugehörigen Flächenstückes liegt, heisse dW . Die Wahrscheinlichkeit, dass das hervorgehobene Atom einzelsteht, heisse E . Vernachlässigen wir den von den Wirkungssphären erfüllten Raum gegen das gesammte Volumen v des Gefässes, so steht dem Mittelpunkte des hervorgehobenen Atoms, damit es einzelstehe, nahezu der ganze Raum v des Gefässes zur Verfügung. Wären daher die chemischen Anziehungskräfte nicht vorhanden, so hätte man

$$dW \cdot E = \frac{d\omega d\lambda}{4\pi} \cdot v.$$

Vermöge der chemischen Anziehungskräfte aber ist nach Formel 1)

$$dW \cdot E = e^{2h\lambda} \frac{d\omega d\lambda}{4\pi} \cdot v.$$

Bezeichnet ferner W die Wahrscheinlichkeit, dass das hervorgehobene Atom mit irgend einem der n_1 Einzelmoleküle in beliebiger Weise chemisch verbunden ist, so ist

$$W \cdot E = \frac{n_1}{4\pi} \iint e^{2h\lambda} d\omega d\lambda : v,$$

wobei die erste Integration über alle Volumelemente des kritischen Bezirkes eines Atoms, die zweite über alle Flächenelemente des zu $d\omega$ gehörigen kritischen Flächenstückes der Einheitskugelfläche zu erstrecken ist. Da aber die obige Proportion nicht bloss von dem hervorgehobenen, sondern auch von jedem beliebigen anderen Atom gelten muss, so muss

Wird auch das Verhältniss der Zahl der chemisch gebundenen zur Zahl der einzelstehenden Atome sein. Es ist also auch

$$2n_2 : n_1 = \frac{n_1}{4\pi} \iint e^{2h\lambda} d\omega d\lambda : v.$$

Sei nun die Gesamtmasse des Gases eins also $nm = 1$ und setzen wir

$$K = \frac{1}{4\pi m} \iint e^{2h\lambda} d\omega d\lambda = \frac{n}{4\pi} \iint e^{2h\lambda} d\omega d\lambda,$$

so wird

$$n_1 + 2n_2 = n, \quad n_1^2 K = 2n_2 n v, \quad (7)$$

woraus nach Elimination von n_2 folgt:

$$\frac{n_1}{n} = -\frac{v}{2K} + \sqrt{\frac{v^2}{4K^2} + \frac{v}{K}}.$$

Den Quotienten $\frac{n_1}{n}$ nennen wir den Dissociationsgrad und bezeichnen ihn mit q . Wollen wir diese Grösse als Function des Gesamtdruckes p und der absoluten Temperatur T bestimmen, so bezeichnen wir mit $m_2 = 2m$ die Masse eines Doppelatoms, mit $\overline{c_1^2}$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat eines einzelnen, mit $\overline{c_2^2}$ das eines Doppelatoms. Dann ist

$$pv = \frac{n_1 m \overline{c_1^2}}{3} + \frac{n_2 m_2 \overline{c_2^2}}{3}.$$

Bezeichnen wir ferner mit M die Masse eines Moleküls des Normalgases (einatomigen Wasserstoffgases), mit R dessen Gasconstante und mit $\overline{C^2}$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat eines Moleküls desselben bei gleicher Temperatur, so ist

$$m \overline{c_1^2} = m_2 \overline{c_2^2} = M \overline{C^2} = 3MRT = \frac{3}{2h}, \quad (8)$$

daher

$$pv = (n_1 + n_2)MRT = \frac{n + n_1}{2} \cdot MRT = \frac{1+q}{2q} RT,$$

wobei $\mu = \frac{m}{M}$ das Atomgewicht unseres Gases, bezogen auf das des Normalgases (ein Atom Wasserstoff = eins) ist. Multiplicirt man diese Gleichung mit der Gleichung 7), welche in der Form

$$q^2 = \frac{v}{K} (1 - q)$$

geschrieben werden kann, so folgt

$$q^2 = (1 - q^2) \frac{RT}{2\mu Kp},$$

daher

$$q = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{2\mu p K}{RT}}}.$$

Die Grösse K ist Function der Temperatur. Setzt man für h seinen Werth aus der Gleichung 8), so folgt

$$K = \frac{1}{4\pi m} \iint d\omega d\lambda e^{\frac{\chi}{MRT}}$$

Der einfachste Fall ist der, wo χ für jedes innerhalb ω liegende Volumelement und für jede Lage von $d\lambda$ innerhalb des dazugehörigen kritischen Flächenstückes λ constant ist.

Bezeichnen wir dann die Grösse $\frac{n}{4\pi} \iint d\omega d\lambda = \frac{n}{4\pi} \int \lambda d\omega$ mit Ω , so wird

$$K = \Omega e^{\frac{\chi}{MRT}}$$

In diesem Falle ist die Dissociationswärme der Masseneinheit Δ unabhängig von der Temperatur und gleich $\frac{n\chi}{2} = \frac{\chi}{2m}$, daher

$$K = \Omega e^{\frac{2\mu\Delta}{RT}}$$

Ω und $\frac{2\mu\Delta}{R}$ sind Constanten des betreffenden Gases. Wir sind so aus sehr einfachen Annahmen zu den bekannten Grund-

gleichungen der Theorie der Dissociation der Gase gelangt (vergl. diese Sitzungsber., Bd. 88, S. 861, October 1883). Es hat natürlich nicht die mindeste Schwierigkeit, nach denselben Principien den complicirteren Fall der Dissociation beliebiger Molekülgruppen in beliebige andere zu behandeln, worauf ich in einer späteren Abhandlung zurückkommen will. Ich werde daselbst auch den Fall behandeln, dass der empfindliche Raum gleichförmig über die ganze Oberfläche des Atoms verbreitet ist, bemerke aber hierüber jetzt schon, dass man in diesem Falle nicht die Gesetze der chemischen Dissociation, vielmehr eher die der Verflüssigung des Gases erhält, da sich dann, sobald einmal eine erhebliche Anzahl von Doppelatomen entsteht, sich sogleich auch zahlreiche Aggregate von noch weit mehr Atomen bilden.

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: 1896

Band/Volume: [105_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Boltzmann Ludwig

Artikel/Article: [Über die Berechnung der Abweichungen der Gase vom Boyle-Charles'schen Gesetz und der Dissociation derselben 695-706](#)