## Zur Theorie der Zustandsgleichung der Gase

## Dr. Gustav Jäger.

(Mit 3 Textfiguren.)

Wir denken uns ein Gas, dessen Molekeln materielle Punkte sind, welche nur dann eine beträchtliche Anziehungskraft auf einander ausüben, wenn sie einander sehr nahe kommen, bei einer bestimmten Annäherung schlage jedoch die Anziehung in eine sehr grosse Abstossung um. Wir acceptiren also die geläufigen Anschauungen über die Materie. Wir können demnach die gewöhnliche Vorstellung der Wirkungssphäre anwenden und einen Zusammenstoss zweier Molekeln als den Eintritt der einen in die Wirkungssphäre der anderen bezeichnen.

Wir nehmen an, dass das Gas nicht sehr dicht sei, so dass der Fall, dass gleichzeitig drei Molekeln in Wechselwirkung treten, gegenüber einem gewöhnlichen Zusammenstoss zweier Molekeln nur selten vorkommt. In höherem Grade selten ist dann die gleichzeitige Wechselwirkung von vier, fünf Molekeln u. s. w. Diese Fälle wollen wir daher nicht in Betracht ziehen, indem wir annehmen, dass in Folge ihrer Seltenheit sie auf die Druckverhältnisse des Gases von nicht wahrnehmbarem Einflusse sind.

So oft zwei Molekeln zusammenstossen, beschreiben sie um einander eine Centralbewegung und gehen dann wieder aus einander. Die mittlere Zeit, welche dabei während der Wechselwirkung verstreicht, ist abhängig von der relativen Geschwindigkeit und der Grösse der Kraft der Molekeln. Je grösser letztere ist, desto weniger wird die relative Geschwindigkeit für die Dauer des Stosses von Einfluss sein. Wir wollen daher in erster Annäherung annehmen, es sei die Temperatur—denn durch diese ist ja die relative Geschwindigkeit bedingt—

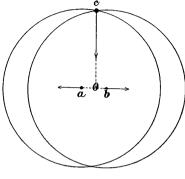


Fig. 1.

auf die Stossdauer nicht von Einfluss. Damit ist gleichzeitig gesagt, dass auch die Kraft, welche die Molekeln auf einander ausüben, von der Temperatur unabhängig ist.

Treffen gleichzeitig drei Molekeln zusammen, so werden sie im Allgemeinen ebenfalls eine Centralbewegung um den gemeinschaftlichen Schwerpunkt beschreiben und

dann in geradlinigen Bahnen wieder auseinandergehen. Doch ist jetzt auch der Fall möglich, dass zwei Molekeln dauernd zusammenbleiben, d. h. dass die eine die Wirkungssphäre der

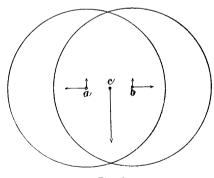


Fig. 2.

anderen nicht mehr verlässt. Wir wollen uns einen solchen Fall im Folgenden vor Augen führen.

Zwei Molekeln a und b seien central auf einander geflogen und gehen nun nach entgegengesetzten Richtungen aus einander. Solange sich beide noch in Wechselwirkung befinden, komme eine

dritte Molekel c mit einer Geschwindigkeit, welche gegen den Schwerpunkt der beiden andern gerichtet ist und auf deren Centrilinie senkrecht steht, in die Wirkungssphären von a und b. Dieser Zeitpunkt, in welchem c in die Wirkungssphären von a und b eintritt, ist in Fig. 1 dargestellt.

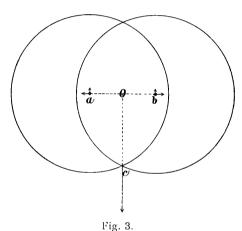
Von nun an erfährt c eine Beschleunigung gegen den Schwerpunkt. Desgleichen erhalten a und b ausser der durch

ihre eigene Anziehungskraft bewirkten noch eine Verzögerung durch die Wirkung von c in der Richtung der Centrilinie und eine Beschleunigung senkrecht darauf. Dies dauert so lange, bis c den Schwerpunkt passirt. Diesen Zeitpunkt zeigt Fig. 2.

c besitzt jetzt eine grössere Geschwindigkeit als zu Beginn der Wechselwirkung. Dieselbe wird aber von nun ab verringert. Desgleichen wird die relative Geschwindigkeit von a und b nicht nur durch ihre eigene Anziehungskraft, sondern auch durch die Wirkung der Molekel c weiter verringert, bis schliesslich c die Wirkungssphäre von a und b verlässt. Die gegen-

seitige Lage in diesem Zeitpunkt ist durch Fig. 3 ersichtlich gemacht.

c verlässt mit grösserer Geschwindigkeit die Wirkungssphäre, als es in dieselbe eingetreten ist, da, wie aus den Figuren leicht ersichtlich, der Weg sowohl, auf welchem, als auch die Kraft, mit welcher a und b auf c beschleuni-



gend wirken, grösser ist als die entsprechenden Factoren der Verzögerung. Desgleichen hat der Schwerpunkt von a und b eine Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung erfahren. Die dazu nöthige Energie ist auf Kosten der Bewegung von a und b in der Richtung ihrer Centrilinie genommen worden. Dieser Verlust kann nun so gross sein, dass die Molekeln bereits zu relativer Ruhe kommen, bevor sie ausser Wechselwirkung treten. Sie werden dann in Folge der Anziehungskräfte wieder gegen einander fliegen und nun eine Art schwingender Bewegung gegen ihren gemeinsamen Schwerpunkt machen, ohne je wieder ausser Wechselwirkung zu treten, wenn nicht irgend eine äussere Kraft dies bewerkstelligt.

Aus den Figuren 1, 2 und 3 geht unmittelbar hervor, dass bei vollständiger Umkehr der Bewegung eine Doppelmolekel durch Dazwischenkunft einer einfachen getrennt werden kann, so dass wir hier die Möglichkeit einer Dissociation gegeben haben. Wie sich nun in der Zeiteinheit eine ganz bestimmte Zahl von Doppelmolekeln bilden kann, so wird auch eine ganz bestimmte Zahl derselben dissociirt.

Wollen wir nun wissen, wie oft eine Vereinigung zweier Molekeln in der Secunde vorkommt, so handelt es sich darum, die Zahl der Fälle zu suchen, wo gleichzeitig drei Molekeln in Wechselwirkung treten. Wir wissen bereits, dass dieser Fall gegenüber dem, dass zwei Molekeln zusammenstossen, selten vorkommt. Haben wir in der Volumeinheit unseres Gases N, einfache Molekeln, so ist die Zahl der Zusammenstösse, welche dieselben in der Secunde unter einander machen, den Grössen  $N_{\star}^2$ und  $\sqrt{1+\alpha t}$  proportional (t=Temperatur,  $\alpha=$ Ausdehnungscoëfficient der Gase). Mithin ist auch die Zahl der jeweilig in der Volumeinheit vorhandenen Molekelpaare der Grösse  $N_1^2 \sqrt{1+\alpha t}$  proportional. Wir wollen unter einem Molekelpaar immer zwei in Wechselwirkung befindliche Molekeln verstehen, welche von selbst wieder aus einander gehen, während zwei dauernd beisammen bleibende Molekeln eine Doppelmolekel vorstellen sollen.

Unsere Molekelpaare werden nun Zusammenstösse erleiden, deren Zahl abermals von der relativen Geschwindigkeit gegenüber den anderen Molekeln und von der Menge der in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln abhängt. Es sei diese Zahl  $Z_1$ . Aus all' dem ergibt sich jetzt leicht, dass die Zahl der in der Zeiteinheit sich bildenden Doppelmolekeln durch

$$k_{\rm 1}N_{\rm 1}^2Z_{\rm 1}f_{\rm 1}(t) \tag{I}$$

gegeben ist, wenn  $k_1$  die entsprechende Proportionalitätsconstante und  $f_1(t)$  eine Function der Temperatur bedeutet. Dabei haben wir nicht beachtet, dass auch möglicherweise durch die Wechselwirkung eines Molekelpaares mit einer Doppelmolekel eine neue Doppelmolekel entstehen könnte. Wir wollen jedoch voraussetzen, dass die Zahl der Doppelmolekeln gegenüber den einfachen so klein ist, dass deren Einfluss auf die Neubildung von Doppelmolekeln vernachlässigt werden kann.

Wir fragen nun nach der Zahl der in der Zeiteinheit sich zerlegenden Doppelmolekeln. Dieselbe wird wiederum der in der Volumeinheit befindlichen Zahl  $N_2$  der Doppelmolekeln proportional sein. Die Zahl der Zusammenstösse, welche eine Doppelmolekel in der Zeiteinheit erfährt, sei  $Z_2$ , dann ist die Zahl der in der Zeiteinheit dissociirenden Molekeln

$$k_2N_2Z_2f_2(t),, \tag{II}$$

wobei  $k_2$  wiederum eine Proportionalitätsconstante,  $f_2(t)$  eine Function der Temperatur bedeutet.

Für den stationären Zustand müssen nun die Ausdrücke (I) und (II) einander gleich sein. Wir haben demnach

$$k_1 N Z_1 f_1(t) = k_2 N_2 Z_2 f_2(t).$$

In der Ausdehnung unterscheidet sich eine Doppelmolekel in keiner Weise von einem Molekelpaar, so dass wir nach den bisherigen Annahmen die Zahl  $Z_2$  der Zusammenstösse, welche eine Doppelmolekel erleidet, proportional der Zahl  $Z_1$  der Zusammenstösse setzen können, welche ein Molekelpaar erfährt. Unsere Gleichung für den stationären Zustand wird dann

$$N_2 = k_3 N_1^2 f(t),$$

wenn wir unter  $k_3$  die verschiedenen Constanten zusammenfassen und unter f(t) die entsprechende Temperaturfunction verstehen.

Besitzt unser Gas das Volumen v und nennen wir die Gesammtzahl der einfachen Molekeln  $n_1$ , jene der Doppelmolekeln  $n_2$ , so ist

$$N_1 = \frac{n_1}{v}, \qquad N_2 = \frac{n_2}{v},$$

woraus für unsere Gleichung folgt:

$$n_2 = k_3 \frac{n_1^2}{v} f(t).$$

Ist die Temperatur constant, so wird unsere Gleichung

$$n_2 = k \frac{n_1^2}{v} \tag{1}$$

wenn wir

$$k_{\rm p} f(t) \equiv k$$

setzen.

Für den Druck eines Gases gilt die bekannte Gleichung

$$p(v-b) = \frac{nm\overline{c^2}}{3}.$$

Dabei bedeutet n die Zahl der Molekeln. Dieselbe ist in unserem Fall

$$n = n_1 + n_2, \tag{2}$$

bei vollständiger Dissociation wird sie

$$n_0 = n_1 + 2n_2. \tag{3}$$

Eliminiren wir aus den Gleichungen (1), (2) und (3)  $n_1$  und  $n_2$ , so gelangen wir leicht zu einer Beziehung zwischen  $n_1$  und  $n_2$  in der Form

$$n = \frac{n_0}{2} - \frac{v}{8k} + \frac{v}{8k} \sqrt{1 + \frac{8n_0k}{v}},$$

oder wenn wir die Wurzel entwickeln,

$$n=n_0-\frac{n_0^2k}{v},$$

wobei wir die höheren Glieder vernachlässigen können, da ja nach Gleichung (1)  $\frac{n_0^2 k}{v}$  gegen  $n_0$  schon eine sehr kleine Grösse ist. Für die Zustandsgleichung ergibt sich demnach

$$p(v-b) = \frac{n_0 m \overline{c^2}}{3} \left( 1 - \frac{n_0 k}{v} \right),$$

oder wiederum mit Vernachlässigung der höheren Glieder

$$p = \frac{n_0 m c^2}{3(v-b)} - \frac{n_0^2 m c^2 k}{3v^2}$$

Was wir da erhalten haben, ist nichts Anderes als die van der Waals'sche Zustandsgleichung

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=\frac{nm\overline{c^2}}{3},$$

wenn wir

$$\frac{n_0^2 m \overline{c^2} k}{3} = a$$

setzen. Die Art und Weise, wie wir diese Gleichung abgeleitet haben, besitzt den grossen Vortheil, dass wir nicht darauf zu reflectiren brauchen, wie es bei allen anderen Methoden nothwendig ist, dass gleichzeitig eine grosse Zahl von Molekeln sich in Wechselwirkung befinden. Ja wir machten es vielmehr zur Bedingung, dass bloss zwei, höchstens drei Molekeln gleichzeitig auf einander wirken.

Nicht so leicht wie die Zustandsgleichung der Gase lässt sich die Temperaturfunction f(t) bestimmen. Eine exacte Darstellung derselben dürfte überhaupt auf unüberwindliche Schwierigkeiten stossen. Immerhin wollen wir es wenigstens versuchen, eine Temperaturfunction plausibel zu machen, welche in jeder Beziehung mit der Erfahrung übereinstimmt. Aus der eingangs gegebenen Darstellung geht unmittelbar hervor, dass für die Geschwindigkeit, mit welcher die Molekeln a und b vor der Wechselwirkung auf einander fliegen, desgleichen für jene von c ein gewisser Spielraum vorhanden ist, doch dass weder die relative Geschwindigkeit zwischen a und b, noch die Geschwindigkeit von c eine gewisse Grenze überschreiten darf, wenn eine Association erfolgen soll. Es wird sich daher sowohl für diese, als auch für jene ein Mittelwerth der Geschwindigkeiten angeben lassen, bei welchem ein dauernder Zusammenhang zwischen a und b noch ermöglicht wird. Die Wahrscheinlichkeit, dass irgend eine Geschwindigkeit zu jenen gehört, welche den Mittelwerth bilden, wird dann auch proportional der Wahrscheinlichkeit sein, dass eine Association erfolgt.

Die Geschwindigkeiten in unserem Gas seien nach Maxwell's Gesetz vertheilt, dann wird die Wahrscheinlichkeit, dass die mittlere relative Geschwindigkeit eine gewisse Grösse nicht übersteigt, dem Ausdruck

$$\frac{1}{\gamma^3} \int_0^{\gamma_1} c^2 e^{-\frac{c^2}{\gamma^2}} dc,$$

und die Wahrscheinlichkeit, dass die dritte Molekel eine gewisse Geschwindigkeit nicht übersteigt, dem Ausdruck

$$\frac{1}{\gamma^3} \int_0^{\gamma_2} c^2 e^{-\frac{c^2}{\gamma^2}} dc$$

proportional sein. Die Wahrscheinlichkeit schliesslich, dass beide Fälle gleichzeitig eintreten, ist proportional dem Product

$$\frac{1}{\gamma^6} \int_0^{\gamma_1} c^2 e^{-\frac{c^2}{\gamma^2}} dc \int_0^{\gamma_2} c^2 e^{-\frac{c^2}{\gamma^2}} dc.$$

 $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  sind dabei constante Grössen,  $\gamma$  ist die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Molekeln. Wir wissen ferner von früher her, dass die Zahl der sich bildenden Doppelmolekeln auch der Grösse  $N_1^2 \sqrt{1+\alpha t}$  und der Zahl der Zusammenstösse  $Z_1$  proportional ist, sie ist demnach durch den Ausdruck

$$k_4 N_1^2 Z_1 \frac{\sqrt{1+\alpha t}}{\gamma^6} \int_0^{\gamma_1} c^2 e^{-\frac{c^2}{\gamma^2}} dc \int_0^{\gamma_2} c^2 e^{-\frac{c^2}{\gamma^2}} dc$$
 (III)

gegeben, wenn wir unter  $k_4$  die entsprechende Constante verstehen.

Für die Dissociation einer Doppelmolekel muss im Mittel eine gewisse Dissociationswärme aufgewendet werden. Soll daher eine Doppelmolekel durch den Zusammenstoss mit einer anderen zerlegt werden, so wird es wiederum eine gewisse mittlere Energie geben, unter welche die zusammenstossenden Molekeln nicht herabgehen dürfen, damit eine Zerlegung erfolgen kann. Wir drücken dies dadurch aus, dass die relative Geschwindigkeit der einen Molekel gegenüber der anderen unter einen gewissen Betrag nicht herabsinken darf. Mithin wird die Zahl der sich zerlegenden Doppelmolekeln der Grösse

$$\frac{1}{\gamma^3} \int_{c_1}^{\infty} c^2 e^{-\frac{c^2}{\gamma^2}} dc$$

proportional gesetzt werden können. Diese Ausdrücke haben wir nach dem Obigen noch mit  $N_2$  und  $Z_2$  zu multipliciren und finden so für die Zahl der in der Zeiteinheit sich zerlegenden Molekeln

$$\frac{k_5 N_2 Z_2}{7^3} \int_{C}^{\infty} c^2 c^{-\frac{c^2}{7^2}} dc \tag{IV}$$

Für den stationären Zustand muss nun (III)  $\equiv$  (IV) sein. Erinnern wir uns, dass

$$N_{\scriptscriptstyle 1} = rac{n_{\scriptscriptstyle 1}}{v} \qquad N_{\scriptscriptstyle 2} = rac{n_{\scriptscriptstyle 2}}{v}$$
 ,

so ergibt sich

$$n_{2} = \frac{n_{1}^{2}}{v} k_{6} \frac{\sqrt{1+\alpha t} \int_{0}^{\gamma_{1}} c^{2} e^{-} dc \int_{0}^{\gamma_{2}} c^{2} e^{-} dc}{\gamma^{3} \int_{c_{1}}^{\infty} c^{2} e^{-\frac{c^{2}}{\gamma^{2}}} dc}.$$
 (4)

Zur Berechnung der Integrale wollen wir

$$^{c} = x$$

setzen. Dann wird

$$\frac{\gamma_1}{\gamma} = \xi_1, \quad \frac{\gamma_2}{\gamma} = \xi_2, \quad \frac{c_1}{\gamma} = x_1.$$

Wir nehmen ferner an, dass  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  sehr klein seien, hingegen, also auch  $x_1$  sehr gross. Wir können dann

$$e^{-\xi_1^2} = e^{-\xi_2^2} = 1$$

setzen und erhalten

$$\int_0^{\tau_1} c^2 e^{-\frac{c^2}{\gamma^2}} dc = \tau^3 \int_0^{\frac{\xi_1}{2}} x^2 e^{-x^2} dx = \tau_3 \frac{\xi_1^3}{3}$$

Dasselbe gilt für das zweite Integral zwischen den Grenzen 0 und  $\gamma_2$ . Schliesslich ergibt die partielle Integration

$$\int_0^\infty c^2 e^{-\frac{c^2}{\gamma^2}} dc = \gamma^3 \int_{x_1}^\infty x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\gamma^3 x_1 e^{-x_1^2}}{2} + \frac{\gamma^3}{2} \int_{x_1}^\infty e^{-x^2} dx.$$

Da nun innerhalb der Grenzen  $x_1$  und  $\infty$ ,  $x^2$  gegenüber Eins sehr gross ist, so muss auch  $\int_{x_1}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx$  gegen  $\int_{x_1}^{\infty} e^{-x^2} dx$  sehr gross sein, weshalb wir letzteres gegenüber ersterem vernachlässigen wollen, und es folgt dann

800

G. Jäger,

$$\int_{x_1}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\gamma^3 x_1 e^{-x_1^2}}{2}.$$

Gleichung (4) wird demnach

$$n_2 = \frac{2}{9} k_6 n_1^2 \sqrt{1 + \alpha t} \frac{\xi_1^3 \xi_2^3 e^{x_1^3}}{v x_1}$$
 (5)

Wir setzen

$$\gamma^2 = \gamma_0^2 (1 + \alpha t)$$

und können dann

$$\frac{\sqrt{1+\alpha t}\,\xi_1^3\,\xi_2^3\,e^{x_1^2}}{x_1} = \frac{k_7}{T^2}\,e^{\frac{\beta}{T}}$$

schreiben, wobei  $k_7$  und  $\beta$  passende Constanten sind. Gleichung (5) wird dadurch

$$n_2 = \frac{kn_1^2}{vT^2}e^{\frac{t}{T}}$$

wobei wir jetzt alles Constante in k vereinigt haben und unter T die absolute Temperatur verstehen. Wie früher können wir diese Formel zur Ableitung der Zustandsgleichung benutzen und erhalten so die Abhängigkeit der Grösse a von der Temperatur. Dass dabei unsere Formel in jeder Beziehung mit der Erfahrung übereinstimmt, habe ich bereits in der Abhandlung: »Über die Temperaturfunction der Zustandsgleichung der Gase«¹ gezeigt. Ja sogar in ihrer Anwendung auf die Dissociation der Gase² habe ich gefunden, dass zwischen Rechnung und Beobachtung vollständige Übereinstimmung herrscht.

Setzen wir nun wieder voraus, dass, wie wir an vielen Gasen beobachten können,  $n_2$  gegen  $n_1$  sehr klein ist. Für diese Gase ergibt die Beobachtung, dass auch  $\beta$  eine sehr kleine Grösse ist, so dass

$$e^{\frac{3}{T}} = 1$$

gesetzt werden kann. Es ist dann

$$n_2 = \frac{kn_1^2}{vT^2}.$$

Diese Sitzungsber. CI (II), S. 1675 ff. (1892).
Diese Sitzungsber. CI (II), S. 1182 ff. (1891). — CIV (II), S. 671 ff. (1895).

In erster Annäherung können wir auch das Boyle-Charles'sche Gesetz als giltig annehmen, mithin

pv = RT

oder

$$v = \frac{RT}{p}$$

setzen, woraus

$$n_2 = \frac{kn_1^2p}{RT^3}$$

folgt. Wir lassen das Gas nun ohne äussere Arbeitsleistung ausdehnen, bis

$$p = p'$$

wird, und erhalten sodann

$$n_2' = \frac{kn_1^2p'}{RT^3}$$

oder

$$\frac{n_2 - n_2'}{n_1} = \frac{kn_1}{RT^3} (p - p').$$

Wir können dabei  $n_1$  immer als constant ansehen, da ja  $n_2$ , also auch  $n_2'$  als sehr klein gegen  $n_1$  angenommen wurde.  $\frac{n_2 - n_2'}{n_1}$  ist daher als ein ganz bestimmter Bruchtheil der gesammten Gasmenge anzusehen, welcher beim Übergang vom Druck p zu dem niedrigeren p' dissociirt.

Für jede Gasmolekel ist nun das Verhältniss der sogenannten mittleren inneren Energie zur mittleren Energie der fortschreitenden Bewegung eine von der Temperatur unabhängige Grösse. Jede Energiemenge wächst daher proportional mit der absoluten Temperatur. Daraus folgt unmittelbar, dass auch die Wärmemenge, welche zur Dissociation einer Molekel im Mittel aufgewendet werden muss, proportional der absoluten Temperatur ist. Multipliciren wir daher die Zahl der zerlegten Molekeln mit der absoluten Temperatur des Gases, so erhalten wir eine Zahl, welche der Wärmemenge, die für die Dissociation benöthigt wurde, mithin auch der Temperaturerniedrigung des Gases bei adiabatischer Ausdehnung ohne äussere Arbeits-

leistung proportional ist. Es ergibt sich demnach für diese Temperaturerniedrigung

$$\Delta = \frac{\pi T (n_2 - n_2')}{n_1} = k' \frac{p - p'}{T^2}$$

wenn wir

$$\frac{\kappa k n_1}{R} = k'$$

setzen.  $\varkappa$  und k' sind Constante, da ja auch  $\frac{n_1}{R}$  constant ist.

Unsere Formel sagt also genau dasselbe aus, was Joule und Thomson an Luft und Kohlensäure beobachtet haben, nämlich dass die Temperaturerniedrigung immer proportional der Druckdifferenz und verkehrt proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur ist.

In der guten Übereinstimmung zwischen den aus unserer Theorie gefolgerten Formeln und der Beobachtung lässt sich wohl eine gewisse Gewähr für die Berechtigung unserer Betrachtungsweise erblicken.

## **ZOBODAT - www.zobodat.at**

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: <u>Sitzungsberichte der Akademie der</u> Wissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1896

Band/Volume: 105\_2a

Autor(en)/Author(s): Jäger Gustav

Artikel/Article: Zur Theorie der Zustandsgleichung der Gase 791-802