

Zusammensetzung, innere Energie und spezifische Wärme der Luft bei hohen Temperaturen

Von GERD BURKHARDT

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Kiel
(Z. Naturforsch. 3a, 603–607 [1948]; eingegangen am 16. Februar 1948)

Herrn Geheimrat Arnold Sommerfeld zum 80. Geburtstage

Es wird unter Zugrundelegung der Planckschen Zustandssummen die Zusammensetzung der Luft aus Molekülen, Atomen, Ionen und freien Elektronen als Funktion der Temperatur bis $30\,000^\circ$ berechnet und daraus innere Energie und spezifische Wärme des Gases bestimmt.

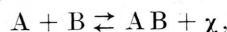
Die thermischen Eigenschaften eines Gases werden bei hohen Temperaturen durch die Dissoziation und Ionisation seiner Moleküle und Atome stark beeinflusst. Die für diese Prozesse erforderliche Energie bewirkt eine sehr erhebliche Zunahme der spezifischen Wärme in den betreffenden Temperaturgebieten, während sich die Vermehrung der Teilchenanzahl im Mol in der Zustandsgleichung des Gases bemerkbar macht. Die Kenntnis dieser Erscheinungen ist für eine Reihe von Vorgängen, namentlich für das Studium des Plasmas bei Gasentladungen, insbesondere im Lichtbogen, wesentlich. Es erscheint mir daher nicht unangebracht, das Ergebnis von Rechnungen über das Verhalten der Luft bei hohen Temperaturen, die ich vor einigen Jahren zur Erforschung der Ausbreitung sehr intensiver Druckwellen in Luft ausgeführt habe, zu veröffentlichen.

Ähnliche Rechnungen von F. Möglich, K. H. Riewe und R. Rompe¹ sind durch eine nicht ganz richtige Ableitung des Dissoziationsgleichgewichtes² und einige Rechenfehler verfälscht. In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat K. H. Höcker³ zur Berechnung der Trägerdichte im Kohlebogen die Zusammensetzung der Luft und insbesondere die Bildung von Stickoxyd im Temperaturbereich von 2000° bis 6000° unter Zugrundelegung von zwei Arbeiten von Briner und Susz⁴ berechnet. Hierbei wurde die in der Dissoziationsgleichgewichts-Beziehung auf-

getretende chemische Konstante aus Messungen entnommen und ihre Temperaturabhängigkeit infolge noch nicht voll angeregter Schwingungsfreiheitsgrade und Anregung von höheren Elektronentermen nicht berücksichtigt. Zur Berechnung der Zusammensetzung der Luft im erwähnten Temperaturbereich und bei den gewählten geringen Dichten ist jedoch dieses Verfahren genügend genau und die dort gefundenen Ergebnisse stimmen mit den hier mitgeteilten sehr gut überein, dagegen dürfte seine Genauigkeit zu der (dort nicht durchgeführten) Bestimmung der spezifischen Wärme nicht genügen.

1. Berechnung des Dissoziations- bzw. Ionisationsgleichgewichtes

Entsprechend dem Guldberg-Waageschen Massenwirkungsgesetz für eine monomolekulare chemische Reaktion besteht auch bei Dissoziations- und Ionisationsprozessen in einem Gas im thermischen Gleichgewicht zwischen den undissoziierten (bzw. unionisierten) Teilchen und ihren Zerfallsprodukten eine Gleichgewichtsbeziehung. Schreiben wir die in Frage kommende Reaktion in der allgemeinen Form:



wo χ die Wärmetönung (Dissoziations- bzw. Ionisationsenergie) darstellt, dann lautet diese Gleichgewichtsbeziehung zwischen den Anzahlen N der einzelnen Teilchensorten pro Mol bei einer bestimmten Temperatur T :

$$\frac{N_A N_B}{N_{AB}} = C. \quad (1)$$

¹ F. Möglich, K. H. Riewe u. R. Rompe, Ann. Physik 35, 735 [1939].

² K. H. Riewe, Z. Physik 109, 753 [1938].

³ K. H. Höcker, Z. Naturforsch. 1, 384 [1946].

⁴ Briner u. Susz, Helv. chim. Acta 14, 594 [1931]; 18, 1468 [1935].



C berechnet sich aus den Zustandssummen Z der betreffenden Partikel:

$$C = \frac{Z_A Z_B}{Z_{AB}} e^{-\chi/kT}, \quad (2)$$

welche nach Planck gegeben sind durch:

$$Z = \sum g_n e^{-\epsilon_n/kT}. \quad (3)$$

Die Summation ist über alle möglichen Energiezustände ϵ_n des Teilchens zu erstrecken, g_n sind die statistischen Gewichte der betreffenden Zustände. Da die Energien in den Zustandssummen jeweils vom Grundzustand des betreffenden Teilchens aus gezählt werden, tritt als Faktor in C noch die e -Potenz auf, in der χ ja die Energiedifferenz zwischen den Grundzuständen der „Verbindung“ AB und der Zerfallsprodukte A und B bedeutet. Für Ionisationsvorgänge ist diese Gleichgewichtsbeziehung als „Sahasche“ Gleichung bekannt; für die Dissoziation findet sich ihre genaue statistische Begründung bei Fowler⁵.

Betrachten wir nun 1 Mol Luft; es enthält bei Zimmertemperatur $N_1 = 0,21 L$ Moleküle Sauerstoff und $N_2 = 0,79 L$ Moleküle Stickstoff ($L = 6,02 \cdot 10^{23}$). Bei hohen Temperaturen entstehen daraus Moleküllionen, neutrale und ionisierte O- und N-Atome, endlich auch Moleküle der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen und deren Ionen. Von letzteren betrachten wir nur die NO-Moleküle, die von diesen die höchste Dissoziationsspannung besitzen, ihre Anzahlen sind ohnedies im Gleichgewicht nur gering, da sie im Dissoziationsgebiet des O_2 und N_2 , in dem sie gebildet werden können, bereits selbst zum größten Teil dissoziiert sind. Ebenso können wir die Ionisation der Moleküle vernachlässigen, da ihre Ionisationspotentiale wesentlich über ihren Dissoziationspotentialen liegen. Somit haben wir bei gegebener Temperatur folgende Gleichgewichtsbeziehungen zwischen den Anzahlen der ver-

schiedenen Teilchensorten in 1 Mol Luft, wobei wir die Molekühlzahl mit M , die Atomzahl mit A , deren Ionen mit A^+ und die Zahl der Elektronen mit Q bezeichnen, und der Index 1 sich auf Sauerstoff, der Index 2 auf Stickstoff und der Index 3 auf Stickoxyd beziehen soll:

$$\begin{aligned} \frac{A_1^2}{M_1} &= C_1, & \frac{A_2^2}{M_2} &= C_2, & \frac{A_1 A_2}{M_3} &= C_3 & (\text{Dissoziation}), \\ \frac{A_1^+ Q}{A_1} &= D_1, & \frac{A_2^+ Q}{A_2} &= D_2 & (\text{Ionisation}), \end{aligned} \quad (4)$$

welche zusammen mit den 3 Relationen:

$$\begin{aligned} N_1 &= M_1 + \frac{1}{2} (A_1 + A_1^+ + M_3), \\ N_2 &= M_2 + \frac{1}{2} (A_2 + A_2^+ + M_3), \end{aligned} \quad (5)$$

$$Q = A_1^+ + A_2^+$$

genügend Gleichungen zur Bestimmung der 8 unbekannten Teilchenanzahlen als Funktion der Temperatur liefern. Dividieren wir sämtliche Gleichungen noch mit der Loschmidtschen Zahl L , so erhalten wir die *relativen Teilchenzahlen*, bezogen auf die Anzahl im Normalzustand der Luft. Bei geringen Dichten des Gases, bei denen Dissoziation und Ionisation in verschiedenen Temperaturbereichen liegen, lassen sich beide Prozesse getrennt voneinander berechnen, bei höheren Dichten, bei denen sich beide überlagern, gestaltet sich die Auflösung des Gleichungssystems etwas mühsamer; es empfiehlt sich, die Elektronenzahl Q als unabhängige Variable einzuführen und zunächst die übrigen Teilchenanzahlen als Funktion von Q auszurechnen. Aus der gegebenen Gesamtteilchenzahl ergibt sich dann Q bei der betreffenden Temperatur.

Zur Bestimmung der Konstanten C und D benötigen wir nun noch die Zustandssummen. Von diesen können wir zunächst den Anteil der translatorischen Freiheitsgrade abspalten und nach der klassischen Statistik durch Integration bestimmen:

$$Z_{\text{transl}} = \int_0^\infty e^{-\frac{p^2}{2mkT}} 4\pi p^2 dp \frac{V}{h^3} = (2\pi mkT)^{3/2} \frac{V}{h^3} \quad (6)$$

(m = Masse, p = Impuls des Teilchens, V = Gasvolumen).

Der Anteil der inneren Freiheitsgrade setzt sich nun beim Molekül noch aus Rotations-, Kern-

⁵ R. H. Fowler, Statistische Mechanik, § 5, 3. Leipzig 1931.

schwingungs- und Elektronenanregungsenergie zusammen, von denen der erste, schon bei Zimmertemperatur voll angeregt, wieder durch Integration erhalten wird:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma h^2} \int e^{-\frac{1}{2JkT} \left(p_{\vartheta}^2 + \frac{p_{\varphi}^2}{\sin^2 \vartheta} \right)} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dp_{\vartheta} dp_{\varphi} = \frac{8\pi^2 JkT}{\sigma h^2}; \quad (7)$$

p_{ϑ} und p_{φ} sind die zu den Polarkoordinaten ϑ und φ kanonisch konjugierten Impulse, J das Trägheitsmoment des 2-atomigen Moleküls um eine Achse senkrecht zur Kernverbindungsline. Die „Symmetriezahl“ σ ist für gleichatomige Moleküle gleich 2 zu setzen, da bei der Abzählung über die Raumrichtungen der Molekülachse Zustände, die durch einfache Vertauschung der beiden Atome auseinander hervorgehen, doppelt gezählt werden⁶.

Der Anteil der Kernschwingung kann näherungsweise erfaßt werden, wenn man das Molekül als harmonischen Oszillator der Grundfrequenz ω auffaßt. Dann wird

$$Z_{\text{Schw}} = \sum_n e^{-\frac{h\omega}{kT}(n+1/2)} = \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{h\omega}{2kT} \right)}. \quad (8)$$

Endlich ist noch über die verschiedenen Anregungszustände der Elektronen im Molekül zu

Ein entsprechender Ausdruck gilt auch für die Ionen, während die freien Elektronen nur Translationsenergie besitzen, in deren Zustandssumme der Gewichtungsfaktor 2 (infolge ihres Spins!) berücksichtigt werden muß.

Somit erhalten wir nun folgende Ausdrücke für unsere Gleichgewichtskonstanten aus den Gln. (4) und (5):

$$\log_{10} \frac{C_{1,2}}{L} = -\chi_{a_{1,2}} \frac{5040}{T} + \frac{3}{2} \log T - \log Z_{M_{1,2}}^{(i)} + 2 \log Z_{A_{1,2}}^{(i)} + c_{1,2} - \log V_0/V,$$

$$\log \frac{C_3}{L} = -\chi_{a_3} \frac{5040}{T} + \frac{3}{2} \log T - \log Z_{M_3}^{(i)} + \log Z_{A_1}^{(i)} + \log Z_{A_2}^{(i)} + c_3 - \log V_0/V,$$

$$\log \frac{D_{1,2}}{L} = -\chi_{r_{1,2}} \frac{5040}{T} + \frac{3}{2} \log T - \log Z_{A_{1,2}}^{(i)} + \log Z_{A_{1,2}^+}^{(i)} + d - \log V_0/V.$$

Hierin bedeuten χ_a bzw. χ_r die Dissoziations- bzw. Ionisationsarbeit, gemessen in e-Volt, V_0/V die relative Dichte der Luft und die Konstanten c und d :

$$c_i = \log \frac{(\pi m_i k)^{3/2} V_0}{h^3 L} = \begin{cases} 2,195 \text{ für } O_2, \\ 2,108 \text{ für } N_2, \\ 2,150 \text{ für } NO, \end{cases}$$

⁶ S. A. R. C. Tolman, The Principles of Statist. Mechanics, Oxford 1938, S. 582.

summieren, doch genügt es dabei, sich auf einige, dem Grundterm benachbarte Terme zu beschränken. Bezeichnet man die Anregungsfrequenz der verschiedenen Terme mit ν_n , ihr statistisches Gewicht mit g_n , und berücksichtigt man noch, daß für die verschiedenen Elektronenzustände Trägheitsmoment und Schwingungsfrequenz sich unterscheiden, so erhält man insgesamt für die Zustandssumme der inneren Freiheitsgrade für die Moleküle:

$$Z_M^{(i)} = \sum_n \frac{8\pi^2 J_n kT}{\sigma h^2} \frac{1}{2 \sinh \left(\frac{h\omega_n}{2kT} \right)} g_n e^{-\frac{h\nu_n}{kT}}. \quad (9)$$

Die Summe über die inneren Energiezustände der Atome umfaßt nur die Elektronenanregungsenergien und lautet daher:

$$Z_A^{(i)} = \sum_n g_n e^{-\frac{h\nu_n}{kT}}. \quad (10)$$

$$d = \log \frac{2(2\pi\mu k)^{3/2} V_0}{h^3 L} = -3,745,$$

mit m_1, m_2 = Masse des O- bzw. N-Atoms,
 $m_3 = \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, μ = Masse des Elektrons,
 V_0 = Molvolumen im Normalzustand, k = Boltzmann-Konstante.

Die Molekülkonstanten für N_2 , O_2 und NO wurden dem Buch von H. Spöner⁷ entnommen, die Konstanten für die Atome aus Bacher-Gouds-

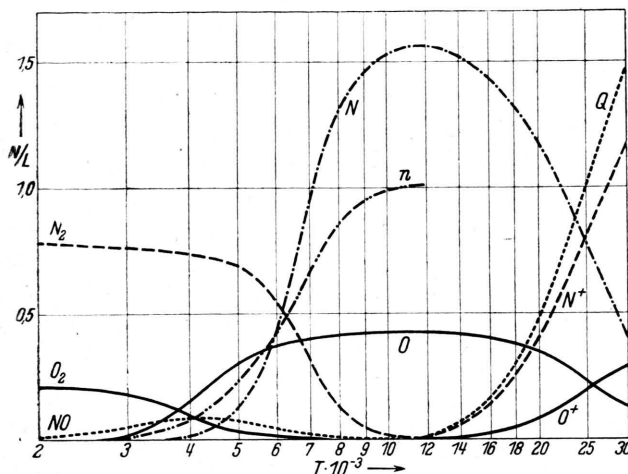


Abb. 1. Zusammensetzung der Luft bei konst. Dichte $V_0/V=1$; Teilchenanzahlen bezogen auf Zahl im Normalzustand.

mit⁸. Abb. 1 enthält die mit diesen Daten errechnete Zusammensetzung der Luft bei konstanter Dichte $V_0/V=1$ von 2000° bis 30000° . Ionisation

und Dissoziation überlagern sich noch nicht. Außerdem ist der Faktor $n = (M_1 + M_2 + M_3 + A_1 + A_2 + 2Q)/L$ (linker Maßstab!), der die Zunahme der Gesamtteilchenzahl angibt, mit eingetragen. Er erreicht bei völliger Dissoziation den Wert 2 und steigt dann weiter wie $2 + Q/L$ bis zum Wert 4 bei einfacher Ionisation. Mit Hilfe der Zustandsgleichung: $p = nRT/V$ können wir auch die Zusammensetzung der Luft bei konstantem Druck ausrechnen. Abb. 2 enthält das Ergebnis für $p = 1$ atm im gleichen Temperaturbereich. Infolge der geringen Dichte erfolgen Dissoziation und Ionisation viel schneller.

2. Energie und spezifische Wärme

Aus den Zustandssummen kann nun auch die Gesamtenergie der Teilchen bestimmt werden:

$$E = NkT^2 \frac{d}{dT} \ln Z. \quad (11)$$

Hierzu kommt noch die zur Dissoziation bzw. Ionisation aufgewandte Arbeit.

Durch Einsetzen der oben gefundenen Werte erhält man die Energie von 1 Mol Luft:

$$\begin{aligned} E_{\text{mol}} = & \underbrace{\frac{3}{2} RT \frac{1}{L} (M_1 + M_2 + M_3 + A_1 + A_2 + 2Q)}_{\text{Translation}} + \underbrace{RT \frac{1}{L} (M_1 + M_2 + M_3)}_{\text{Rotation}} \\ & + \underbrace{RT \frac{1}{L} (M_1 x_1 \operatorname{ctgh} x_1 + M_2 x_2 \operatorname{ctgh} x_2 + M_3 x_3 \operatorname{ctgh} x_3)}_{\text{Kernschwingung}} \\ & + RT^2 \frac{1}{L} \left(M_1 \frac{d}{dT} \ln \Sigma_{O_2} + M_2 \frac{d}{dT} \ln \Sigma_{N_2} + M_3 \frac{d}{dT} \ln \Sigma_{NO} \right. \\ & \left. + A_1 \frac{d}{dT} \ln \Sigma_O + A_2 \frac{d}{dT} \ln \Sigma_N + A_1^+ \frac{d}{dT} \ln \Sigma_{O^+} + A_2^+ \frac{d}{dT} \ln \Sigma_{N^+} \right) \\ & \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{Elektronenanregung}} \\ & + R \frac{1,16 \cdot 10^3}{L} \left(\underbrace{\frac{A_1 + A_1^+ + M_3}{2} \chi_{d_1}}_{\text{Dissoziation}} + \underbrace{\frac{A_2 + A_2^+ + M_3}{2} \chi_{d_2} - M_3 \chi_{d_3} + A_1^+ \chi_{r_1} + A_2^+ \chi_{r_2}}_{\text{Ionisation}} \right). \end{aligned}$$

Hierin steht Σ als Abkürzung für

$$\Sigma g_n e^{-\frac{h\nu_n}{kT}}; \quad x_i = \frac{h\omega_i}{2kT}.$$

Durch Differentiation nach T folgt hieraus die

⁷ H. Spöner, Molekülspektren. Springer, Berlin 1936.

spezifische Wärme

$$c_v = (\partial E / \partial T)_v.$$

Diese Differentiation mußte für die variablen

⁸ Bacher u. Goudsmit, Atomic Energy States. McGraw-Hill, New York, London 1932.

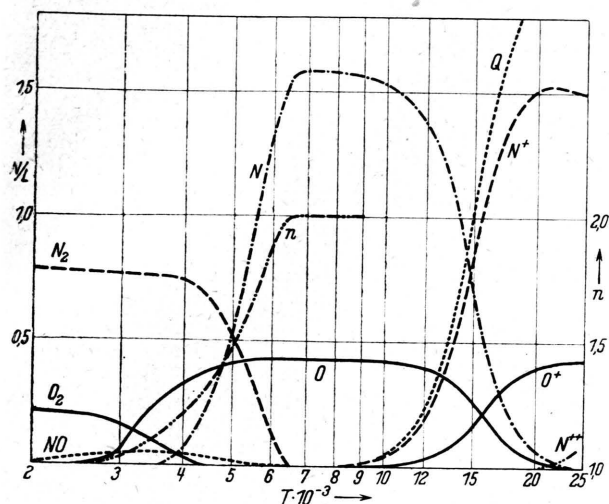


Abb. 2. Zusammensetzung der Luft bei konst. Druck $p_0 = 1$ atm. Teilchenanzahlen bezogen auf Zahl im Normalzustand.

Teilchenanzahlen und für den Anteil der Elektronenanregungsenergie numerisch durchgeführt werden. Abb. 3 enthält die so gefundene innere Energie und spezifische Wärme für Luft bei der relativen Dichte 1. Letztere wächst in den Gebieten der Dissoziation und der Ionisation etwa bis auf das 10-fache des Wertes bei Zimmertemperatur an. Ihr Verlauf hängt sehr empfindlich von der Zusammensetzung des Gases und von der

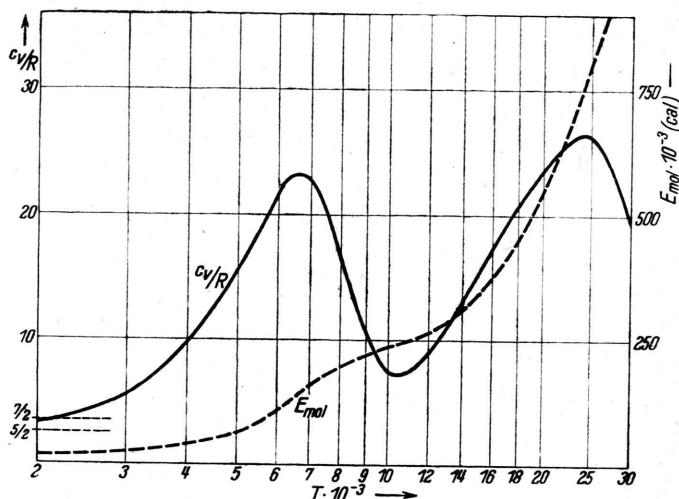


Abb. 3. Energie und spezif. Wärme der Luft bei konst. Dichte $V_0/V = 1$.

Dichte ab, für reinen Stickstoff z. B. werden die Maxima etwa doppelt so hoch; mit zunehmender Dichte dagegen werden die Kurven immer ausgeglichener, infolge der Überlagerung der einzelnen Prozesse.

Hrn. Prof. Dr. R. Becker und Hr. Prof. Dr. H. Scharadin, auf deren Anregung hin diese Arbeit seinerzeit ausgeführt wurde, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Lattice vibrations and specific heat of diamond

By W. V. HOUSTON

The Rice Institute, Houston, Texas

(Z. Naturforschg. 3 a, 607—611 [1948]; eingegangen am 29. Juli 1948)

The low atomic heat of diamond at room temperature was one of the early noted striking exceptions to the law of Dulong and Petit. Einstein's¹ first application of quantum theory to this problem gave the qualitative explanation, and Born² in 1914 gave a detailed formulation in terms of normal modes of vibration for the diamond lattice. Apparently little further theoretical work along this line has been done, although Raman³ has attempted to interpret

the properties of diamond in terms of a small number of discrete frequencies instead of the very large number of the Born theory. In view of this situation it appeared of interest to make some further analysis of the spectrum indicated by Born's equations, and to compute the specific heat in terms of the observed Raman frequency of 1332 cm^{-1} . This involves an assumption for the ratio between the two force constants used by Born, but an indication of the proper value for this ratio comes from the measurements of Bhagavantam and Bhimasenachar⁴.

⁴ S. Bhagavantam and J. Bhimasenachar, Nature [London] 154, 546 [1944].

¹ A. Einstein, Ann. Physik 22, 180 [1907].

² M. Born, Ann. Physik 44, 605 [1914].

³ C. V. Raman, Proc. Indian Acad. Sci. 13, 1 [1941]; 14, 65 [1942].