

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0322

LOG Titel: 26. Notwendigkeit der Annahme intramolekularer Bewegungen

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

versucht. Hiermit ist zugleich die Schallgeschwindigkeit und die gesamte Theorie der Schallbewegung, des Mittelwiderstandes der Gase und alles ähnliche aus der Gastheorie abgeleitet, welche auch schon *Maxwell* implicite unter Voraussetzung seines neuen Wirkungsgesetzes der Moleküle erhält, da er ja zu den gewöhnlichen hydrodynamischen Gleichungen gelangt. Andere auf den Anschauungen der Gastheorie fussende Theorien der Schallbewegung, welche meist nur die Gewinnung des Wertes der Schallgeschwindigkeit zum Zwecke hatten, wurden schon oft versucht¹¹⁴). Theorien des Mittelwiderstands in Gasen wurden aus der Gastheorie abgeleitet von *Suslow*¹¹⁵) und *E. Töpler*¹¹⁶).

E. Intramolekularbewegung.

26. Notwendigkeit der Annahme intramolekularer Bewegungen.

Wir gehen nun über zur Theorie der Molekularbewegungen, welche ausser der fortschreitenden Bewegungen des Schwerpunktes der Moleküle noch vorhanden sein können und welche man alle gemeinlich unter dem Namen der inneren Molekularbewegungen oder der intramolekularen Bewegungen zusammenfasst.

Allgemeine Schlüsse auf die innere Energie der Moleküle wurden zuerst von *Clausius*¹¹⁷) aus dem Verhältnisse der spezifischen Wärmen der Gase gezogen.

Da die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle nur von der Temperatur abhängt, so wird auch die bei einer unendlich kleinen Erwärmung auf deren Vermehrung verwendete Wärme dK nur von der Temperaturerhöhung dT abhängen. Ausser der fortschreitenden Bewegung können die Moleküle noch innere Bewegungen haben und es kann bei der Erwärmung auch die mittlere potentielle Energie, welche ihren Bestandteilen vermöge der Kräfte, welche sie zusammenhalten, zukommt, eine Vermehrung erfahren. Aber sowohl die durchschnittliche lebendige Kraft der inneren Bewegungen als auch der Durchschnittswert der potentiellen Energie

114) *Mulder*, Ann. Phys. Chem. 140 (1870), p. 288; *Hoorweg*, Arch. Néerl. 11 (1876), p. 131; *Roito*, Nuovo Cim. (3) 2, p. 42, 218; Acc. Lincei (3) 1 (1876), p. 762; *Preston*, Phil. Mag. (5) 3 (1877), p. 441; *Stefan*, Wien. Ber. 47², p. 87; *Mees*, Amsterdam Versl. 15 (1880), p. 32; vgl. auch die in Nr. 10 cit. Abhandl. *Waterston's*.

115) *Suslow*, Russ. phys. chem. Ges. (4) 18 (1886), p. 79.

116) *E. Töpler*, Zur Ermittlung des Luftwiderstandes nach der kinetischen Theorie, Wien Gerold 1886, Exner Rep. 23, p. 162, Beibl. 11 (1887), p. 747.

117) *Clausius*, Ann. Phys. Chem. 100 (1857), p. 377; Phil. Mag. (4) 14 (1857), p. 124 = Ges. Abh. 2, p. 283.

wird ebenfalls nur von der Temperatur abhängen, da ja bei einer Ausdehnung des Gases ohne Temperaturänderung die Moleküle bloss weiter auseinanderrücken ohne anderweitige Modifikation ihrer Bewegung¹¹⁸⁾.

Es sei bei der Temperaturerhöhung dT auf Vermehrung der gesamten progressiven und inneren kinetischen und potentiellen Energie die Wärme dU verwendet worden; dann stellt dU die gesamte Wärmezufuhr dar, welche erforderlich ist, um bei konstantem Volumen die Temperatur des Gases um dT zu erhöhen und muss die Form haben $f(T)dT$. Wird dagegen das Gas bei konstantem Drucke erwärmt, so kommt dazu noch die Wärme, welche zu der bei der Ausdehnung des Gases erforderlichen Leistung äusserer Arbeit verbraucht wird. Ist p der Druck auf die Flächeneinheit und dV die Volumvermehrung, so ist diese äussere Arbeitsleistung gleich $p dV$. Die dem Gase bei konstantem Drucke zugeführte Wärme ist also $f(T)dT + p dV$, wenn Wärme und Arbeit in gleichem Masse gemessen werden^{118a)}. Mechanisch ist dieser Wärmeverbrauch dadurch begründet, dass, sobald der Stempel in Bewegung begriffen ist, die Moleküle mit anderer Geschwindigkeit von ihm zurückprallen, als sie darauf treffen, welcher Vorgang von *Clausius*¹¹⁹⁾ mathematisch behandelt wird.

Es hat dies zur Folge, dass die spezifische Wärme γ_p bei konstantem Drucke erheblich grösser ist, als die spezifische Wärme γ_v desselben Gases bei konstantem Volumen, und *Clausius* findet, indem

118) Dass die innere Energie eines Gases angenähert bloss von der Temperatur und nicht vom Volumen abhängt, wurde experimentell schon von *Gay-Lussac* bestätigt; vgl. Anhang zu *Mach's* Prinzipien der Wärmelehre. Über die Versuche, welche die Abweichung von diesem Gesetz beweisen und deren mathematische Behandlung siehe: *Thomson* und *Joule*, Phil. Trans. 143 (1853), p. 357; 144 (1854), p. 321; 152 (1862), p. 579; *Joule*, Papers 2, p. 216; *Natanson*, Ann. Phys. Chem 31 (1887), p. 502; 37 (1889), p. 341; *van der Waals*, Kontinuität, p. 114; Amsterdam Proc. (1900), p. 379; *Sutherland*, Phil. Mag. 22 (1886), p. 81; *Bouty*, Journ. d. phys. (2) 8 (1889), p. 20; *Schiller*, Ann. Phys. Chem. 40 (1890), p. 149; *Fireman*, Science 16 (1902), p. 285, 705.

118a) Aus diesen Formeln und der für das *Boyle-Charles'sche* Gesetz kann man leicht die Arbeit berechnen, welche ein ideales Gas liefert, wenn es bei einem *Carnot'schen* Kreisprozesse als Zwischenkörper verwendet wird. Es ergibt sich, dass man mit der bekannten, auf dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie basierenden *Lord Kelvin'schen* Temperaturskala in Übereinstimmung bleibt, wenn man in der zu Anfang der Nr. 4 besprochenen Weise ein ideales Gas als thermometrische Substanz verwendet, vorausgesetzt, dass auf ein solches wie auf alle erfahrungsmässig gegebenen Naturkörper der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie anwendbar ist.

119) *Clausius*, Gastheorie, p. 29.

er die auseinandergesetzten Prinzipien der Rechnung unterzieht, die Relation

$$(8) \quad \frac{dK}{dU} = \frac{3}{2} (x - 1) \cdots x = \frac{\gamma_p}{\gamma_v}.$$

Die Theorie dieser Relation wird auch von *Boltzmann*¹²⁰⁾ eingehend entwickelt.

In der citierten Abhandlung in den Ann. d. Phys. u. Chem. setzt *Clausius* voraus, dass das Verhältnis der Energie der progressiven Bewegung der Moleküle zu deren Gesamtenergie von der Temperatur unabhängig ist, wie es allerdings die direkte Berechnung des Wärmegleichgewichtes für die einfachsten mechanischen Modelle ergibt, die man sich vom Bau der Moleküle machen kann (vgl. Schluss der Nr. 28). *Clausius* schreibt daher K und U statt dK und dU . Erst in seiner kinetischen Gastheorie¹²¹⁾ verwendet er die letztere Schreibweise.

Falls jede innere Bewegung der Moleküle fehlt, hat man, wie *Clausius* ebenfalls bereits in der citierten Abhandlung bemerkt, $dU = dK$, daher $x = 1\frac{1}{2}$. Es war damals noch kein Gas bekannt, für welches das Verhältnis der spezifischen Wärmen diesen Wert hat. Später fand man jedoch experimentell in der Tat diesen Wert des x für Quecksilberdampf und die neu entdeckten Edelgase, also gerade für die Gase, deren Moleküle auch aus chemischen Gründen für einatomig gehalten werden.

Es werde nun bei der Temperaturerhöhung dT auf Erhöhung der lebendigen Kraft der innern Bewegung der Moleküle die Energiemenge dJ , auf innere Arbeitsleistung gegen die die Moleküle zusammenhaltenden Kräfte die Energiemenge dP verwendet und man setze $dJ = i dK$, $dP = h dK$. Dann ergibt sich

$$dU = dK + dH + dJ = (1 + h + i) dK,$$

und für das Verhältnis der spezifischen Wärmen erhält man den Ausdruck:

$$(20) \quad \frac{\gamma_p}{\gamma_v} = x = 1 + \frac{2}{3(1 + h + i)}.$$

Die innere Bewegung der Moleküle wurde zuerst von *Maxwell*¹²²⁾ in dem speziellen Fall der Rechnung unterzogen, dass diese starre Körperchen sind, die während ihrer Bewegung um ihren Schwerpunkt

120) *Boltzmann*, Gastheorie, 1, § 8.

121) *Clausius*, Gastheorie, p. 36; vgl. auch *Cornelius*, Zeitschr. f. phys. Chem. 11 (1893), p. 403; *Boltzmann*, ebenda, p. 751.

122) *Maxwell*, Phil. Mag. (4) 20 (1860), p. 33 = Papers 1, p. 405.

rotieren. Er fand, dass dann die mittlere lebendige Kraft der Rotationsbewegung immer gleich der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung des Schwerpunktes, also in Formel (20) $h = 1$ ist. Da ferner wegen der Starrheit der Moleküle die Innenkräfte keine Arbeit leisten, so ist $i = 0$, daher $\kappa = 1\frac{1}{3}$, was für die in der Natur am häufigsten vorkommenden Gase nicht mit der Erfahrung stimmt.

*Boltzmann*¹²³⁾ betrachtet die Moleküle als Aggregate materieller Punkte, welche durch Centralkräfte zusammengehalten werden, erhielt jedoch anfangs ebenfalls Resultate, welche nicht mit der Erfahrung übereinstimmten. Erst später wurde die betreffende Theorie von ihm selbst¹²⁴⁾ und *Maxwell*¹²⁵⁾ erweitert. Letzterer betrachtete die Moleküle allgemein als mechanische Systeme, deren Zustand durch beliebige verallgemeinerte (*Lagrange'sche*) Koordinaten bestimmt ist. In dieser allgemeinen Form zeigt die Theorie manche bemerkenswerte Übereinstimmungen mit der Erfahrung, wengleich noch keineswegs alle Erscheinungen dieses Gebietes aufgeklärt sind.

27. Liouville's Satz. Die Grundlage dieser Theorie ist ein allgemeiner Satz über die mittlere lebendige Kraft der Bestandteile eines mechanischen Systems, welcher in inniger Beziehung zu einem Theoreme steht, das *Jacobi*¹²⁶⁾ beim Beweise des Theorems vom letzten Multiplikator entwickelt, welcher aber selbst wieder *Liouville* citiert.

Sei die Lage aller Teile eines beliebigen mechanischen Systemes durch n generalisierte Koordinaten p_1, p_2, \dots, p_n gegeben. Die dazu gehörigen Momente seien q_1, q_2, \dots, q_n . Wenn die Werte dieser Variablen zu Anfang der Zeit, also für $t = 0$ zwischen den Grenzen

$$(22) \quad P_1 \text{ und } P_1 + dP_1, \quad P_2 \text{ und } P_2 + dP_2, \dots, \quad Q_n \text{ und } Q_n + dQ_n$$

liegen, so sollen sie zu einer beliebigen spätern Zeit zwischen den Grenzen

$$(23) \quad p_1 \text{ und } p_1 + dp_1, \quad p_2 \text{ und } p_2 + dp_2, \dots, \quad q_n \text{ und } q_n + dq_n$$

liegen. Dann ist immer

$$(24) \quad dp_1 dp_2 \dots dq_n = dP_1 dP_2 \dots dQ_n,$$

123) *Boltzmann*, Wien. Ber. 53 (1866), p. 209, 866; 63 (1871), p. 419.

124) *Boltzmann*, ebenda, 74 (1876), p. 553.

125) *Maxwell*, Cambr. Trans. 12 (1879), p. 547; Papers 2, p. 713; Beibl. 5, p. 403.

126) *Jacobi*, Vorles. über Dynamik, p. 93. Berlin 1866 und 1884.