

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_0324

LOG Titel: 28. Berechnung des Verhältnisses der Wärmekapazitäten aus dem Liouvilleschen Satze

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

nicht von der speziellen Beschaffenheit ihres jeweiligen Anfangszustandes und von der speziellen Natur der Einwirkung abhängen, die sie etwa von andern Körpern erfahren. Vorausgesetzt ist dabei natürlich, dass man sich die warmen Körper unter dem Bilde mechanischer Systeme denkt, deren Molekularzustand durch generalisierte Koordinaten charakterisiert werden kann.

28. Berechnung des Verhältnisses der Wärmekapazitäten aus dem Liouville'schen Satze. Speziell in der Theorie der Gase mit zusammengesetzten Molekülen kann mittels des angeführten *Liouville'schen* Satzes zunächst eine Gleichung entwickelt werden, welche der in Nr. 9 für einatomige Gase entwickelten Gleichung (16) vollkommen analog ist, so dass sich also der in Nr. 11 entwickelte Determinantensatz als spezieller Fall des *Liouville'schen* Theorems erweist. Die Gas-moleküle werden dabei als beliebige mechanische Systeme betrachtet, deren Zustand und Lage im Raume durch n verallgemeinerte Koordinaten p_1, p_2, \dots, p_n charakterisiert werden kann. n heisst die Zahl der Freiheitsgrade. Die verallgemeinerten Koordinaten können immer so gewählt werden, dass die Koordinaten des Schwerpunkts eines Moleküls als 3 derselben figurieren. Die Summe der Quadrate der diesen drei Koordinaten entsprechenden Momentoide ist dann immer gleich der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung des betreffenden Moleküles.

Als Schlussresultat ergibt sich, dass auch für Gase mit zusammengesetzten Molekülen der Mittelwert \bar{r}^2 des Quadrats jedes Momentoids gleich ausfallen muss. Da nun die mittlere lebendige Kraft der progressiven Bewegung gleich $3\bar{r}^2$, die gesamte mittlere kinetische Energie $n\bar{r}^2$ ist, so folgt $i = \frac{n}{3} - 1$ und daher

$$\alpha = 1 + \frac{2}{n + 3h}.$$

Wenn die Moleküle als starre ausgedehnte Körper betrachtet werden, so ist $h = 0$. Sind dieselben vollkommene Kugeln, so ist $n = 3$. Es folgt also der schon von *Clausius* für Gase mit einatomigen Molekülen gefundene Wert $\alpha = 1\frac{2}{3}$. Sind die Moleküle starre Rotationskörper, deren Gestalt von der Kugelgestalt verschieden ist, so hat man $n = 5$, daher $\alpha = 1,4$. Sind es aber anders gestaltete starre Körper, so wird $n = 6$, $\alpha = 1\frac{1}{3}$. Gerade diese Werte von α ergibt auch das Experiment für eine Reihe von Gasen, welche einen chemisch einfachen Bau haben. In diesen Fällen stimmt also ein so einfaches mechanisches Bild für die Beschaffenheit der Moleküle bereits gut mit der Erfahrung. In den übrigen Fällen, vielleicht

auch in den betrachteten für sehr hohe Temperaturen tritt aber eine Veränderlichkeit von κ mit der Temperatur ein¹²⁸), wahrscheinlich, weil da elektrische Schwingungen und Strahlungen der Moleküle in den Lichtäther, deren Natur uns noch gänzlich unbekannt ist, mit von Einfluss auf die spezifische Wärme sind. Einen Versuch, das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen Materie und Äther zu behandeln, macht *Jeans*¹²⁹, ^{129a}).

Wenn daher auch die Übereinstimmung mit der Erfahrung sich nur auf einen Teil der beobachteten Werte erstreckt, so ist sie doch so auffallend¹³⁰), dass kaum jemand, der den richtigen Blick für die gedankliche Wiedergabe der Naturerscheinungen hat, diese Übereinstimmung für rein zufällig halten, und der Gastheorie keine Förderung unseres Einblicks in die Naturerscheinungen zuschreiben wird.

Natürlich ist auch die Abweichung eines Gases von demjenigen Zustande, den wir den eines idealen genannt haben, von Einfluss auf das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen. Über die Berechnung dieses Einflusses nach der *van der Waals'schen* Formel vgl. *Boltzmann*^{130a}).

Andere Theorien des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen wurden aufgestellt von *A. Naumann*¹³¹), *Eddy*¹³²), *Simon*¹³³), *Violi*¹³⁴), *Donnini*¹³⁵), *J. J. Thomson*¹³⁶), *Cellérier*¹³⁷), *Staigmüller*¹³⁸), *Richarz*¹³⁹).

128) *Regnault*, Expér. 2, p. 128; *E. Wiedemann*, Ann. Phys. Chem. 157 (1876), p. 1; *Mallard* u. *Le Chatelier*, Paris C. R. 93 (1881), p. 1014, 1076; Beibl. 14, p. 364; *Vieille*, Paris C. R. 96 (1883), p. 1360; 98 (1884), p. 545, 601, 770, 852. Die experimentellen Ergebnisse werden ausführlicher behandelt in dem Artikel über die Zustandsgleichung.

129) *Jeans*, London Trans. Roy. Soc. 196 (1901), p. 397; Phil. Mag. (6) 10 (1905), p. 91; London Proc. Roy. Soc. 76 A (1905), p. 296; vgl. auch dessen Buch und die Anmerkungen zu p. 513; *Planck*, Arch. Néerl. Bosscha Jubelband (1901), p. 55; Ann. Phys. (4) 9 (1902), p. 629, und zahlreiche Abh. über elektrische Strahlung in den Berliner Akad.-Ber.; *van der Waals* jun., Inaug.-Diss. (1900) bei Kröber u. Bokels Amsterd., und mehrere Abh. in den Amsterd. Akad.-Ber. 1900 u. 1902.

129*) Die in jüngster Zeit entdeckten elektrischen Strahlungserscheinungen haben zur Hypothese geführt, dass die Gasmoleküle aus einer endlichen Zahl (tausenden) kleinerer Teilchen, den Elektronen, bestehen, die sich einzeln loslösen und streckenweise selbst wie Gasmoleküle bewegen. Die Hypothese erklärt die betreffenden Erscheinungen auffallend gut, gehört jedoch mehr in die Elektrizitätslehre (vgl. 2. Halbb., Art. *H. A. Lorentz*, V 14), weshalb hier nicht darauf eingegangen wird.

130) *Stoney*, London Proc. Roy. Soc. 58, p. 177; *Nature* 52, p. 286, 895.

130*) *Boltzmann*, Gastheorie 2, p. 53, sowie *Kamerlingh-Onnes* in dem Artikel über die Zustandsgleichung.

131) *Naumann*, Liebig's Ann. 142 (1867), p. 265; Phil. Mag. (4) 34 (1867), p. 205.

Über die in dieser und der vorigen Nummer entwickelte Theorie des Gleichgewichts der lebendigen Kraft giebt es eine reiche Litteratur. Lord *Kelvin*¹⁴⁰) und *Burnside*¹⁴¹) berechneten spezielle Fälle, welche der Theorie widersprechen sollten und an die sich dann Kontroversen knüpften; *Rayleigh*¹⁴²) behandelte den Gegenstand von einem etwas allgemeineren Gesichtspunkte. *Bryan*¹⁴³) giebt eine übersichtliche Zusammenstellung. Ferner wurden ihre Beziehungen zu andern Theorien erörtert. Die zum zweiten Hauptsatze ergaben sich durch eine solche Erweiterung der Funktion H , dass dieselbe ohne Einbusse ihrer wesentlichsten Eigenschaften auf Gase mit mehratomigen Molekülen anwendbar wird¹⁴⁴).

Durch Anwendung der statistischen Methode auf beliebige Körper (gewissermassen Behandlung derselben als sehr vielatomige Gasmoleküle) können mechanische Systeme aufgefunden werden, welche volle mechanische Analogie mit warmen Körpern zeigen¹⁴⁵), nicht bloss teilweise wie die cyklischen Systeme *Helmholtz's*. Zu allen aus dem zweiten Hauptsatze fließenden Sätzen, z. B. denen über die thermodynamischen Potentiale, liefert die H -Funktion Analogien¹⁴⁶). Endlich stimmt sowohl der für einatomige als auch der für mehratomige Gase geltende Wert der H -Funktion nicht bloss für den Zustand des Wärme-gleichgewichtes mit der Entropie überein, sondern er zeigt analoge Eigenschaften auch für die Fälle der innern Reibung, Diffusion und

132) *Eddy*, Ohio Mech. Inst. (1883), p. 26.

133) *Simon*, Paris C. R. 83 (1876), p. 726.

134) *Violé*, Nuovo Cim. (3) 14 (1883), p. 183, 207; Acc. d. Lincei (3) 7 (1883).

135) *Donnini*, Nuovo Cim. (3) 6 (1879), p. 97.

136) *J. J. Thomson*, London Proc. Roy. Soc. 38 (1885), p. 464; 39 (1885), p. 23.

137) *Cellérier*, J. de math. (4) 7 (1891), p. 141.

138) *Staigmüller*, Ann. Phys. Chem. 66 (1898), p. 654.

139) *Richarz*, Ann. Phys. Chem. 48 (1893), p. 481.

140) Lord *Kelvin*, London Proc. Roy. Soc. 50 (1892), p. 79; Phil. Mag. (5) 33 (1892), p. 466; Nature 44 (1892), p. 355; Baltimore lectures, appendix B; *Boltzmann*, Münch. Ber. 22 (1892), p. 334; *Bryan*, Camb. Trans. 8 (1894), p. 250; *Burbury*, Phil. Trans. 183 (1892), p. 407.

141) *Burnside*, Edinb. Trans. (1887); *Boltzmann*, Berl. Ber. 52 (1888), p. 1395.

142) *Rayleigh*, Phil. Mag. (5) 33 (1892), p. 250; ebenda 49 (1900), p. 98; *Bryan*, Arch. Néerl. (2) 5 (1900), p. 279.

143) *Bryan*, Rep. Brit. Ass. Oxford 1894.

144) *Boltzmann*, Wien. Ber. (2) 66 (1872), p. 333; 95 (1887), p. 153; Gas-theorie 2, Abschn. VII; *Lorentz*, Wien. Ber. 95 (1887), p. 115.

145) *Boltzmann*, Wien. Ber. 63 (1871), p. 397; 76 (1877), p. 373; 90 (1884), p. 231; J. f. Math. 100 (1886), p. 201; *Einstein*, Ann. Phys. 9 (1902), p. 417; 11 (1903), p. 170.

146) *van der Waals*, Amsterd. Versl. 3 (1895), p. 205.

Wärmeleitung. Er wurde in diesen Fällen von Lord *Rayleigh*¹⁴⁷⁾ als Dissipationsfunktion bezeichnet und leistet, abgesehen von seiner physikalischen Bedeutung, auch in rein mathematischer Hinsicht gute Dienste, indem er die Gewinnung der allgemeinen Gleichungen für diese Phänomene auf die Lösung einer Minimumaufgabe zu reduzieren gestattet¹⁴⁸⁾.

Aus den in voriger und dieser Nummer entwickelten Sätzen wurde endlich eine Theorie der Dissoziation der Gase abgeleitet, welche im Wesen mit der von *Gibbs* aus der allgemeinen Wärmetheorie hergeleiteten in Übereinstimmung steht, aber noch gewisse molekulare Eigenschaften zu berechnen gestattet¹⁴⁹⁾. Andere kinetische Theorien der Dissoziation gaben *Pfaundler*¹⁵⁰⁾, *Hicks*¹⁵¹⁾, *Jäger*¹⁵²⁾.

F. Van der Waals Theorie.

29. Berücksichtigung der Ausdehnung der Moleküle. Der *Newton* für die Theorie der Abweichungen der Gase vom *Boyle-Charles*-schen Gesetz war *van der Waals*¹⁵³⁾. Seine Theorie zerfällt in zwei Teile: erstens die Berücksichtigung des Umstandes, dass die Moleküle, welche als absolut elastische undeformierbare Kugeln betrachtet werden, nicht im mathematischen Sinne unendlich klein sind. Zweitens die Berücksichtigung der Anziehungskräfte, welche zwischen den Molekülen wirken, wenn die Entfernung ihrer Mittelpunkte grösser als ihr Durchmesser, aber doch noch klein gegenüber den Dimensionen des Gefässes ist.

Im ersten Teile wird folgende Aufgabe der analytischen Mechanik behandelt: In einem Gefässe bewegen sich sehr viele Kugeln von der erwähnten Beschaffenheit unregelmässig nach allen Richtungen. Ihr mittleres Geschwindigkeitsquadrat sei c^2 ; p_a sei der scheinbare Druck auf die Flächeneinheit, v das Volumen, in welchem durchschnittlich so viele Kugeln enthalten sind, als auf die Masseneinheit gehen; das

147) *Rayleigh*, Rep. Brit. Ass. Aberdeen 1885, p. 911.

148) *Boltzmann*, Wien. Ber. 78 (1883), p. 861; Gastheorie 2, Abschn. VI; *Natanson*, Phil. Mag. (5) 39 (1895), p. 455; Paris C. R. 117 (1893), p. 539; Zeitschr. f. phys. Chem. 13 (1894), p. 437.

149) *Boltzmann*, Wien. Ber. 88 (1883), p. 861; 105 (1896), p. 695; Gastheorie 2, p. 193.

150) *Pfaundler*, Ann. Phys. Chem. 131 (1867), p. 55.

151) *Hicks*, Phil. Mag. (5) 3 (1877), p. 401.

152) *Jäger*, Wien. Ber. 100 (1891), p. 1182; 104 (1895), p. 671.

153) Siehe die eingangs cit. Lehrbücher.