

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_0325

LOG Titel: F. Van der Waals' Theorie.

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 these 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

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.

von den Kugeln selbst erfüllte Volumen sei dabei ω , dann findet man leicht

$$(41) \quad p_a = c^2 f(v),$$

oder wenn man der Funktion $f(v)$ die Form giebt $\frac{1}{v-b}$, wobei im allgemeinen b wieder eine Funktion von v ist,

$$(42) \quad p_a = \frac{c^2}{v-b}$$

und es wird sich darum handeln, die Funktionen $f(v)$ oder b zu bestimmen.

Diese Aufgabe stellte sich schon *Daniel Bernoulli*¹⁵⁴⁾ und gelangte einfach zum Resultate $b = \omega$. *van der Waals* findet l. c. $b = 4\omega$, bemerkt jedoch selbst, dass b wachsen muss, wenn v nicht mehr gross gegen ω ist, dass also die Annahme der Konstanz von b nur eine angenähert richtige ist. Zu demselben Werte gelangten *Korteweg*¹⁵⁵⁾ und *O. E. Meyer*¹⁵⁶⁾, indem sie wie *van der Waals* bei ihrer Berechnung zunächst den Ausdruck für die mittlere Weglänge korrigierten. *Kool*¹⁵⁷⁾ giebt eine Kritik und Verallgemeinerungen. Den Rechnungen *Bernoulli's* schliesst sich *Dühring*¹⁵⁸⁾ an. Schon *van der Waals* machte bei seinen Rechnungen vom *Clausius'schen* Virialsatze Gebrauch, ohne jedoch denselben überall konsequent anzuwenden. Die Notwendigkeit hiervon betonte zuerst *Maxwell*¹⁵⁹⁾, der auch schon eine neue Formel aufstellt, die aber offenbar infolge von Rechenfehlern falsch ist. Nach derselben Methode löste zuerst *H. A. Lorentz*¹⁶⁰⁾ das Problem in exakter und richtiger Weise. Er findet, dass $f(v)$ für grosse Werte des v in eine Reihe von der Form:

$$(43) \quad \frac{1}{v} \left(1 + \frac{C_1}{v} + \frac{C_2}{v^2} + \dots \right)$$

entwickelt werden kann, wogegen es, wenn v gleich demjenigen Volumen ist, das die Moleküle bei dichtester Lagerung einnehmen, also etwa für

154) *D. Bernoulli*, *Hydrodynamica*, Argentorati 1738, p. 202.

155) *Korteweg*, *Arch. Néerl.* 2 (1875), p. 241; *Ann. Phys. Chem.* 12 (1881), p. 136.

156) *O. E. Meyer*, *Gasttheorie* 2. Aufl., p. 326.

157) *Kool*, *Soc. Vaudoise* (3) 28 (1892), p. 1; (3) 30 (1894), p. 209; (4) 37 (1901), p. 383.

158) *Dühring*, *Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie*, Leipzig 1878.

159) *Maxwell*, *Nature* 10 (1874), p. 477; *Papers* 2, p. 414.

160) *Lorentz*, *Ann. Phys. Chem.* 12 (1881), p. 127; *van der Waals*, *Contin.* 2. Aufl., 1, p. 55.

$$(44) \quad v = \frac{3\sqrt{2}}{\pi} \omega = 1,45048 \omega = \frac{3\sqrt{2}}{4\pi} b$$

unendlich wird. Für den Koeffizienten C_1 findet *Lorentz* den Wert $b = 4\omega$. Die *van der Waals'sche* Annahme $f(v) = \frac{1}{v-b}$ erfüllt also nur die zwei Bedingungen: erstens, dass sie für grosse v bis auf Glieder von der Grössenordnung $\frac{b^2}{v^2}$ mit $f(v)$ übereinstimmt und zweitens, dass sie für Werte des v von der Grössenordnung des b selbst unendlich wird. Diese rohe Nachbildung der wirklichen Form der Funktion $f(v)$ genügt schon, eine so frappante qualitative Übereinstimmung zwischen der *van der Waals'schen* Formel und der Erfahrung zu bewirken. Um die wahre Form von $f(v)$ zu erhalten, müsste man b gleich einer solchen Funktion von v setzen, welche für grosse Werte des v gegen die Grenze 4ω konvergiert, mit abnehmendem Werte des v aber so abnimmt, dass sie für $v = \frac{3\sqrt{2}}{\pi} \omega$ gleich v wird. *Jäger*¹⁶¹⁾ berechnete die Funktion $f(v)$, indem er aus der korrigierten Zeit, die im Mittel zwischen zwei Zusammenstössen vergeht, die Vermehrung der Bewegungsgrösse der Moleküle berechnet. Er fand die Resultate *Lorentz's* bestätigt und berechnete auch den Koeffizienten C_2 . Es ergab sich

$$C_2 = \frac{5b^2}{8}.$$

*Boltzmann*¹⁶²⁾ bestätigte die *Jäger'schen* Rechnungen durch direkte Berechnung der Stösse an die Wand und der dieser mitgeteilten Bewegungsgrösse¹⁶³⁾ und ausserdem noch durch Berechnung des Druckes mittels der durch die H -Funktion dargestellten Wahrscheinlichkeitsgrösse¹⁶⁴⁾. *van der Waals* findet einen andern Wert für C_2 .¹⁶⁵⁾

Der Koeffizient C_3 wurde zuerst von *van Laar*¹⁶⁶⁾, dann von *Boltzmann*¹⁶⁷⁾ berechnet. Beide Werte stimmen nicht überein. Über den Wert von C_2 und die mittlere Weglänge vergleiche auch *van der Waals jun.*¹⁶⁸⁾ und *Kohnstamm*¹⁶⁹⁾. *Van der Waals* behandelte dieselbe Aufgabe auch für Gasgemische¹⁷⁰⁾.

161) *Jäger*, Wien. Ber. 105^{2a} (1896), p. 15.

162) *Boltzmann*, Wien. Ber. 105 (1896), p. 695.

163) *Boltzmann*, Gastheorie 2, p. 148.

164) *Boltzmann*, Gastheorie 2, p. 174.

165) *van der Waals*, Continuität 1, 2. Aufl., p. 65.

166) *van Laar*, Amsterd. Proc. Roy. Acad. 1 (1899), p. 273; Arch. Teyler, (2) 6, 3^{me} partie (1899), 7, 3^{me} partie (1901).

167) *Boltzmann*, Amsterd. Proc. Roy. Acad. 1 (1899), p. 398; vgl. auch *Happel*, Gött. Nachr. 1905, Heft 3.

168) *Van der Waals jun.*, Amsterd. Proc. Roy. Acad. 5, März (1902), p. 487.

Weitere Ausführungen hierzu bringt der Artikel von *Kamerlingh-Onnes* über die Zustandsgleichung.

30. Van der Waals'sche und andere Zustandsgleichungen. Der kinetische Druck p_d , den die Moleküle vermöge ihrer fortschreitenden Bewegung ausüben, hat das Gleichgewicht zu halten, erstens dem äusseren auf dem Gase lastenden Drucke p und zweitens dem Bestreben sich zusammenzuziehen, welches die Gasmasse vermöge der anziehenden Kräfte der Moleküle hat und welches die Oberflächenspannung p_i heisst. Diese letztere Grösse berechnet *van der Waals* nach einer der Kapillaritätstheorie von *Poisson* und *Laplace* nachgebildeten Weise.

Wenn die Wirkungssphäre der Molekularattraktion zwar klein gegen die Dimensionen des Gefässes, aber gross gegen den durchschnittlichen Abstand zweier Moleküle ist, so ist p_i von der Temperatur unabhängig und dem Quadrate des Volumens v der Masseneinheit verkehrt proportional. Es ist also

$$(45) \quad p_i = \frac{a}{v^2}.$$

Wenn die letztere Bedingung nicht erfüllt ist, so erscheint a als Funktion der Temperatur¹⁷¹).

Van der Waals betrachtet a als konstant und erhält aus der Gleichung $p_d = p + p_i$ durch Substitution der Werte (42) und (45)

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

wobei A eine Konstante ist. Unter der Annahme, dass bei gleicher Temperatur die mittlere lebendige Kraft eines Moleküls für alle vollkommenen und unvollkommenen Gase dieselbe ist und bei Wahl eines idealen Gases als thermometrische Substanz, folgt also die definitive *van der Waals'sche* Formel

$$(46) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Genauere Angaben über dieses Gesetz, insbesondere auch nach der historischen und experimentellen Seite, bringt der Artikel von *Kamerlingh-Onnes* über die Zustandsgleichung. Hier mögen nur einige allgemeine Erläuterungen Platz finden.

169) *Kohnstamm*, *Amsterd. Proc. Roy. Acad.*, Mai 1904.

170) *l. c.* und *Amst. Akad.* 23, Nov. 1898.

171) *Tumlürz*, *Wien. Ber.* 111 (1902), p. 524; *Bakker*, *Zeitschr. f. phys. Chem.* 14 (1894), p. 664. Die Betrachtung der Wirkung einer teilweisen Assoziation der Moleküle zu grösseren liefert ähnliche Formeln. *Jäger*, *Wien. Ber.* 101 (1892), p. 1675. Vgl. auch den Artikel von *Kamerlingh-Onnes* über die Zustandsgleichung.

Die Relation zwischen p und v , welche folgt, wenn man die Temperatur T konstant setzt, nennt man eine Isotherme. Wenn T grösser ist als eine bestimmte (die kritische) Temperatur, so nimmt p mit wachsendem v kontinuierlich ab. Dies gilt auch noch für die kritische Temperatur, für welche aber p bei einem gewissen v (dem kritischen Volumen) ein Maximum-Minimum hat, dessen Betrag der kritische Druck heisst. Für Temperaturen, die kleiner als die kritische sind, zeigt p mit wachsendem v zuerst ein Minimum und dann ein Maximum. Zwischen beiden wächst der Druck p mit wachsendem Volumen, was also, praktisch unmöglich, labilen Zuständen entspricht.

An Stelle dieser Zustände tritt tatsächlich ein Nebeneinanderbestehen der tropfbarflüssigen und dampfförmigen Phase, welches graphisch durch eine konstantem Drucke entsprechende Gerade dargestellt wird. Dieselbe ist nach *Maxwell* und *Clausius*¹⁷²⁾ in solcher Höhe zu ziehen, dass kein Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze eintritt, wenn ein Durchlaufen der labilen Zustände als möglich vorausgesetzt wird. Alles dies entspricht qualitativ dem wirklichen Verhalten der Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten. Nur quantitativ zeigen sich Abweichungen, die sonst klein, aber in der Nähe des kritischen Punktes erheblich sind. Die Bestimmung der Grösse b aus den Abweichungen eines Gases vom *Boyle-Charles'schen* Gesetz liefert eine neue Methode zur Bestimmung der Grösse der Moleküle. Vergleiche die citierten Bücher von *van der Waals* und *Jeans*.

Drückt man Druck, Temperatur und Volumen als Vielfache der entsprechenden kritischen Grössen aus, so erhält man für jede Substanz drei Zahlen, zwischen denen eine, von der Natur der Substanz völlig unabhängige, Gleichung besteht. Diese heisst das Gesetz der korrespondierenden Zustände, welches in dem Artikel von *Kamerlingh-Onnes* über die Zustandsgleichung ausführlich behandelt werden wird.

Über die Anwendung der *van der Waals'schen* Formel auf die Berechnung des *Joule-Thomson'schen* Versuches vergleiche die Anmerkungen¹⁷³⁾ zu p. 543. Da die *van der Waals'sche* Formel die Kohäsionskräfte der Gasmoleküle liefert, so kann aus derselben auch die Verdampfungswärme berechnet werden¹⁷³⁾. •

172) *Maxwell*, Nature März 1875; *Clausius*, Ann. Phys. Chem. 14 (1881), p. 279, 492. Über die kinetische Interpretation dieser Bedingung siehe *Kamerlingh-Onnes*, Arch. Néerl. 30 (1896), p. 128; *Boltzmann*, Gastheorie 2, p. 175; Verhandl. Ges. Naturf. u. Ärzte, Düsseldorf 74 (1898).

173) *Bakker*, Zeitschr. f. phys. Chem. 18 (1895), p. 519. Vergl. auch *Stefan*, Ann. Phys. Chem. 29 (1886), p. 655.

Eine Formel für die Abweichung der Gase vom *Boyle-Charles'schen* Gesetze wurde schon von *Regnault* aufgestellt. Über diese und andere ältere Formeln sowie über Modifikationen des *van der Waals'schen* Gesetzes vergleiche *F. Roth*¹⁷⁴⁾ und *Guye*¹⁷⁵⁾; eine ausführliche Darstellung bringt der Artikel von *Kamerlingh-Onnes*.

*Sutherland*¹⁷⁶⁾ findet eine Zustandsgleichung unter Voraussetzung einer der vierten Potenz der Entfernung der Moleküle verkehrt proportionalen Anziehung, während *Bohl*¹⁷⁷⁾ eine der zweiten Potenz der Entfernung verkehrt proportionale Anziehung annimmt.

G. Verallgemeinerung der kinetischen Methoden.

31. Kinetische Theorie der tropfbaren Flüssigkeiten und festen Körper. Da die *van der Waals'sche* Formel ebenso das Verhalten der tropfbaren Flüssigkeiten wie das der Gase bestimmt, so ist in dieser bereits eine kinetische Theorie der tropfbaren Flüssigkeiten implizite enthalten. Von diesem Standpunkte ausgehend, hat zuerst *Kamerlingh-Onnes*¹⁷⁸⁾ eine spezielle Theorie der tropfbaren Flüssigkeiten ausgearbeitet, welche in dessen Artikel über die Zustandsgleichung dargestellt werden wird.

Eine Reihe von Abhandlungen widmet *Jäger*¹⁷⁹⁾ diesem Gegenstande. Derselbe geht von den beiden *Laplace'schen* Kapillaritätskonstanten und deren Veränderlichkeit mit der Temperatur, sowie von dem *Maxwell'schen* Geschwindigkeitsverteilungsgesetze aus, welches er in eigentümlicher Weise auf die Lostrennung der Dampfmoleküle von der Flüssigkeit anwendet. Er behandelt die Gesetze des Dampfdruckes, der Ausdehnung, innern Reibung, Wärmeleitung der tropfbaren Flüssigkeiten und anderes.

Eine mathematisch konsequente, aber von speziellen Vorstellungen ausgehende kinetische Theorie der Flüssigkeiten entwickelt *Voigt*¹⁸⁰⁾. Derselbe beschränkt sich nämlich auf ideale tropfbare Flüssigkeiten. Er nennt eine tropfbare Flüssigkeit ideal, wenn die Moleküle bei

174) *Roth*, Ann. Phys. Chem. 11 (1880), p. 1.

175) *Guye*, Chem. News 64 (1891), 281.

176) *Sutherland*, Phil. Mag. 22 (1888), p. 81; (5) 35 (1893), p. 211; (5) 39 (1895), p. 1.

177) *P. Bohl*, Ann. Phys. Chem. 36 (1889), p. 334.

178) *Kamerlingh-Onnes*, Amsterdam Acad. 1881; Arch. Néerl. 30 (1896), p. 101.

179) *Jäger*, Wien. Ber. 99 (1890), p. 860, 1028; Wien. Ber. 100 (1891), p. 245; 101 (1892), p. 920; 102 (1893), p. 254, 484; 110 (1901), p. 1142; Ann. Phys. Chem. 67 (1899), p. 894.

180) *Voigt*, Gött. Nachr. 1896 Heft 4, 1897 Heft 1.

unmittelbarer Berührung sich wie unendlich wenig deformierbare elastische Körperchen stossen und ausserdem eine Fernwirkung auf einander ausüben, welche zwar in endlicher Entfernung verschwindet, aber doch mit wachsender Entfernung so langsam abnimmt, dass für ihre Gesamtwirkung auf ein Molekül nicht die wenigen unmittelbar benachbarten Moleküle, sondern fast nur die in einem grösseren Umkreise liegenden in Betracht kommen. Ohne behaupten zu wollen, dass diese Annahme für wirkliche Flüssigkeiten unbedingt erlaubt sei, stellt sich *Voigt* bloss die Aufgabe, sie mathematisch konsequent durchzubilden und ihre teilweise Übereinstimmung mit der Erfahrung zu konstatieren. *Voigt* unterscheidet zwischen Flüssigkeiten mit einatomigen Molekülen und solchen, wo sich die Moleküle zu grösseren Aggregaten vereinigen. Er berechnet die Gesetze des Dampfdruckes, die Verdampfungswärme, spezifische Wärme, Kompressibilität, sowie auch die innere Reibung und Wärmeleitung.

Die kinetische Bedingung des Gleichgewichtes zwischen der verdampfenden Flüssigkeit und den darüberstehenden Dampfmolekülen wird sehr eingehend untersucht von *Dieterici*¹⁸¹⁾. Speziell die Theorie der Kapillarität vom Standpunkte der *van der Waals'schen* Anschauungen wurde von diesem selbst¹⁸²⁾ und mehreren andern entwickelt¹⁸³⁾.

Auf einer andern Basis als der *van der Waals'schen* Theorie beruhen die kinetischen Theorien der Flüssigkeiten von *de Heen* und *Eddy*¹⁸⁴⁾. Ersterer unterscheidet die gasogenen und liquidogenen Moleküle, welche letztere weit zusammengesetzter sind. Er gelangt zu einer der siebenten Potenz der Entfernung verkehrt proportionalen Anziehung der Flüssigkeitsmoleküle; letzterer versucht verschiedene Anziehungsgesetze, Summen zweier Potenzen trigonometrischer Funktion u. s. w.

181) *Dieterici*, Ann. Phys. Chem. 66 (1898), p. 826.

182) *van der Waals*, Amsterdam Acad., Deel 1, Nr. 8 (1893); Zeitschr. f. phys. Chemie 13 (1894), p. 657.

183) *Stefan*, Ann. Phys. Chem. 29 (1886), p. 655; *Janet*, J. de phys. (2) 5 (1886), p. 328; *Eötvös*, Ann. Phys. Chem. 27 (1886), p. 448; *Delsaul*, Ann. Soc. sc. de Bruxelles 1887/88, 12, p. 18; *Sutherland*, Zeitschr. f. phys. Chemie 17 (1895), p. 536; *Bakker*, Zeitschr. f. phys. Chemie 28 (1899), p. 708; 34 (1900), p. 168; 48 (1904), p. 1; J. de phys. (3) 8 (1899), p. 545; (3) 9 (1900), p. 394; (4) 1 (1902), p. 105; (4) 2 (1903), p. 354; Ann. Phys. (4) 11 (1903), p. 207; *Rayleigh*, Phil. Mag. (5) 33 (1892), p. 209, 468.

184) *De Heen*, Ann. chim. phys. (6) 5 (1885), p. 83; *Eddy*, Ohio Proc. mech. Instit. 2 (1883), p. 82; vgl. auch *Konowaloff*, J. d. russ. phys.-chem. Ges. 18 (1) (1886), p. 395; *Stankewitsch*, Warschau Mem. Naturf. Ges. 1889—1890.