

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_0326

LOG Titel: 29. Berücksichtigung der Ausdehnung der Moleküle

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

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 Gefässen bewegen sich sehr viele Kugeln von der erwähnten Beschaffenheit unregelmässig nach allen Richtungen. Ihr mittleres Geschwindigkeitsquadrat sei c^2 ; p_d 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; *Gasttheorie* 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; *Gasttheorie* 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

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

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

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

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'* 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*, Götts. Nachr. 1905, Heft 3.

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