

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_0346

LOG Titel: 14. Potentielle Energie der Kohäsion in einem Medium

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

als nahezu eben gelten darf. Aus dem extremalen Charakter der potentiellen Energie entnahm sodann *Gauss* nach den Methoden der Variationsrechnung (ungefähr wie oben in Nr. 3 und 4 dargelegt ist) die Differentialgleichung für die freie Oberfläche, dann aber auch den Beweis für den *Laplace'schen* Satz vom konstanten Randwinkel.

14. Potentielle Energie der Kohäsion in einem Medium. Die von *Gauss* vorgenommene Transformation der Energie von Kohäsionskräften⁶⁹⁾ lässt sich gegenwärtig als eine zweimalige Anwendung des *Green'schen* Satzes darstellen.

Wir betrachten zunächst die Kohäsionsenergie innerhalb eines einzelnen homogenen Mediums *A*. Seine Dichte heisse ρ ; zwischen je zwei Volumenelementen dv, dv' von *A* an den Stellen x, y, z und x', y', z' im Abstände r wirke als Kohäsion eine Anziehungskraft $= \rho^2 dv dv' \varphi(r)$, wo $\varphi(r)$ in später noch genau festzusetzender Weise mit zunehmendem r rapide nach Null sinken soll. Führt man

$$\int_r^\infty \varphi(r) dr = \psi(r), \quad \int_r^\infty r^2 \psi(r) dr = \chi(r)$$

ein, so lässt sich die gesamte potentielle Energie dieser Kohäsionskräfte für *A*:

$$(22) \quad -\frac{1}{2} \rho^2 \iint \psi(r) dv dv' \\ = -\frac{1}{2} \rho^2 \iint \left(\frac{\partial \chi}{\partial x'} \frac{\partial 1}{\partial x} + \frac{\partial \chi}{\partial y'} \frac{\partial 1}{\partial y} + \frac{\partial \chi}{\partial z'} \frac{\partial 1}{\partial z} \right) dv dv'$$

schreiben, wobei einerseits dv , andererseits dv' unabhängig von einander das ganze Volumen von *A* zu durchlaufen hat und der Faktor $\frac{1}{2}$ vorzusetzen ist, weil auf diese Weise jedes Paar von Elementen dv, dv' zweimal in Betracht kommt. Fassen wir zunächst die Integration nach dv' bei festgehaltenem dv ins Auge, so können wir den zweiten Ausdruck in (22) nach dem *Green'schen* Satze umformen, wobei wir die *Laplace'sche* Differentialgleichung für $1/r$ verwenden, aber infolge der Unstetigkeit von $1/r$ an der Stelle dv noch aus dem Integrationsraume für dv' eine kleine Kugel um dv auszuschneiden haben, deren Radius wir schliesslich nach Null konvergieren lassen. Bezeichnen wir mit df' (später auch mit df) ein Oberflächenelement von *A*, mit n' (und n) die äusseren Normalen dort, so transformiert sich nun-

69) Vereinfachte Darstellungen dieser Transformation gaben *Bertrand*, Journ. de math. (1) 13 (1848), p. 185; *Weinstein*, Ann. Phys. Chem. 27 (1886), p. 544. — *L. Boltzmann*, Ann. Phys. Chem. 141 (1870), p. 582 setzte Summationen über Moleküle an Stelle der Integrationen.

mehr (22) in:

$$- 2\pi\varrho^2\chi(0)\int dv - \frac{1}{2}\varrho^2\int dv\int\chi(r)\frac{\partial^1}{\partial n'}df'.$$

Im ersten Term hier ist $\int dv = V_A$ das gesamte Volumen von A . Im zweiten Term kehren wir die Integrationsfolgen um, führen

$$\int_r^\infty\chi(r)dr = \vartheta(r)$$

ein und beachten, dass r nur von den Differenzen $x - x'$, $y - y'$, $z - z'$ abhängt, ferner

$$\frac{\partial}{\partial n'}\left(\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)^2\right) = 0$$

ist. Wir können alsdann diesen zweiten Term

$$\frac{1}{2}\varrho^2\int df'\int\left(\frac{\partial\vartheta(r)}{\partial x}\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{\partial^1}{\partial x} + \frac{\partial\vartheta(r)}{\partial y}\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{\partial^1}{\partial y} + \frac{\partial\vartheta(r)}{\partial z}\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{\partial^1}{\partial z}\right)dv$$

schreiben und erhalten die Möglichkeit, ein zweites Mal bei der Integration nach dv die Formel für Produktintegration, den *Green'schen* Satz, in Anwendung zu bringen. Hier liegt die Unstetigkeit von $1/r$ jedesmal an einer Oberflächenstelle df' und ist deshalb aus dem Integrationsraume für dv nur der in den Bereich von A fallende Teil einer kleinen Kugel um diese Stelle auszuschneiden, d. i. hernach bei unendlich abnehmendem Radius der Kugel wesentlich eine Halbkugel, ausser an den Stellen, wo eine Schneide der Oberfläche von A vorhanden ist. Hiernach transformiert sich der letzte Ausdruck, indem noch $\int\frac{\partial r}{\partial n'}df$ über die Halbkugel ihre Projektion auf die Tangentialebene in df' darstellt, in

$$\frac{1}{2}\pi\varrho^2\vartheta(0)\int df' - \frac{1}{2}\varrho^2\int\int\frac{1}{r^2}\frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial n'}\vartheta(r)dfdf',$$

wo $\int df' = F$ den Flächeninhalt der Oberfläche von A bildet. Schreiben wir noch

$$(23) \quad K = 2\pi\varrho^2\chi(0), \quad H = \pi\varrho^2\vartheta(0),$$

so resultiert endlich der folgende Ausdruck für die Energie der Kohäsionskräfte innerhalb A :

$$(24) \quad E = -KV + \frac{1}{2}HF - \frac{1}{2}\varrho^2\int\int\frac{1}{r^2}\frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial n'}\vartheta(r)dfdf'.$$

Damit die Integrale für $\vartheta(r)$, $\chi(r)$, $\psi(r)$ einen Sinn haben, nehmen wir an, dass mit wachsendem r jedenfalls $r\chi(r)$, sodann $r^2\psi(r)$, $r^5\varphi(r)$

noch hinreichend stark nach Null konvergieren. Des weiteren nehmen wir an, dass für mikroskopisch messbare r schon $\varphi(r)$, $\psi(r)$, $\chi(r)$, $\vartheta(r)$ ausser Betracht fallen und erst bei weit stärkerer Annäherung des r an Null $\chi(r)$ und $\vartheta(r)$ endliche Grösse erlangen und dann bestimmten oberen Grenzen $\chi(0)$ und $\vartheta(0)$ zustreben; es ist hierfür notwendig und hinreichend, dass $r^3\psi(r)$ für $\lim r = 0$ nach Null konvergiert. Bezeichnet man als *Wirkungsradius* für die Kohäsionskräfte eine solche Grösse r_0 , wofür eben noch $\vartheta(r_0)$ gegen $\vartheta(0)$ zu vernachlässigen ist, so ersieht man aus

$$\vartheta(0) - \vartheta(r_0) = \int_0^{r_0} \chi(r) dr < \chi(0)r_0,$$

dass $\frac{\vartheta(0)}{\chi(0)}$ eine äusserst kleine Länge, allenfalls von der Ordnung von r_0 sein wird.

Um das Doppel-Flächenintegral in (24) abzuschätzen, führen wir dort durch $\frac{df'}{r^2} \frac{\partial r}{\partial n} = d\sigma'$ den körperlichen Winkel ein, unter dem das Element df' von der Stelle von df erscheint. Jenes Integral schreibt sich dann

$$(25) \quad -\frac{1}{2} \varrho^2 \int df \int \frac{\partial r}{\partial n} \vartheta(r) d\sigma'.$$

Nun ist nur für kleine r ($< r_0$) der Faktor $\vartheta(r)$ von merklicher Grösse, und für solche $r < r_0$ andererseits ist $\partial r / \partial n$ angenähert $= r/R$, unter R den Krümmungsradius desjenigen Normalschnittes für die Stelle df , der durch df' führt, verstanden. Sind also die Krümmungsradien der Oberfläche von A überall als gegen r_0 äusserst gross zu betrachten, so erscheint die Vernachlässigung des Integrals hier geboten und reduziert sich damit der Ausdruck (24) auf

$$(26) \quad E = -KV + \frac{1}{2}HF.$$

Ein Ausnahmefall wird statthaben, wenn die Oberfläche A eine Partie \mathfrak{S} von endlicher Ausdehnung aufweist, zu der eine andere Partie \mathfrak{S}' von ihr fortwährend in äusserst kleinen Abständen verläuft, wie z. B. wenn die Flüssigkeit sich in einer äusserst dünnen Schicht an einem festen Körper entlang zieht. Auch längs \mathfrak{S} und \mathfrak{S}' mögen die Krümmungsradien nicht unter eine gegen r_0 äusserst grosse Grenze sinken. Fasst man in dem Integral (25) ein Element df innerhalb \mathfrak{S} mit der ganzen Partie \mathfrak{S}' zusammen auf und fällt ein Lot von df auf \mathfrak{S}' , dessen Länge s sei, so kann in denselben Fehlergrenzen, wie sie vorhin galten, \mathfrak{S}' als eine unbegrenzt ausgedehnte Ebene senkrecht auf dieses Lot betrachtet und, indem man $\frac{\partial r}{\partial n} = \frac{s}{r} = \cos \gamma$ ein-

führt, aus konzentrischen Ringen um das Lot, die von df in körperlichen Winkeln $2\pi \sin \gamma d\gamma$ erscheinen, aufgebaut werden; dazu kann wegen der annähernden Parallelität von df zu \mathfrak{S} der Faktor $\partial r/\partial n$ in (25) durch $\partial r/\partial n'$ ersetzt werden, wodurch für den betreffenden Anteil aus (25) sich ergibt

$$-\frac{1}{2}\varrho^2 df \int_0^{\frac{\pi}{2}} 2\pi \sin \gamma \cos \gamma \vartheta(r) d\gamma = -\pi \varrho^2 df \int_s^{\infty} \frac{s^2}{r^3} \vartheta(r) dr.$$

Wird nun

$$\theta(r) = 2r^2 \int_r^{\infty} \frac{\vartheta(r)}{r^3} dr = \vartheta(r) + r^2 \int_r^{\infty} \frac{\chi(r)}{r^2} dr$$

eingeführt, wobei $\theta(0) = \vartheta(0)$ ersichtlich ist, und beachtet man, dass im Doppelintegral (25) sowohl eine Kombination \mathfrak{S} , \mathfrak{S}' wie \mathfrak{S}' , \mathfrak{S} auftritt, so kommt schliesslich wegen der Flüssigkeitsschicht zwischen \mathfrak{S} und \mathfrak{S}' zum Ausdruck (26) der Energie noch der Zusatzterm

$$(27) \quad -\pi \varrho^2 \int \theta(s) df,$$

über die ganze eine Seite \mathfrak{S} der Schicht erstreckt, hinzu.

Für das Anziehungsgesetz mit folgendem Ausdrucke des Potentials⁷⁰⁾

$$(28) \quad -\psi(r) = -k \frac{e^{-cr}}{r},$$

wobei k und c positive Konstanten sind, würde man erhalten:

$$\varphi(r) = k \frac{e^{-cr}}{r^2} (1 + cr),$$

$$\chi(r) = \frac{k}{c^2} e^{-cr} (1 + cr), \quad \vartheta(r) = \frac{2k}{c^3} e^{-cr} (1 + \frac{1}{2} cr), \quad \theta(r) = \frac{2k}{c^3} e^{-cr},$$

$$\chi(0) = \frac{k}{c^2}, \quad \vartheta(0) = \theta(0) = \frac{2k}{c^3}, \quad c = \frac{2\chi(0)}{\vartheta(0)} = \frac{K}{H}.$$

Wir berechnen noch das *Virial der Kohäsionskräfte*. (Unter dem Virial einer Kraft wird bekanntlich die halbe Arbeit der Kraft bei Verschiebung ihres Angriffspunktes nach dem Koordinatenanfang verstanden.) Für die zwei Kräfte, welche zwei Volumenelemente dv , dv' gegenseitig auf einander ausüben, ist die Summe der Viriale $\varrho^2 \varphi(r) r dv dv'$. Das gesamte Virial der Flüssigkeit auf sich selbst wird daher

$$\frac{1}{4} \varrho^2 \iint r \varphi(r) dv dv'$$

und würde aus dem Ausdrucke (22) für die Energie hervorgehen,

70) *Van der Waals*, Zeitschr. f. physik. Chem. 13 (1894), p. 657.

wenn man $\psi(r)$ dort durch $-\frac{1}{2}r\varphi(r)$ ersetzt. Dabei würde dann an Stelle von $\chi(r)$ die Funktion

$$-\frac{1}{2}\int_r^\infty r^3\varphi(r)dr = -\frac{1}{2}r^3\psi(r) - \frac{3}{2}\int_r^\infty r^2\psi(r)dr = -\frac{1}{2}r^3\psi(r) - \frac{3}{2}\chi(r),$$

weiter an Stelle von $\vartheta(r)$ die Funktion

$$-\frac{1}{2}\int_r^\infty r^3\psi(r)dr - \frac{3}{2}\int_r^\infty \chi(r)dr = -\frac{1}{2}r\chi(r) - 2\vartheta(r)$$

zu treten haben und also die Rolle der Konstanten $\chi(0)$, $\vartheta(0)$ von $-\frac{3}{2}\chi(0)$, $-2\vartheta(0)$ übernommen werden. Der Formel (26) entsprechend resultiert dann als Ausdruck jenes Gesamtvirials:

$$(29) \quad \frac{3}{2}KV - HF.$$

15. Potentielle Energie der Adhäsion zweier Medien. Grenz A an ein zweites Medium B , so mögen zwischen den Teilchen von A und denen von B Anziehungskräfte wirksam sein, die hinsichtlich ihrer Abnahme mit der Distanz analogen Charakter tragen wie die Kohäsionskräfte innerhalb A , und die man hier im Falle verschiedener Substanzen wohl auch als *Adhäsionskräfte* bezeichnet. Die den Funktionen $\varphi(r)$, $\psi(r)$, $\chi(r)$, $\vartheta(r)$, $\theta(r)$ oben entsprechenden Funktionen für das neue Anziehungsgesetz mögen in derselben Weise unter Anfügung der unteren Indizes AB bezeichnet werden, während die früheren Funktionen den Index A erhalten mögen. Die gesamte Energie der Adhäsion von B auf A berechnet sich der Formel (22) analog mit

$$(30) \quad -e_A e_B \int_B dv' \int_A \psi_{AB}(r) dv,$$

wo dv die Volumenelemente von A , dv' diejenigen von B zu durchlaufen hat. Ein Faktor $\frac{1}{2}$ ist jetzt nicht hinzuzusetzen, weil die Räume von A und B völlig getrennt sind. Der Ausdruck hier gestattet wieder die zwei entsprechenden Umformungen mittelst des *Green'schen* Satzes. Aber in der ersten Umformung, wobei etwa unter Festhaltung der einzelnen dv operiert werde, tritt kein Raumintegral besonders heraus, weil jetzt $1/r$ im Integrationsraume B keine Unstetigkeitsstelle hat, in der zweiten hernach kommt bei festgehaltenem Oberflächenelement df' von B eine Diskontinuität von $1/r$ im Integrationsraume A nur für solche Elemente df' in Betracht, die gerade der Trennungsfläche von A und B angehören, und hat alsdann für die um df' herum aus dem Integrationsraume A auszuschneidende kleine Halbkugel das Integral $\int \frac{\partial r}{\partial n'} df$ wegen der anders liegenden Normale n' entgegengesetzten