

## 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\_0348

**LOG Titel:** 16. Eingehen der Kohäsion in die Beziehung zwischen Dichte und Druck

**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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

würde im Hinblick auf (27) und auf die Relation  $\vartheta(0) = \theta(0)$  zum Ausdrucke (32) in der gesamten Energie noch ein Term hinzutreten:

$$- \int_{\mathfrak{S}} \left( H_{Ac} \left( 1 - \frac{\theta_{Ac}(s)}{\theta_{Ac}(0)} \right) - H_A \left( 1 - \frac{\theta_A(s)}{\theta_A(0)} \right) \right) df,$$

erstreckt über die Fläche  $\mathfrak{S}$ , wobei  $s$  die Dicke der Schicht am Elemente  $df$  von  $\mathfrak{S}$  bezeichnet. Bei geeignetem Kraftgesetz, z. B. dem in (28) angeführten, würde damit die Möglichkeit einer Verringerung der potentiellen Energie vermöge der Schicht vorliegen; also müsste dann wirklich eine solche Schicht (Benetzung der Wand) zu Stande kommen und dadurch am Rande der wahrnehmbaren Trennungsfläche der Randwinkel Null entstehen<sup>71)</sup>.

**16. Eingehen der Kohäsion in die Beziehung zwischen Dichte und Druck.** Das Auftreten des Terms  $-KV$  in der Energie einer Flüssigkeit  $A$  ist nach hydrodynamischen Prinzipien gleichbedeutend mit der Annahme, dass im Inneren von  $A$  neben dem sogenannten hydrostatischen Druck ein weiterer konstanter Druck  $K$  herrscht. Schreibt man  $K = a\varrho_A^2$ , so hängt  $a$  nur von dem Kraftgesetz  $\varphi(r)$ , nicht von der Dichte  $\varrho_A$  ab. Stellt man sich unter  $B$  den gesättigten Dampf der Flüssigkeit  $A$  vor, so hat daher eine Menge  $M$  der Substanz —, homogene kontinuierliche Massenverteilung bis zu den Grenzen und Unabhängigkeit des Kohäsionsgesetzes von der Temperatur angenommen (wegen allgemeinerer Vorstellungen siehe den Artikel V 10 von *Kamerlingh Onnes*) und vorausgesetzt auch, dass nicht etwa  $F/V$  gegen  $1/r_0$  in Betracht kommt —, in flüssiger Phase die Energie  $-K \frac{M}{\varrho_A} = -a\varrho_A M$ , in dampfförmiger die Energie  $-a\varrho_B^2 \frac{M}{\varrho_B} = -a\varrho_B M$  und wird deshalb  $a(\varrho_A - \varrho_B)$  als *die innere latente spezifische Verdampfungswärme* (siehe ebenfalls V 10) angesprochen<sup>72)</sup>. (Die additive Konstante in der Energie war derart fixiert, dass der Wert Null für die Energie als obere Grenze bei Auflösung des Mediums in lauter unendlich weit voneinander entfernte Volumenelemente entsteht.)

In denjenigen Erscheinungen, welche bei konstantem Volumen vorgehen, kommt die Grösse  $K$  gar nicht zur Geltung, während doch der erste Term  $-KV$  in der Energie den anderen  $\frac{1}{2}HF$  ausserordentlich überwiegt. Aufschluss über die Grösse von  $K$  kann des-

71) *Gauss*, Principia generalia, art. 32.

72) *Dupré*, Théorie mécanique de la chaleur, 1860, p. 152.

halb nur von Vorgängen erwartet werden, die mit Änderungen der Dichte verknüpft sind, und *van der Waals*<sup>73)</sup> hatte deshalb die Idee, zunächst theoretisch das Eingehen dieser Grösse in die Beziehung zwischen Druck und Dichte bei konstanter Temperatur zu untersuchen. Der Ableitung dieser Beziehung legte *van der Waals* den Virialsatz von *Clausius* zu Grunde<sup>74)</sup>. Der Satz kommt bei folgenden Anschauungen zustande: Die Materie ist nicht kontinuierlich verteilt, sondern besteht aus Molekülen; diese unterliegen neben den *Laplace*'schen Kohäsionskräften weiteren repulsiven Kräften (Zusammenstössen) und sind dadurch in nicht sichtbaren Bewegungen begriffen, und zwar dergestalt, dass man bei Vergleichung ihrer Bewegungszustände in irgend zwei Momenten  $t$  und  $t + \tau$  sich angenähert vorstellen kann, die Teilchen hätten nur unter einander Ort und Bewegung gewechselt. Jedenfalls soll, wenn man den Mittelwert von der kinetischen Energie der progressiven Bewegung der Moleküle über den Zeitraum  $t$  bis  $t + \tau$  bildet, gegen diesen Mittelwert der Differenzenquotient

$$\frac{1}{\tau} \left[ \frac{1}{4} \frac{d \Sigma m (x^2 + y^2 + z^2)}{dt} \right]_{t}^{t+\tau}$$

schon bei verhältnismässig kleinem  $\tau$  zu vernachlässigen sein; darin ist die Summe über alle Moleküle zu erstrecken und bedeuten  $m$  die Masse,  $x, y, z$  die Koordinaten des Schwerpunktes eines Moleküls. Eine partielle Integration transformiert nun diesen Mittelwert der Energie bei der angegebenen Vernachlässigung sofort in das mittlere Virial der in den Molekülen angreifenden Kräfte, über den Zeitraum  $t$  bis  $t + \tau$ . Nun ist nach den Prinzipien der Gastheorie jenes Mittel der Energie der progressiven Bewegung  $\frac{3}{2} \frac{R}{M} \rho V T$ , wo  $R$  die universelle Gaskonstante,  $M$  das Molekulargewicht,  $\rho V$  die Gesamtmasse,  $T$  die absolute Temperatur der Flüssigkeit vorstellt. Das Virial der Kohäsionskräfte berechnet sich unter der Voraussetzung, dass der Wirkungsradius noch sehr gross gegen die Grösse der Moleküle ist, wie bei kontinuierlich homogen verteilter Masse und ist daher nach (29) gleich  $\frac{3}{2} a \rho^2 V$  zu setzen. Das mittlere Virial des auf die Oberfläche wirkenden konstanten Druckes  $p$  findet sich durch Zerlegung des Volumens in die Elementarpyramiden mit dem Nullpunkte als Spitze und den Oberflächenelementen als Grundflächen unmittelbar  $= \frac{3}{2} p V$ . Das mittlere Virial der repulsiven Kräfte berechnet sich nach den Methoden der Gas-

73) *Van der Waals*, Die Continuität des gasf. u. flüss. Zustandes, Leipzig 1881.

74) Vgl. auch *Maxwell*, Sc. papers 2, p. 407, 418; *H. A. Lorentz*, Boltzmann-Festschrift (1904), p. 721 (abgedr. in Abh. üb. theor. Phys. 1 (1906), p. 192).

theorie und lässt sich schreiben als ein Bruchteil  $\frac{b\varrho}{1-b\varrho}$  der mittleren Energie der progressiven Bewegung, worin  $b$  annäherungsweise als konstant gilt und mit dem von den Räumen der Moleküle in einer Masseneinheit besetzten Raume in Verbindung gebracht wird (über die Abhängigkeit der Grösse  $b$  von Volumen und Temperatur siehe weiteres im Artikel *Kamerlingh Onnes* V 10). Damit resultiert endlich die *van der Waals'sche* Zustandsgleichung in der Form

$$(35) \quad p + a\varrho^2 = \frac{RT}{M} \frac{\varrho}{1-b\varrho}.$$

Aus beobachteten Daten berechnet sich auf Grund dieser Beziehung bei 0° und 1 Atm. Druck für Wasser  $K = 10500$  Atm., für Äther  $K = 1430$  Atm., während der Quotient  $H/K$ , der als Mass für den Wirkungsradius der Kohäsionskräfte dient, für Wasser  $15 \cdot 10^{-9}$  cm, für Äther  $29 \cdot 10^{-9}$  cm beträgt.

### 17. Theorien zur Vermeidung von Diskontinuitäten der Dichte.

Der *Laplace'schen* Kapillaritätstheorie liegt die Annahme durchweg homogener Flüssigkeiten zu Grunde. *Poisson*<sup>75)</sup> führte aus, dass an den Grenzflächen einer Flüssigkeit eine rapide Änderung der Dichte statt haben müsse, und trug diesem Umstande Rechnung, zugleich in der Absicht, die Schwierigkeiten zu beheben, welche in der Annahme von Druckdiskontinuitäten an Trennungsflächen liegen. In der *Poisson'schen* Theorie modifizieren sich nicht die Gleichungen für die Kapillaritätsphänomene, sondern nur die Bedeutung der zwei Konstanten  $K$  und  $H$  für das Gesetz der Kohäsionskräfte.

*Maxwell*<sup>76)</sup>, *Lord Rayleigh*<sup>77)</sup>, *van der Waals*<sup>78)</sup> verfolgten die Annahme einer stetigen Variation der Dichte an den Trennungsflächen in ihren weiteren Konsequenzen. Als einfachster Fall wird das Gleichgewicht einer Flüssigkeit  $A$  in Berührung mit ihrem gesättigten Dampfe  $B$  behandelt. Von der Schwere soll abgesehen werden. Der ganze Raum von Flüssigkeit und Dampf werde von Flächen, auf denen jedesmal die Dichtigkeit konstant ist, durchzogen; transversal zu diesen variiert der Wert der Dichtigkeit rapide innerhalb einer äusserst

75) *Poisson*, Nouvelle théorie de l'action capillaire. — Kritische Bemerkungen zur Theorie von *Poisson* lieferten *Minding*, *Dove's Repert. d. Phys.* Bd. 5; *J. Stahl*, *Ann. Phys. Chem.* 139 (1870), p. 239; *B. Weinstein*, *Ann. Phys. Chem.* 27 (1886), p. 544.

76) *Maxwell*, *Capillary action* (Sc. papers 2, p. 541).

77) *Lord Rayleigh*, *Phil. Mag.* 33 (1892), p. 209 (Sc. Papers 3, p. 513).

78) *van der Waals*, *Zeitschr. f. phys. Chemie* 13 (1894), p. 657; *H. Hulshof*, *Ann. Phys. Chem.* (4) 4 (1901), p. 165.