

## 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\_0349

**LOG Titel:** 17. Theorien zur Vermeidung Ton Diskontinuitäten der Dichte

**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)

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.

schmalen Schicht und kommt nach der einen wie nach der anderen Seite sehr bald bestimmten Grenzwerten  $\rho_A$  bzw.  $\rho_B$  nahe.

Für die vollständige Durchführung des durch hydrodynamische (oder thermodynamische) Prinzipien gelieferten Ansatzes hat sich ein spezielles Kraftgesetz der Kohäsion als hervorragend geeignet erwiesen<sup>79)</sup>, das nun hier sogleich zu Grunde gelegt werde, nämlich das in (28) angeführte, wobei die Potentialfunktion für zwei Masseneinheiten in einer Entfernung  $r$  durch

$$-k \frac{e^{-cr}}{r}$$

dargestellt wird und  $k$  wie  $c$  positive Konstanten sind. Das von der gesamten Masse der Substanz ( $A$  und  $B$ ) herrührende Potential auf eine Masseneinheit an einer Stelle  $x, y, z$  ist dann

$$\Psi(x, y, z) = -k \int \rho' \frac{e^{-cr}}{r} dv',$$

wo das Integral sich über alle Volumenelemente  $dv'$  der Substanz erstreckt und  $r$  die Entfernung des Aufpunktes  $x, y, z$  vom Elemente  $dv'$  bezeichnet. Diese Funktion  $\Psi(x, y, z)$  genügt nun im Raume der Substanz überall der Differentialgleichung

$$(36) \quad \Delta \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = c^2 \Psi + 4\pi k \rho,$$

und auf Grund dieser Beziehung kann das vorliegende Kraftfeld anstatt als von Fernkräften herstammend auch als ein ursprünglich gegebener Spannungszustand in der Substanz folgendermassen beschrieben werden<sup>80)</sup>. Es werde

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z}\right)^2 = \Phi^2,$$

$$\frac{1}{8\pi k} (c^2 \Psi^2 - \Phi^2) = \Sigma_1, \quad \frac{1}{8\pi k} (c^2 \Psi^2 + \Phi^2) = \Sigma_2$$

gesetzt; die Substanz erscheint von den gerichteten „Kraftlinien“, die senkrecht zu den Flächen  $\Psi = \text{const.}$  von grösseren zu kleineren Werten von  $\Psi$  führen, durchzogen; an jeder Stelle herrscht in Richtung der dort durchlaufenden Kraftlinie und in der entgegengesetzten Richtung eine Zugspannung  $\Sigma_1$ , in allen Richtungen senkrecht dazu eine Zugspannung  $\Sigma_2$ , dergestalt, dass für jeden abgeschlossenen Teil I der Substanz sich die Komponenten und Drehmomente der von

79) *van der Waals*, l. c. p. 706.

80) *G. Bakker*, *Zeitschr. f. phys. Chemie* 48 (1904), p. 17.

dem übrigen Teil II auf I ausgeübten Kohäsionen genau wie aus der Verteilung dieser Spannungen auf der Oberfläche von I berechnen.

In einer sehr geringen Entfernung von der Übergangsschicht ist bereits nahezu  $\Psi$  konstant,  $\Phi$  Null, und  $\Sigma_1 = \Sigma_2$  erklären die frühere Kohäsion  $K$ , in der Übergangsschicht resultieren aus der Differenz  $\Sigma_2 - \Sigma_1$  die Erscheinungen der Oberflächenspannung.

Nach hydrodynamischen Prinzipien ist für das Gleichgewicht des Systems Flüssigkeit und Dampf bei gleicher Temperatur erforderlich, dass das vollständige Differential

$$(37) \quad d\Psi = - \frac{d\Pi}{\rho}$$

und darin  $\Pi$  eine nur von Dichte und Temperatur der Stelle abhängige Funktion ist, die als *thermischer Druck*<sup>81)</sup> angesprochen wird. Schreiben wir  $\frac{2\pi k}{c^2} = a$ , so ist nach (36) in einiger Entfernung von der Übergangsschicht, wo die Flüssigkeit homogen erscheint,  $\Psi = -2a\rho_A$ , und wo der Dampf homogen erscheint,  $\Psi = -2a\rho_B$ . Wir setzen allgemein  $\Pi = p + a\rho^2$  und nennen  $p$  den *hydrostatischen Druck*; nach beiden Seiten von der Schicht fort wird dann  $p$  sich einer und derselben Konstante  $p_0$  nähern, dem äusseren Drucke, Sättigungsdrucke des Dampfes. Die Gleichung (36) schreibt sich noch im Hinblick auf (37):

$$(38) \quad \Delta\Psi = -c^2 \int_{p_0, \rho_A}^{p, \rho} \frac{dp}{\rho}.$$

Nunmehr wird angenommen, dass die Abhängigkeit des  $p$  von  $\rho$  und der Temperatur auch in der Übergangsschicht durch eben dieselbe *van der Waals'sche* Formel (35) wie in den homogenen Phasen dargestellt wird, was freilich mehr an die Macht dieser Formel glauben heisst, als es in ihrer Ableitung eine Stütze fände. Die dadurch gegebene Kurve für  $p$  als Funktion des wachsenden Arguments  $1/\rho$  (siehe Artikel *Kamerlingh Onnes* V 10) verläuft in dem Intervalle  $1/\rho_A$  bis  $1/\rho_B$  zwischen den zwei Punkten  $p_0, 1/\rho_A$  und  $p_0, 1/\rho_B$  ab-, auf- und wieder absteigend, zuerst unterhalb der Geraden  $p = p_0$  bis zu einem gewissen Treffpunkte mit ihr, hernach oberhalb derselben, und auf ihrem ersten unterhalb  $p = p_0$  liegenden Stücke muss es offenbar einen bestimmten Punkt  $p_1, 1/\rho_1$  geben, für den das bis dahin auf der Kurve genommene Integral

81) Diese Bezeichnung gebraucht *van der Waals*; für denselben Begriff sagt *H. A. Lorentz* (Z. f. physik. Chem. 7): kinetischer Druck.

$$-\int_{p_0, \varrho_A}^{p_1, \varrho_1} \frac{dp}{\varrho} = 0$$

ist (Fig. 22). Für diese Stelle der Kurve ist dann nach (38):  $\Delta \Psi = 0$ .

Die der Wellenlinie ( $\varrho_A > \varrho > \varrho_B$ ) entsprechenden Kombinationen  $p, 1/\varrho$  sind für homogene Phasen instabil, in der Übergangsschicht findet *van der Waals* sie nun stabil. Wird (37) auf einem Wege aus dem homogenen Inneren der Flüssigkeit nach dem homogenen Inneren des Dampfes integriert, so entsteht

$$\int_{p_0, \varrho_A}^{p_0, \varrho_B} \frac{dp}{\varrho} = 0$$

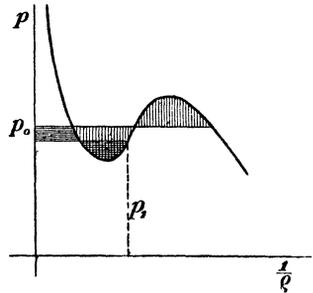


Fig. 22.

über jene Wellenlinie, genau die Formel, welche *Clausius* und *Maxwell* zur Bestimmung des Druckes  $p_0$  des gesättigten Dampfes vermöge der Isotherme durch Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf labile Zustände aufgestellt haben.

Es mögen nun die Flächen konstanter Dichte speziell als eine Schar paralleler Ebenen  $z = \text{const.}$  angenommen werden. Die Differentialgleichung (37) schreibt sich dann

$$\frac{d^2 \Psi}{dz^2} = c^2 \Psi + 4\pi k \varrho = c^2 \Psi - 4\pi k \frac{d\Pi}{dz}$$

und liefert integriert

$$\left(\frac{d\Psi}{dz}\right)^2 = c^2 \Psi^2 - 8\pi k (p + a\varrho^2 - p_0).$$

Für  $\varrho = \varrho_1, p = p_1$  geht  $\frac{d^2 \Psi}{dz^2}$  abnehmend durch Null hindurch, erlangt also  $\frac{d\Psi}{dz} = \Phi(z)$  seinen grössten Wert  $\Phi_1 = \sqrt{8\pi k(p_0 - p_1)}$ ; hierhin werde  $z = 0$  gelegt. An Stelle der früheren Oberflächenspannung tritt jetzt

$$\frac{1}{2} \bar{H} = \int (\Sigma_2 - \Sigma_1) dz = \frac{1}{4\pi k} \int (\Phi(z))^2 dz,$$

auf der  $z$ -Axe aus der homogenen Flüssigkeit nach dem homogenen Dampfe genommen.

Die Kurve für  $\Phi(z)$  als Funktion von  $z$  verläuft beiderseits von  $z = 0$  sehr bald asymptotisch an die  $z$ -Axe. Wird sie durch das ober-

halb der  $z$ -Axe liegende Stück einer sie im Scheitel berührenden Parabel  $\Phi_1 - \Phi = \Phi_1 \left(\frac{z}{z_0}\right)^2$  und die links und rechts daran ansetzenden Stücke  $z \leq -z_0$  und  $z_0 \leq z$  der  $z$ -Axe bei gleichem Flächeninhalt über der  $z$ -Axe angenähert ersetzt, so folgt

$$\frac{1}{2} \bar{H} = \frac{8}{5} \frac{\sqrt{2\pi k(p_0 - p_1)}}{c^2},$$

während zugleich  $2z_0 = \frac{15}{16} \frac{\frac{1}{2} \bar{H}}{p_0 - p_1}$  ungefähr als diejenige Dicke der Übergangsschicht aufzufassen wäre, innerhalb deren die inhomogenen Verhältnisse hervortreten.

In einer jüngsten Arbeit sucht *Bakker*<sup>82)</sup> durch seine Theorie die Beobachtungen von *Reinold* und *Rückert*<sup>83)</sup> zu erklären, welche fanden, dass Seifenlamellen an den dünnsten Stellen, die durch ein diskontinuierliches Auftreten von schwarzen Flecken gekennzeichnet sind, eine Dicke von rund  $10^{-6}$  cm haben und unmittelbar daneben plötzlich auf eine Dicke von rund  $5 \cdot 10^{-6}$  cm ansteigen.

*Bakker* berechnet daselbst die Konstante  $k$

$$\text{für Wasser } k = 7,53 \cdot 10^{23} \text{ bei } T = 325^\circ,$$

$$\text{für Äther } k = 1,54 \cdot 10^{23} \text{ bei } T = 125^\circ.$$

**18. Entropie und Massendichten einer Trennungsfläche.** Wenn zwei aneinander grenzende Flüssigkeiten  $A$  und  $B$  sich im Gleichgewicht, auch in thermischer und chemischer Hinsicht, befinden und sie auch schon in sehr geringer Entfernung von der Trennungsfläche homogen erscheinen, wird doch eine jede in der unmittelbaren Nachbarschaft der Grenze durch den Einfluss der anderen verändert sein. *Gibbs*<sup>84)</sup> hat einen Ansatz entwickelt, um diesen Einflüssen Rechnung zu tragen, ohne irgend eine Hypothese bezüglich molekularer Anziehungskräfte zu machen. Die inhomogene Übergangsschicht zwischen  $A$  und  $B$  ist erfahrungsgemäss von äusserst geringer Dicke. Man wähle irgend einen Punkt in dieser Schicht und lege eine Fläche durch ihn und alle anderen Punkte in der Schicht, welche hinsichtlich der unmittelbar angrenzenden Materie entsprechend liegen; diese Fläche heisse *Teilungsfläche*. Die Wahl der Fläche ist noch einigermaßen willkürlich; man wird annehmen können, dass man sie beliebig aus einer Schar sehr nahe gelegener Parallellflächen, welche die

82) *G. Bakker*, Zeitschr. f. phys. Chemie 51 (1905), p. 344.

83) Proc. Roy. Soc. 26 (1878), p. 334; Phil. Trans. 172 (1882), p. 447; Phil. Trans. 174 (1884), p. 645; Ann. Phys. Chem. 44 (1891), p. 778.

84) *Gibbs*, Equilibrium of heterogeneous substances, p. 380.