

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_0360

LOG Titel: 5. Molekulartheoretische Untersuchungen über die Zustandsgleichung

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

mentellen Bestimmung möglichst ausgleichenden (vergl. Fussn. 84) Einzelformeln niedergelegt. So findet man empirische Formeln für Ausdehnungskoeffizienten, latente Wärmen u.s.w. von verschiedenen Stoffen. Wenn man diesen Tatbestand, nötigenfalls durch Vermittelung thermodynamischer Formeln und mit Hülfe von weiterer Ausgleichung und Extrapolation ausserhalb des Gebietes der Beobachtung nach Analogie mit Beobachtungen von anderen Stoffen, vereint, so kann man zusammenfassende empirische Gleichungen verschiedener Art bekommen, die bei der Berechnung verschiedener thermodynamischer Grössen (vergl. Nr. 6) Anwendung finden. Man kann in dieser Weise fortschreitend zu der *empirischen* fundamentalen Zustandsgleichung für einen Stoff auf Grund des gesamten Versuchsmaterials über denselben aufsteigen. Eine derartige einheitliche und rationelle Zusammenfassung verschiedenartiger, denselben Stoff betreffender experimenteller Einzelergebnisse ist sowohl für die Vergleichung von Theorie und Beobachtung einerseits, als für die Vergleichung der verschiedenen Stoffe andererseits erwünscht. Sehr erleichtert wird sie, wenn man über geeignete, leicht zu handhabende, über ein grosses Gebiet für alle Stoffe anwendbare empirische thermische Zustandsgleichungen verfügt ⁶²⁾, die sich für die verschiedenen Stoffe nur durch individuelle Parameter unterscheiden. *Kamerlingh Onnes* hat versucht, solche für den fluiden Zustand normaler (Nr. 35b) einkomponentiger Stoffe aufzustellen (vergl. Nr. 36, für mehrkomponentige Nr. 66c). In verschiedenen Nrn. ist angedeutet, wie die Rechnungen mit einer den Beobachtungen entsprechenden Genauigkeit mit Hülfe von empirischen Zustandsgleichungen dieser besondern Form geführt werden können (Abschn. VI).

5. Molekulartheoretische Untersuchungen über die Zustandsgleichung. a) Als wichtigste Aufgabe der Untersuchung der Zustandsgleichung betrachten wir die Ableitung der fundamentalen Zustandsgleichung für verschiedene einkomponentige Stoffe aus Voraussetzungen über den atomistischen Mechanismus derselben, und die Verbesserung dieser Voraussetzungen auf Grund der Vergleichung von Rechnung und Beobachtung. Bei Voraussetzungen, die den auch auf anderen Gebieten gewonnenen Einsichten (vergl. Nr. 32) Rechnung tragen, ist es aber klar, dass die Rechnung gleich auf unüberwindliche Schwierigkeiten führt.

62) Diese dürften zugleich bei der kritischen Bearbeitung der sehr ungleichwertigen Messungen von Wert sein.

Man muss also die Voraussetzungen möglichst vereinfachen, und wird dann bei verschiedenen Rechnungen zu verschiedenen vereinfachenden Vorstellungen geführt, sodass z.B. jene, aus welchen man die thermische Zustandsgleichung für den fluiden Zustand eines Stoffes ableitet, sich gewöhnlich nicht mehr decken mit jenen, welche man für die Ableitung der kalorischen Grundgleichung desselben braucht. Die kugelförmigen Moleküle, mit welchen bei der Ableitung der thermischen Zustandsgleichung im Allgemeinen operiert wird, sind schon, wenn es einen zweiatomigen Stoff gilt, ungeeignet für die Ableitung der kalorischen Grundgleichung und werden dann durch Rotationsellipsoide ersetzt. Derartige Unterschiede in den Vorstellungen, von denen man in zwei Teilen desselben Problems ausgeht, werden unzulässig, wenn es auf strenge Rechnung ankommt. Ebenso z.B. im Allgemeinen, wenn es sich um das Verknüpfen von aus den Voraussetzungen abzuleitenden Eigentümlichkeiten in der thermischen Zustandsgleichung mit solchen, welche die kalorische aufweist, handelt (Nr. 43). Dennoch werden die gedachten Unterschiede ganz am Platz bleiben, wenn die weitere Vereinfachung der Vorstellung in dem einen Teil des Problems als ein Schritt in der Lösung dieses Teils betrachtet wird, bei welchem durch Mutmassung über das wahrscheinliche Resultat eine für die Bildung von Mittelwerten nötige aber unausführbare Berechnung in für den betrachteten Fall zulässiger Weise übersprungen wird. Beim oben angegebenen Teil des Problems, welches sich auf die Volumkorrektur in der thermischen Zustandsgleichung bezieht, dürfte dies bei der Ersetzung des Volumens des Ellipsoids durch jenes einer Kugel für nicht kompressible Moleküle bei geringen Dichten der Fall sein. Bei der Schwierigkeit der vielen Teilprobleme, welche die meisten Fragen mitbringen, macht sich das Bedürfnis an richtigen Griffen fast überall geltend und ist der relative Mangel an strengen Rechnungen auf dem Gebiet der molekulartheoretischen Erklärung leicht zu verstehen.

Von strengen molekulartheoretischen Rechnungen ist bis jetzt überhaupt nur dann die Rede gewesen, wenn es sich um Ableitung derjenigen Gleichungen handelt, in welche die thermische und kalorische Zustandsgleichung im Grenzfall geringer Dichten übergehen. Das Problem geht dann ein in die „Kinetik der wenig komprimierten Gase“, in welcher die Rechnungen nach den Grundsätzen der statistischen Mechanik (Nr. 46) geführt werden und gewiss noch wohl weiter geführt werden können (Nr. 52). Auch dann hat man aber bis jetzt vom Einfluss

der mit den molekularen und intramolekularen Bewegungen verknüpften Strahlungserscheinungen für die Ableitung der thermischen Zustandsgleichung abgesehen (vergl. aber Nr. 43d), für die kalorische Grundgleichung sind für dessen Berücksichtigung nur noch die ersten Ansätze gemacht (vergl. Nr. 57f).

Sehr weit in dem Ausdenken einer Vereinfachung des vorgelegten Problems ist *van der Waals* (Nr. 18a) gegangen, als er die Berechnung des Einflusses der molekularen Anziehung durch die Berechnung des Kohäsionsdrucks ersetzte. Durch diesen Rechnungssprung gelang es ihm aber unter Berücksichtigung des Molekularvolumens, die kritischen Erscheinungen abzuleiten und damit zugleich die „Kinetik der komprimierten Gase und der Flüssigkeiten“ zu schaffen. Wie im Anfang wird auch weiter der Weg in dieser Kinetik nur „gewissermassen durch Inspiration“⁶³⁾ zu finden sein. Denn auf diesem Gebiet scheint wohl nichts anderes möglich als durch Extrapolation oder durch Hypothesen, wie vorher genannt, die Lösung von den Teilproblemen, die hier zu vorläufig noch unausführbaren Rechnungen leiten, vorzugreifen. (Vergl. Nr. 18a und Abschn. II d). Es sind in dieser Richtung schon erfolgreiche Ansätze zu verzeichnen. Dieselben finden ihre Rechtfertigung dann vor der Hand zwar nur in der Übereinstimmung des Resultats der weiteren Rechnung mit der Beobachtung. Wir halten es aber für wahrscheinlich, dass es einmal gelingen wird, dieselben als Bild der dann erhaltenen Lösung eines jetzt jedesmal noch mit Hülfe einer Hypothese eliminirten Teilproblems erscheinen zu lassen. So dürften der schöne qualitative Anschluss der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w und R_w (Nr. 18a) in gewissen Zustandsgebieten, und die Erfolge, welche in Zustandsgebieten, wo dieselbe quantitativ abweicht, bei der Betrachtung von a_w , b_w , R_w als Funktion des Zustandes erhalten sind, daraus zu erklären sein, dass für jeden dieser Fälle die gewählte Darstellung mit dem, was eine strenge Anwendung der statistischen Mechanik für jenes Gebiet liefern würde, mehr oder weniger übereinstimmt. Abschn. II d sucht dies möglichst hervorzuheben.

b) Zu dem merkwürdigsten auf dem Gebiet der Forschung der Zustandsgleichung gehört gewiss wohl das Zutreffen des *van der*

63) *L. Boltzmann* [b] p. 154.

Waals'schen Gesetzes der korrespondirenden Zustände für den fluiden Zustand ⁶⁴⁾, weit über die Grenzen der Gültigkeit der Zustandsgleichung (Nr. 18), aus welcher es ursprünglich abgeleitet wurde, hinaus. Indem man das Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit heranzieht, lässt sich dieser Umstand erklären und kann man versuchen, Rückschlüsse auf gewisse Eigentümlichkeiten der stationären Prozesse, welche hier in Betracht kommen, zu machen (Nr. 31*b*, *c*). Wir haben jenes Gesetz in den Mittelpunkt unserer Betrachtungen gerückt (Abschn. II*b*, II*c*, VI). Von den Abweichungen haben wir diejenigen, die bei tiefen Temperaturen sich zeigen (Nr. 34*c*, 38*d*, 76*b*, 85*b*, 87*b*, 90*c*), besonders beachtet. Es scheinen die Zustandsgleichungen der nicht assoziierten Stoffe mit schrittweiser Deviation (Nr. 34, 38) auf weit abweichenden Verhältnisse für die Stoffe mit tiefen kritischen Temperaturen zu führen und dies weist wahrscheinlich auf eine Vereinfachung der Verhältnisse der Molekularwirkung bei denselben hin. Aus jenen Abweichungen wäre also der wichtige Schluss zu ziehen, dass die ersten weiteren Erfolge im Aufstellen einer quantitativ zutreffenden molekulartheoretischen Zustandsgleichung für den fluiden Zustand bei dem Studium der Stoffe mit tiefer kritischer Temperatur und besonders des extrem gestellten und dazu noch einatomigen Heliums zu erwarten sind (Nr. 21*c* und *d*). Dies wäre insbesondere auch der Fall, wenn die Vereinfachung in dem Aussterben von Schwingungen nach der Hypothese der elementaren Wirkungsquanten (Nr. 57*f*) bestehen würde.

c) Die einfacheren Vorstellungen, mit welchen man bei den Betrachtungen des fluiden Zustandes arbeitet, entfernen sich besonders von denjenigen, welche man über den Atommechanismus des festen Zustandes von anderer Seite bekommt (z.B. Nr. 74*c* und Fussn. 823). Speziell weist hier die wohl nicht zu umgehende Frage nach der Rolle freier und gebundener Elektronen, sowie die Berücksichtigung des Strahlungsgleichgewichts auf die Unmöglichkeit, weiterhin die Thermodynamik in der gewöhnlichen Weise abzugrenzen (Nr. 74). Wir werden, um die gewöhnliche Abgrenzung möglichst wenig zu überschreiten, dem angrenzenden Gebiet nur die Vorstellung der

64) Dieses Gesetz ist, wie in Abschn. II*c* auseinandergesetzt wird, ein Annäherungsgesetz. Die übrig bleibenden Abweichungen sind aber in vielen Fällen so gering dass das Auffinden der reduzierten (Nr. 26) Zustandsgleichung des einen Stoffes aus der eines andern als Korrekptionsproblem (Nr. 38*g*) erscheint,

Planck'schen Vibratoren entlehnen, welche die kalorische und die thermische Zustandsgleichung bei den festen Stoffen aufs Engste verknüpft.

Das Studium der Zustandsgleichung des fluiden Zustandes lässt sich aber, wie in Nr. 3b hervorgehoben, nicht mehr von dem des festen Zustandes trennen. Zunächst wird letzteres also zu einer schrittweisen Verfeinerung der einfachen Bilder des Flüssigkeitszustandes drängen in der Richtung, welche dieselben für die Erklärung des festen Zustandes besser geeignet macht und zur Wiederholung der bisher geführten Rechnungen mit Berücksichtigung dieser Verfeinerungen. Umgekehrt sind die aus dem Studium des fluiden Zustandes gewonnenen Vorstellungen bei der Betrachtung des festen einzuführen. Wir haben diesen beiden Richtungen Ausdruck verliehen, indem wir versucht haben, so viel wie es uns möglich war, die *Boltzmann*'schen Haftprozesse (Nr. 31b) in die Darstellung einzuführen (Nr. 31, 32, 48c, 49a, 73a), auf die in verschiedenen Fällen sehr verschiedene Ausbildung derselben gemäss den Prinzipien der statistischen Mechanik hinzuweisen (vergl. Nr. 47b) und einfachere Bilder als der jedesmaligen Verteilung angepasste Mittelwertsvorstellungen zu erklären (Nr. 47c, 48b, 49a)

Der feste Zustand bietet seinerseits wieder ein Mittel zu sehr vereinfachten Problemen vorzudringen. Denn bei weitgehender Annäherung an den absoluten Nullpunkt gehen verschiedene die Zustandsgleichungen des festen Zustandes betreffende Probleme in solche über (vergl. Nr. 21e), welche sich auf Schwingungen kleiner Amplitude oder vereinzelter Teilchen beziehen (vergl. Nr. 74e). Es scheint also das Studium dieser Probleme bei tiefen Temperaturen in erster Reihe geeignet, um zur richtigen Wahl der zur Erklärung des fluiden Zustandes einzuführenden Bilder beizutragen.

6. Andere als molekulartheoretische Untersuchungen über die Zustandsgleichung. a) Durch Anwendung der thermodynamischen Formeln auf die Zustandsgleichung ⁶⁵⁾ kann man über allerlei Eigenschaften und Prozesse, insbesondere über die heterogenen Gleichgewichte (vergl. Nr. 3c), in theoretisch strenger Weise Schlüsse ziehen, welche entweder für die Kenntnis dieser Eigenschaften oder Prozesse von Wich-

65) Über die zu verneinende Frage, ob die thermische Zustandsgleichung aus kalorischen Beziehungen oder energetisch abgeleitet werden kann, vergl. *J. D. van der Waals* [b] p. 51, [d] p. 3 und *Ph. Kohnstamm*, *J. chim. phys.* 3 (1905), p. 665.